

535.36

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит быстрое развитие спектроскопии комбинационного рассеяния света и значительное расширение области ее применений. Успехи в этой отрасли спектроскопии стали возможны прежде всего благодаря широкому внедрению в нее фотоэлектрической техники регистрации спектров. На этой основе разработано много новых приемов и методов исследования, с помощью которых решается задача точного измерения интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния, а также регистрации спектров в условиях большого фона. Другим существенным обстоятельством послужило применение в спектроскопии комбинационного рассеяния принципиально новых источников света — оптических квантовых генераторов. При больших мощностях возбуждающего излучения проявляются совершенно новые свойства комбинационного рассеяния света, благодаря чему исследования этого явления приобрели острый интерес.

В настоящем обзоре основное место занимают те новые направления в спектроскопии комбинационного рассеяния света, которые появились в последнее время и лишь слабо отражены в предшествующей обзорной литературе (см., например, ¹). При этом в разделе, посвященном обычному комбинационному рассеянию, мы ограничились описанием тех новых методов, которые дают принципиально новые возможности для получения и исследования спектров комбинационного рассеяния света. Новые данные о спектрах приводятся лишь в качестве иллюстрации. В разделе, посвященном быстро развивающейся области вынужденного комбинационного рассеяния света, мы приводим главным образом результаты экспериментальных работ, появившихся после опубликования нашего обзора ².

1. ОБЫЧНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

§ 1. Спектрофотометрические схемы регистрации спектров комбинационного рассеяния света

При измерении интенсивностей линий в спектрах комбинационного рассеяния света существенное значение имеет стабильность работы установки. Причиной нестабильности могут явиться изменения чувствительности фотоумножителя, напряжения его питания, коэффициента усиления регистрирующей схемы, интенсивности источника возбуждающего излучения и т. д. Для устранения подобных нестабильностей предложено несколько спектрофотометрических схем. Принцип их действия основан на том, что регистрируется не просто интенсивность спектральных линий, а отношение интенсивности линий комбинационного рассеяния

к интенсивности света источника сравнения, выбранного надлежащим образом (чаще всего — к интенсивности возбуждающей линии). Подобные системы можно подразделить на два различных класса:

1. Системы электрического деления сигналов, полученных от рассеивающего образца — измеряемый сигнал — и непосредственно от источника возбуждения спектра — сигнал сравнения.

2. Системы оптического деления.

Для выяснения достоинств и недостатков каждого класса систем рассмотрим кратко их работу.

а) Системы электрического деления. Существуют две системы, основанные на принципе электрического деления. В первой разделение сигналов происходит по частоте³, во второй — по фазе⁴. Свет от рассеивающего образца — измеряемый сигнал — модулируется прерывателем, проходит через монохроматор и попадает на фотоумножитель. Свет от источника возбуждения спектра — сигнал сравнения — также модулируется, но либо с другой частотой (разделение по частоте), либо

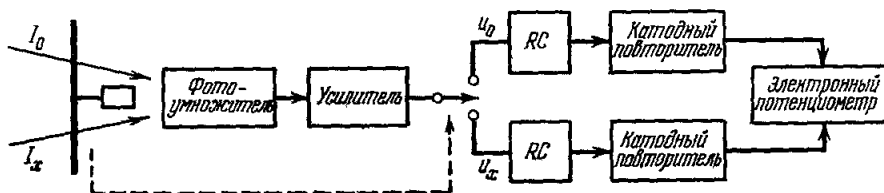


Рис. 1. Схема электрического деления с разделением сигналов по фазе.

в противофазе с измеряемым сигналом (разделение по фазе, рис. 1). Сигнал сравнения попадает на тот же фотоумножитель, но минуя монохроматор. Линия, используемая для возбуждения спектра рассеяния, выделяется фильтром, помещаемым в световой пучок сигнала сравнения. На нагрузке фотоумножителя возникает сигнал, представляющий сумму двух напряжений. Полученные сигналы усиливаются. Частотная характеристика усилителя в первом варианте схемы должна быть такой, чтобы обеспечивалось одинаковое усиление обоих сигналов. Далее следует устройство, которое разделяет сигналы. Таким устройством в случае разделения по частоте могут служить, например, два синхронных детектора, разделяющие сигналы, промодулированные разными частотами, в случае разделения по фазе — коммутатор, который половину периода пропускает сигнал в один канал, половину периода в другой. Работа синхронных детекторов и коммутатора управляется синхронизирующими электрическими сигналами, получаемыми со специальных датчиков. Для этого свет от лампочки накаливания модулируется тем же самым прерывателем, что и рабочие сигналы, и попадает на фотоэлемент (в первом случае используются два фотоэлемента, каждый для своей частоты). Сигнал с фотоэлемента усиливается и подается на синхронный детектор или коммутатор. Фаза синхронизации подбирается обычно перемещением по окружности модулятора фотоэлементов. Далее, после разделения, выпрямления и сглаживания в обеих схемах сигнал сравнения подается на реохорд, а измеряемый сигнал — на вход электронного потенциометра. Таким образом осуществляется деление сигналов. Перо самописца, связанное с движком реохорда, записывает отношение сигнала рабочего пучка к сигналу пучка сравнения. Так как величины сигналов пропорциональны интенсивности света, полученная запись дает отношение интенсивностей измеряемой линии и линии сравнения.

Качество стабилизации, даваемое подобными схемами, характеризуется следующими данными: при изменении сигнала с фотоумножителя более чем вдвое отношение напряжений измеряемого сигнала и сигнала сравнения сохраняется неизменным.

б) Система оптического деления^{5,6}. Блок-схема установки представлена на рис. 2. Свет, рассеянный исследуемым веществом, находящимся в кювете K , направляется с помощью конденсорной линзы L_1 на входную щель $Щ_1$ монохроматора M . Перед щелью помещается диск модулятора $П$. Свет пучка сравнения непосредственно от источника возбуждения спектра $И$ направляется через оптический клин на щель $Щ_3$. Линза L_2 работает аналогично конденсорной линзе, т. е. изображает источник $И$ на щель $Щ_3$. Этот пучок модулируется в противофазе с основным

пучком. Измеряемый пучок из выходной щели $Щ_2$ монохроматора попадает на фотоумножитель ФЭУ. Пучок сравнения, минуя монохроматор, направляется на тот же

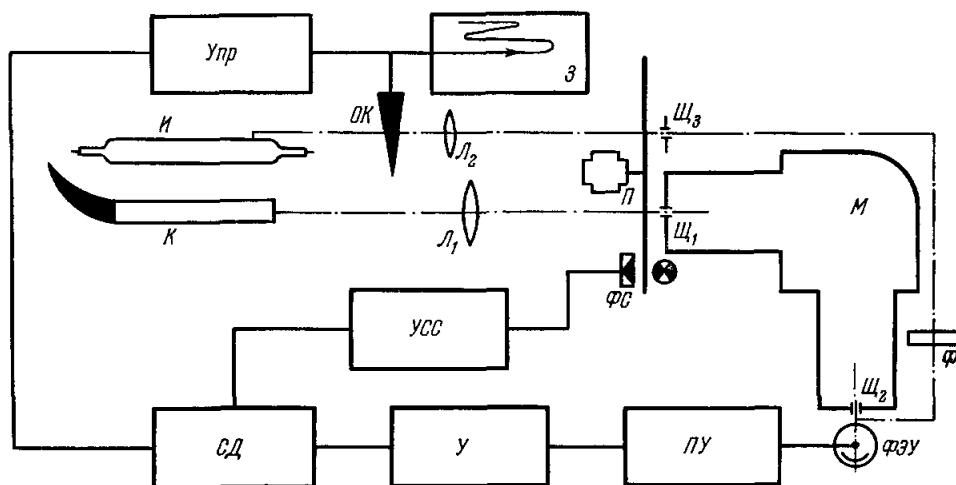


Рис. 2. Схема оптического деления.

фотоумножитель. Возбуждающая линия в этом пучке выделяется фильтром Φ . Полученный электрический сигнал усиливается предварительным усилителем $ПУ$ и основным селективным усилителем $У$, настроенным на частоту модуляции, и далее попадает на синхронный детектор $СД$. Опорный сигнал для детектора берется с фотосопротивления $ФС$, освещаемого небольшой лампочкой накаливания, и усиливается усилителем синхронизирующего сигнала $УСС$. Схема работает следующим образом. Если в основном пучке и пучке сравнения интенсивности света одинаковы, то электрический сигнал на нагрузке фотоумножителя не содержит переменной составляющей и, следовательно, не пропускается селективным усилителем на синхронный детектор. Допустим теперь, что один из сигналов изменился. Тогда на нагрузке ФЭУ появляется переменная составляющая, которая усиливается и после синхронного детектора в той или иной полярности поступает на блок управления реверсивным двигателем $Упр$. Реверсивный мотор начинает вращаться таким образом, что оптический клин $ОК$, связанный с ним, меняет интенсивность пучка сравнения до выравнивания ее с интенсивностью измеряемого пучка. Перо записывающего устройства $З$, связанное с оптическим клином, записывает в этом случае отношение интенсивности основного пучка к интенсивности пучка сравнения.

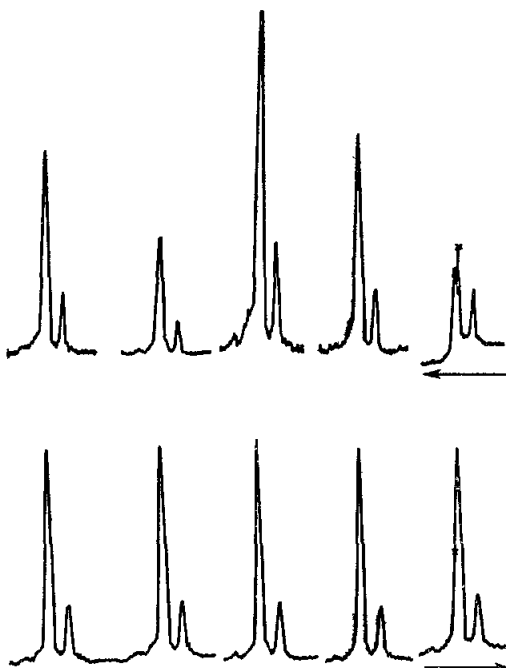


Рис. 3. Иллюстрация качества стабилизации, обеспечиваемого схемой оптического деления.

Качество стабилизации, даваемое этой схемой, иллюстрируется рис. 3. Верхний ряд записей получен с регистрацией по однолучевой системе с усилителем переменного тока. Нижний ряд снимков получен с регист-

рацией по двухлучевой системе при использовании описанной схемы. Как видно, изменение интенсивности источника возбуждения спектра в два раза, приводящее к изменению регистрируемого сигнала в однолучевой схеме в два раза, в двухлучевой схеме практически не влияет на регистрируемую интенсивность. В обеих рассмотренных системах сигналы принимаются одним и тем же фотоумножителем, для обоих сигналов используется один и тот же усилительный тракт. Поскольку регистрируется отношение двух сигналов, автоматически исключаются нестабильности как приемника, так и усилительной схемы, а также и нестабильности горения источника возбуждения спектра.

Рассмотрим шумовые характеристики этих систем. Как известно, шумы ФЭУ складываются из шумов темного тока и шумов фототока, причем средний квадрат шума пропорционален общему току. В обычных условиях фототок от интенсивных линий комбинационного рассеяния света в несколько раз ($\sim$ до 100 раз) превышает темновой ток и фототок светового фона (в случае хорошо очищенного образца). При использовании хорошего, специально отобранного ФЭУ фототок светового фона также превышает темновой ток. Таким образом, основную роль играют шумы фототока, которые мы в дальнейшем будем называть световыми шумами. При этом средний квадрат световых шумов фотоумножителя пропорционален фототоку. Фототок же пропорционален величине светового потока, падающего на фотокатод. Сравнение по этому параметру схемы оптического деления с обычной однолучевой системой с модуляцией сигнала и с усилением на переменном токе показывает, что средний квадрат световых шумов ФЭУ в схеме оптического деления в два раза больше, ибо на фотокатод попадают два световых потока (измеряемый и сравнения), которые равны по величине. В схеме электрического деления с разделением по частоте величина светового потока в канале сравнения должна быть равна величине самого большого регистрируемого светового потока, т. е. величине светового потока, дающего сигнал на всю шкалу. Только в этом случае можно движком реохорда уравнивать электрические сигналы основного пучка и пучка сравнения. При регистрации малых сигналов это обстоятельство весьма неблагоприятно, так как сигнал сравнения может в несколько раз (n раз) превосходить измеряемый сигнал. Средний квадрат световых шумов будет в этом случае в $n + 1$ раз больше, чем в случае однолучевой системы с модуляцией и с усилителем переменного тока, и, следовательно, в $(n + 1)/2$ раз больше, чем в случае системы с оптическим делением.

В схеме электрического деления с разделением сигналов по фазе величина светового потока в канале сравнения также должна быть равна величине самого большого регистрируемого светового потока. Но в этом случае коммутатор, позволяющий разделить сигналы — измеряемый и сравнения, — делает полностью независимыми шумы, связанные с этими сигналами. Таким образом, средний квадрат световых шумов ФЭУ для измеряемого сигнала такой же, как в случае однолучевой системы с модуляцией и с усилителем переменного тока. Шумы, связанные с сигналом сравнения, могут быть сделаны сколь угодно малыми соответствующим подбором величины сигнала сравнения. Следовательно, с точки зрения шумовых характеристик следует отдать предпочтение в первую очередь схеме электрического деления с разделением сигналов по фазе, а затем — схеме оптического деления. В настоящее время на основе схемы электрического деления с разделением сигналов по фазе создается промышленный спектрофотометр. Разработка ведется совместно Ленинградским объединением оптико-механических предприятий и Комиссией по спектроскопии АН СССР ⁷.

Следует отметить преимущество схемы оптического деления с точки зрения конструкции усилителя регистрирующего устройства. В схеме электрического деления через усилитель проходит электрический сигнал, пропорциональный регистрируемому световому потоку. Поэтому усилитель должен обладать достаточной областью линейности, чтобы в нее укладывались самые большие получаемые сигналы. В схеме оптического деления этого не нужно, так как через усилитель проходит только разностный сигнал, от которого требуется лишь привести во вращение реверсивный двигатель.

В заключение рассмотрим схему автоматического регулирования напряжения на динодах фотоумножителя, применяемую для повышения стабильности работы фотоумножителя и усилительной схемы³. Как и в схемах, описанных выше, сигналы измерений и сравнения подаются на фотоумножитель, усиливаются и затем разделяются. Сигнал сравнения в данном случае используется для регулирования работы схемы управления питанием фотоумножителя.

Следует указать, что схема работает в большом диапазоне изменения чувствительности. Отношение измеряемого сигнала к сигналу сравнения поддерживается с точностью $3 \div 7\%$ при изменении чувствительности в 100 раз. Достоинство этой схемы состоит еще и в том, что она легко может быть использована одновременно с любой схемой, в которой выделяется сигнал сравнения, для дополнительной стабилизации условий работы.

Следует сделать замечание, касающееся области работы всех систем, рассмотренных выше. Стабилизация обеспечивается только в том случае, если вариации условий работы происходят с частотами, меньшими частоты модуляции.

Использование двух различных приемников для сигнала сравнения и измеряемого сигнала и двух усилительных каналов вряд ли целесообразно, хотя этот вариант довольно часто используется как в лабораторных установках⁸⁻¹⁰, так и в заводских приборах (например, в приборе «Кэри», приборе фирмы «Хильгер»¹¹). В этом варианте схемы могут не исключаться вариации чувствительности фотоумножителей вообще и при изменении напряжения питания, в частности, поскольку поведение чувствительности при различных воздействиях зачастую разное для разных ФЭУ.

§ 2. Фотоэлектрическая регистрация спектров комбинационного рассеяния в импульсном режиме

Метод импульсного возбуждения спектров комбинационного рассеяния, предложенный в работах¹²⁻¹⁴, в принципе имеет определенные преимущества перед другими методами. Однако осуществление его встречается с некоторыми трудностями, главная из которых — быстрое вырождение спектра паров ртути (расширение линий, относительное возрастание непрерывного фона) в лампе, используемой для возбуждения.

Сравнение работы регистрирующей системы в непрерывном и в импульсном режимах ясно показывает выгоды импульсной регистрации. Предположим, что работа ведется с использованием одного и того же свечения, питание осуществляется с одинаковой средней мощностью, используется один и тот же приемник, с тем же самым спектром темнового шума, а спектры регистрируются одинаковым методом при той же самой постоянной времени. Если обозначить через T период повторения разрядов, τ — время продолжения разряда, Φ_0 — световой поток, падаю-

щий на фотоумножитель в непрерывном режиме работы, и Φ — поток, падающий в продолжении разряда, средний за время τ , то будем иметь $\Phi = \Phi_0 T/\tau$. Следовательно, в импульсном режиме сигнал на выходе фотоумножителя, а значит, и на входе усилителя получается в T/τ раз большим, чем в случае непрерывного режима.

Уже само увеличение сигнала на входе усилителя дает некоторые выгоды. Во-первых, требуется усилитель с небольшим коэффициентом усиления, во-вторых, значительно снижается роль наводок. Это позволяет работать на частоте 50 гц, что в свою очередь сильно облегчает конструирование генератора, питающего источник возбуждающего света.

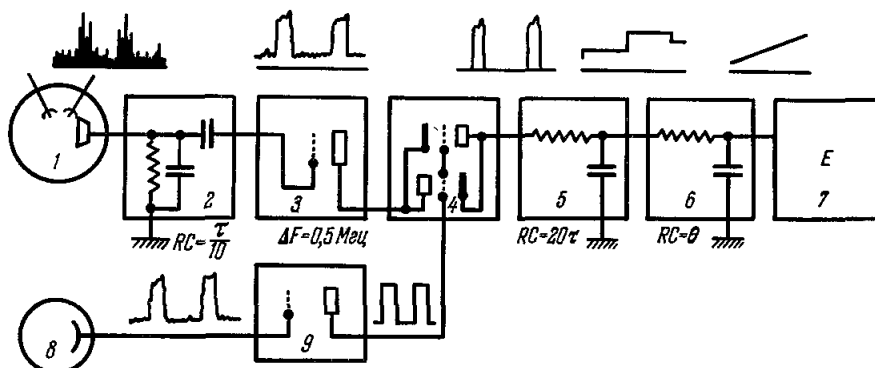


Рис. 4. Блок-схема регистрирующего устройства.

1 — Фотоумножитель; 2 — интегратор; 3 — усилитель; 4 — прерыватель, переключающий элемент; 5 — 2-й интегратор; 6 — интегратор регистратора; 7 — регистратор с пером; 8 — фотоэлемент, дающий сигнал синхронизации; 9 — формирующее устройство сигналов синхронизации.

Шумы на выходе фотоумножителя обусловлены двумя основными причинами: темновым током фотоумножителя (шумы темнового тока) и наличием фототока (световой шум). Поскольку существенно именно сравнение шумов в двух рассматриваемых случаях, можно положить, что плотность средней мощности темнового шума на выходе фотоумножителя σ^2 является величиной, специфической для используемого фотоумножителя в данных условиях (температура, напряжение питания и т. д.), которые мы предполагаем одними и теми же в обоих случаях. Так как сигнал на выходе ФЭУ возрастает в импульсном режиме в T/τ раз, относительная величина темнового шума уменьшается во столько же раз, т. е. отношение сигнал/темновой шум на выходе ФЭУ улучшается в T/τ раз. Это основное преимущество описываемого метода.

Питание источника возбуждающего излучения разными методами, но с постоянной средней мощностью не изменяет общего числа фотонов. Импульсное возбуждение спектра сводится к тому, что фотоны возбуждающего излучения испускаются лишь в интервалы времени τ . Шум, происходящий из-за фототока, зависит только от общего числа фотонов и не может быть изменен никакими способами.

Чтобы сохранить выигрыш в отношении сигнал/темновой шум, необходимо использовать рациональным образом построенную схему усилителя. Схема должна содержать элемент, открывающий усилитель при наличии сигнала на время τ и запирающий его на все остальное время. Схема с таким элементом позволит сохранить полученное на входе усилителя преимущество в отношении сигнал/темновой шум при использовании широкополосного усилителя, необходимого для регистрации импульсов. Блок-схема регистрирующего устройства такого типа представлена на рис. 4.

В качестве источника возбуждающего излучения использована ртутная лампа низкого давления, действующая на постоянном токе. Электроды образованы самой ртутью. Это существенно, так как металлические электроды быстро распыляются при импульсном разряде. Лампа не наполнялась инертным газом, так как в присутствии газа в разряде появляется большое число мешающих линий. Для зажигания лампы производился ее предварительный подогрев. Лампа зажигалась в непрерывном пониженном режиме. Импульсный режим налагался на этот непрерывный. Измерение отношения величины пиковой интенсивности в импульсном режиме к интенсивности света в нормальном непрерывном режиме дало величину 10^4 при питающем напряжении до 10 кВ при длительности вспышки около 40 мксек и меньшее дальнейшее возрастание этой величины при увеличении напряжения до 100 кВ , что связано, вероятно, с несовершенством техники получения разрядов при напряжении 100 кВ (потери энергии на разрядниках и т. д.).

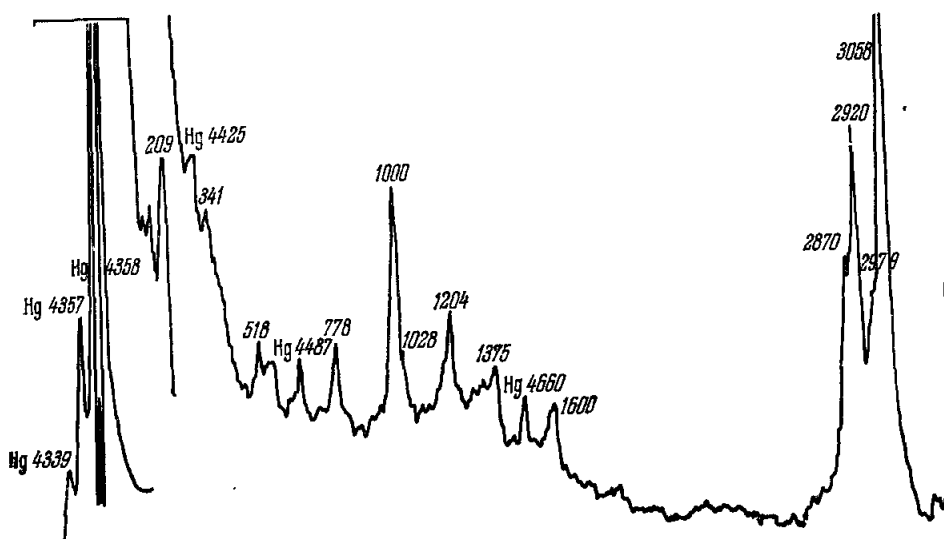


Рис. 5. Спектрограмма спектра комбинационного рассеяния толуола.

В спектре описанного источника при $7\text{--}10 \text{ кВ}$ присутствуют все линии дугового разряда ртути; кроме того, обнаруживаются линии искрового разряда, которые отсутствуют в снимках спектров в непрерывном режиме. В области, где обычно исследуется комбинационное рассеяние света ($4358\text{--}4916 \text{ \AA}$), обнаруживаются три линии: 4401 , 4556 , $4812 \text{ \AA}$, имеющие весьма малую интенсивность. В импульсном режиме в спектре наблюдается непрерывный фон, простирающийся от $2800 \text{ \AA}$ до видимой области. Однако интенсивность фона по отношению к интенсивности линий гораздо меньше, чем в случае ламп высокого давления, и он не мешает изучению линий комбинационного рассеяния. Значительно больше, чем в непрерывном режиме, самообращена резонансная линия $2537 \text{ \AA}$. Некоторые линии уширены, однако изучение линий 4358 и $4047 \text{ \AA}$ показало, что их уширение незначительно.

Спектр разряда при 100 кВ значительно отличается не только от спектра дуги, но и от спектра разряда при 10 кВ . Относительные интенсивности линий изменяются, ширины некоторых из них значительно увеличиваются. Эти изменения происходят в основном в ультрафиолетовой области. Происходит также заметное ослабление длин волн короче $2700 \text{ \AA}$.

Наиболее благоприятные условия для исследования комбинационного рассеяния в импульсном режиме осуществляются при $7\text{--}10 \text{ кВ}$. Тем не менее разряды при 100 кВ также могут быть использованы для возбуждения, так как во всей рабочей области спектра не заметно значительного непрерывного фона и синяя линия $4358 \text{ \AA}$ вполне приемлема как возбуждающая. Разряд при напряжении 100 кВ представляет интерес в том отношении, что при той же средней мощности можно использовать более короткие импульсы и тем самым еще больше увеличить отношение сигнал/темновой шум.

Описанный метод дает выигрыш, по оценкам авторов, в 500 раз при напряжении 10 кВ и длительности $\tau = 40$ мксек, т. е. все происходит так, как если бы шумы темнового тока уменьшились в 500 раз. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведен пример записи спектра толуола.

Наиболее перспективно использование приведенного метода в скоростной спектроскопии комбинационного рассеяния света¹⁵⁻¹⁷.

§ 3. Разностный метод регистрации спектров комбинационного рассеяния

Использование фотоэлектрической регистрации с усилителем на переменном токе, имеющем достаточно узкую полосу пропускания, открывает дополнительные возможности изучения спектров комбинационного рассеяния. Становится возможным применение разностного метода, т. е. метода, когда регистрируется лишь некоторая часть излучения, за вычетом другой определенной части¹⁸.

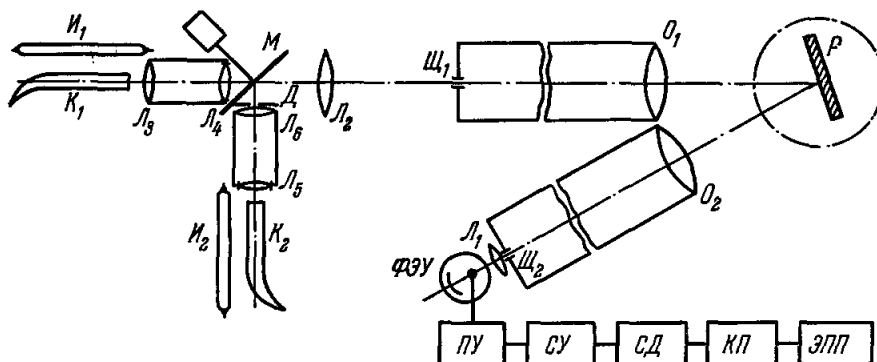


Рис. 6. Оптическая схема и блок-схема регистрирующей части разностного метода. P — дифракционная решетка; O_1 и O_2 — объективы спектрометра; $\mathcal{U}_1$ и $\mathcal{U}_2$ — щели; L_1 — линза; I_1 и I_2 — источники возбуждения спектра; K_1 и K_2 — кюветы с рассеивающими веществами; L_3 , L_4 и L_5 , L_6 — телескопические системы, дающие промежуточное изображение кювет; L_2 — конденсорная линза; D — диафрагма для регулирования интенсивности «вычитаемого» светового потока; M — модулятор, около которого установлены фотоспротивление и лампочка накаливания, используемые для получения сигнала синхронизации; ФЭУ — фотоумножитель; ПУ — предварительный усилитель; СУ — селективный усилитель; СД — синхронный детектор; КП — катодный повторитель; ЭПП — самописец.

Оптическая схема и блок-схема регистрирующей части подобной установки представлены на рис. 6. Здесь I_1 и I_2 — два источника возбуждающего света, K_1 и K_2 — две кюветы с рассеивающими веществами, которые дают два световых потока — исследуемый и «вычитаемый». Эти два потока направляются на входную щель $\mathcal{U}_1$ спектрометра с помощью модулятора M , который представляет собой вращающееся зеркало с вырезами. Исследуемый свет проходит через вырезы на щель, «вычитаемый» — отражаясь от зеркала. При вращении зеркала на входную щель поочередно попадают то исследуемый световой поток, то «вычитаемый». После спектрального прибора свет направляется на фотоумножитель с помощью линзы L_1 . Регистрирующая схема работает обычным образом. В случае равенства световых потоков исследуемого и «вычитаемого» сигналов результирующий фототок умножителя получается немодулированным и не пропускается селективным усилителем СУ, настроенным на частоту модуляции. Если же один из световых потоков преобладает, то результирующий фототок содержит переменную составляющую, которая усиливается и регистрируется на самописце ЭПП. Имеющаяся постоянная составляющая и в этом случае не проходит через фильтр селективного усилителя. Таким образом, записываемая спектрограмма представляет собой разность двух сигналов. Для регулировки величины «вычитаемого» светового потока используется диафрагма D , которая может представлять собой любой ослабитель света, не меняющий качество оптического изображения. Это может быть гребенка из клиньев или клин из нейтрального темного стекла и т. п. Для получения хорошего разностного спектра очень большое значение имеет тщательная юстировка осветительной системы. Даже небольшая разница в углах при освещении щели

разными источниками не позволяет получить разностные спектрограммы высокого качества. Поэтому в обоих каналах установлены строго одинаковые телескопические системы L_3, L_4 и L_5, L_6 , дающие промежуточное изображение кювет, которые при юстировке системы тщательно совмещаются.

Следует заметить, что разностные методы широко применяются в инфракрасной спектроскопии. Однако в комбинационном рассеянии они не нашли еще достаточно широкого применения.

Можно указать несколько возможных применений разностного метода. Первоначально подобный метод использовался в более простом виде¹⁹. Световой поток от одного сосуда модулировался диском, вырезанным из поляроида. Это давало модуляцию только поляризованного света. Поэтому регистрировалась лишь разность обычного спектра и деполяризованной компоненты, т. е. поляризованная компонента. Другие способы регистрации спектров комбинационного рассеяния света не дают возможности регистрировать указанную компоненту. Этот метод легко позволяет зарегистрировать и выделить поляризованные линии спектра. Пример полученных записей приведен на рис. 7, где даны спектры группы СН n -гексана. Его можно также использовать для измерения степени деполяризации²⁰.

Другое применение разностного метода основано на том, что он позволяет освободиться от мешающего фона в области, близкой к возбуждающей линии¹⁸. В этом случае из спектра комбинационного рассеяния одного вещества «вычитается» линия рэлеевского рассеяния вещества, близкого по своему строению к первому, но не имеющему линии в исследуемой области. Это существенно потому, что дает возможность добиться лучшей компенсации крыла линии рэлеевского рассеяния. Этот метод позволяет изучать линии малых частот, трудно доступные для изучения другими методами. Следует, правда, сделать одно замечание. В этом случае и исследуемый спектр, и «вычитаемый» представляют собой свет большой интенсивности. На фотоумножитель падает все время большой световой поток. Это вызывает заметное увеличение шумов ФЭУ, так как шумы, связанные со световым потоком, падающим на катод, растут пропорционально корню квадратному из светового потока. Тем не менее указанный метод может оказаться очень полезным. На рис. 8 приведен образец записей спектров.

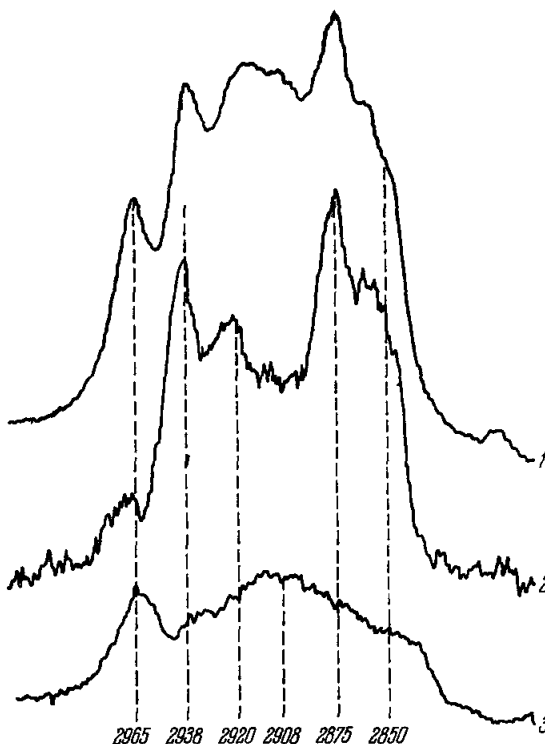


Рис. 7. Запись спектра линий группы СН n -гексана.

1 — Спектр, записанный обычным образом; 2 — разностный спектр — поляризованная компонента; 3 — деполяризованная компонента — «вычитаемое».

Можно указать еще два возможных применения разностного метода: 1) Исследование смесей, где интересные для анализа линии «забиваются» линиями другого компонента. При этом из спектра смеси можно «вычистить»

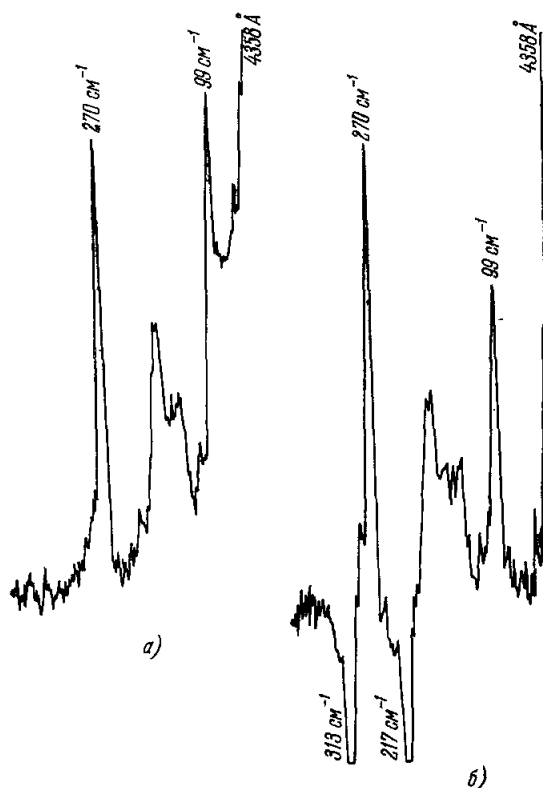


Рис. 8. Запись спектра диметилдибромгермана $(\text{CH}_3)_2\text{GeBr}_2$.

а) Обычный спектр; б) разностный спектр («вычитаемое» — спектр четыреххлористого углерода).

может оказаться полезной и при исследовании линий в спектрах комбинационного рассеяния света. Преимущество метода видно из рис. 9 и 10. На первом представлены контур линии дисперсионной формы и его первая, вторая и четвертая производные. Обращает на себя внимание тот факт, что четные производные напоминают собой исследуемую линию, но по ширине они значительно уже (ширина рассматривается только для положительной части). Второй рисунок — реальная спектрограмма полосы углекислого газа 4,25 и 4,28 μ . Этот пример взят из области инфракрасной спектроскопии. Значительное сужение наблюдаемых линий облегчает дальнейшую обработку спектра. Оценки показывают, что разрешающая сила также улучшается²⁵.

Полученные таким образом спектры используются для качественных и количественных анализов. Возможность проведения таких анализов по спектрам, продифференцированным четное число раз, очевидна. Максимум четной производной по частоте совпадает по положению с максимумом линии. Величина производной пропорциональна концентрации, если величина интенсивности пропорциональна концентрации, поскольку концентрация не зависит от частоты. Более того, для качественных анализов возможно использовать и нечетные производные, если положение

спектр мешающего компонента с соответствующим образом подобранной интенсивностью. 2) Изучение небольших изменений ширины и интенсивности линий, а также смещений линий при исследовании влияния растворителя, температуры и других эффектов. В этом случае, если добиться при одинаковых условиях полной компенсации спектров («разность» равна нулю), при изменении условий будут регистрироваться лишь изменения спектра. Примеры такого применения разностного метода в инфракрасной спектроскопии можно найти в работе²¹.

§ 4. Регистрация спектров, продифференцированных по частоте

В литературе имеется ряд работ²²⁻²⁴, проведенных довольно своеобразным методом. Указанные работы были выполнены в инфракрасной области спектра, однако примененная в них методика

максимума исследуемой линии определять по обращению в нуль первой или третьей производной²⁶.

Техника регистрации продифференцированных спектров, как показал дальнейший анализ, оказывается весьма несложной. Для получения второй производной

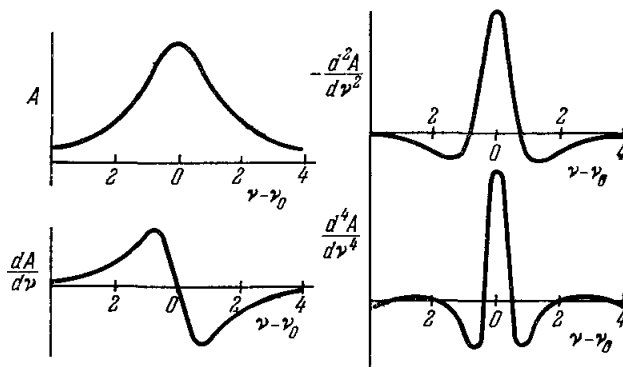


Рис. 9. Дисперсионная линия и первая, вторая и четвертая ее производные по частоте.

достаточно использовать две дифференцирующие *RC*-цепочки обычного типа. При этом следует иметь в виду, что использование дифференцирующих элементов сильно уменьшает величину сигнала. Поэтому требуются дополнительные каскады усиления. Использование сложных схем, дающих точное значение производной²³ в приборах, предназначенных для подобного типа измерений, едва ли оправдано, как это будет показано при дальнейшем анализе.

Рассмотрим теперь ряд осложняющих обстоятельств, которые сопутствуют регистрации производных спектров, ограничивая их широкое использование.

Как видно из рис. 9 и 10, при записи спектра второй или четвертой производной одиночной полосы появляются некоторые «сателлиты», расположенные с другой стороны от нулевой линии по отношению к центральному максимуму. Картина еще более усложняется, если рассматривать полосу, состоящую из нескольких линий. Наличие таких «сателлитов» может привести к появлению кажущейся структуры исследуемой полосы, к появлению ложных линий или, наоборот, к исчезновению некоторых реальных линий. Поэтому при анализе производных спектров при их предварительной расщипровке необходимо привлекать дополнительную информацию: использовать запись непосредственно спектра, использовать сопоставление спектра с известными спектрами подобных соединений, использовать, наконец, численные расчеты частот. При количественном анализе, когда известна частота линии, по которой будет проводиться анализ, эти трудности в значительной мере устраняются.

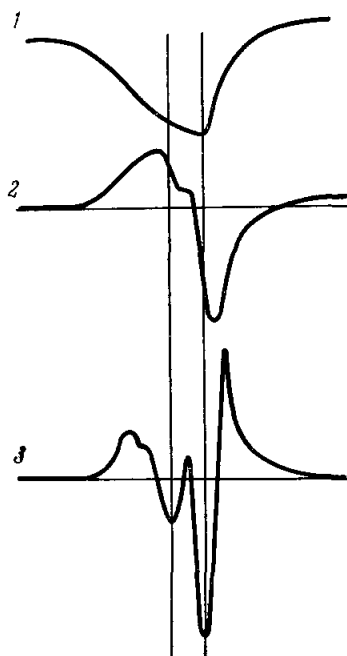


Рис. 10. Пример записи спектра (4,25 и 4,28 μ CO_2).

1 — Запись логарифма интенсивности; 2 — первая производная логарифма интенсивности; 3 — вторая производная логарифма интенсивности (со знаком минус).

Другое обстоятельство, носящее принципиальный характер в смысле ограничения возможностей рассматриваемого метода, заключается в учете влияния случайных ошибок, ибо очевидно, что дифференцирование приводит к резкому увеличению этих ошибок. Наглядно понять и рассмотреть это обстоятельство позволяет спектральный подход^{27, 28}. Иллюстрация влияния случайных ошибок приведена на рис. 11.

Рис. 11 показывает, что двукратное дифференцирование приводит, с одной стороны, к расширению спектра исследуемой линии, т. е. к сужению наблюдаемой линии, с другой стороны — к значительному возрастанию среднего квадрата случайной ошибки. Если дифференцирование выполняется точно во всем спектральном интервале и спектр исследуемой

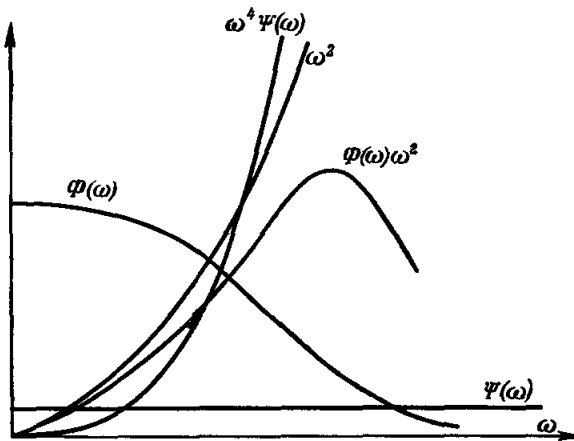


Рис. 11. Влияние случайной ошибки на спектр сигнала и спектр дважды продифференцированного сигнала.

$\Phi(\omega)$ — фурье-трансформация для исследуемой линии; $\Psi(\omega)$ — фурье-трансформация для среднего квадрата случайной ошибки; ω^2 — фурье-трансформация для операции дифференцирования дважды (со знаком минус); $\Phi(\omega)\omega^2$ — фурье-трансформация для дважды продифференцированной исследуемой линии; $\Psi(\omega)\omega^4$ — фурье-трансформация для среднего квадрата случайной ошибки после двукратного дифференцирования.

линии и случайных ошибок ничем не ограничен, то $\Psi(\omega)\omega^4$ возрастает до бесконечности. Чтобы избежать этого, необходимо ввести некоторое ограничение спектра Фурье. В реальных приборах это ограничение обуславливается инерционностью регистрирующей системы. Кроме того, ясно, что нет смысла стремиться выполнять дифференцирование точно в широком интервале спектра Фурье. Это обстоятельство позволяет ограничиться использованием простых дифференцирующих цепочек при изготовлении схем регистрации, о чем уже говорилось выше.

Из сказанного ясно, что для оценки выигрыша, даваемого дифференцированием, нужно сравнить ширины линий, полученных при работе без дифференцирования и с дифференцированием, а также сопоставить случайные ошибки измерения интенсивности линии и значения производной (имеются в виду интенсивности в максимуме и экстремальное значение четной производной). Подобное рассмотрение для случая двойного дифференцирования проведено в²⁹ при следующих упрощающих предположениях: 1) исследуемая линия имеет дисперсионную форму; 2) аппаратная функция имеет гауссову форму; 3) случайные ошибки не зависят от величины сигнала и имеют равномерный спектр; 4) применяется приближенное дифференцирование с резким ограничением со стороны высоких фурье-частот на частоте ω_0 . Рассчитаны наблюдаемые ширины линий без дифференцирования и с дифференцированием при одинаковой величине случайной ошибки. Уменьшение случайной ошибки в случае использования дифференцирования производилось раскрытием щелей; при этом полагалось, что среднеквадратичная случайная ошибка уменьшается при расширении щели как квадрат ширины. Раскрытие щелей, естественно, приводило к расширению наблюдаемого контура линии. Результаты расчетов представлены графически на рис. 12. Приведены зависимости

ширин наблюдаемых линий δ от граничной частоты ω_0 для значений S/γ , равных 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0, где S — ширина щели без дифференцирования, γ — ширина наблюдаемой линии. Результаты расчета показывают, что наименьшая ширина в случае двойного дифференцирования получается при $\omega_0 = 4/\gamma$, а без дифференцирования — при $\omega_0 \approx 10/\gamma$. В этом случае после дифференцирования и перехода к $\omega_0 = 4/\gamma$ получается выигрыш в наблюдаемой ширине в 1,25—1,5 раза и в то же время получается выигрыш для уровня случайной ошибки в $\sim 1,6$ раза из-за сужения полосы пропускания регистрирующего устройства. При работе с $\omega_0 = 4/\gamma$ выигрыш в ширине наблюдаемого контура может достигать двух раз.

По поводу приведенных оценок необходимо сделать следующие замечания. Первое: в случае регистрации спектров комбинационного рассеяния с помощью фотомножителя средняя спектральная плотность интенсивности флуктуаций, или случайная ошибка, зависит от величины светового сигнала. Это обстоятельство несколько снижает получаемый выигрыш. Второе: уменьшение случайной ошибки, обратно пропорциональное квадрату ширины щели, имеет место только при работе со щелями, спектральная ширина которых меньше ширины исследуемой линии, т. е. при работе с широкими линиями.

В заключение следует сказать, что применение указанной методики, по-видимому, наиболее интересно при исследовании полос, состоящих из нескольких широких сильно перекрывающихся линий. Такими объектами являются, например, полосы колебаний СН-групп в области около $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. В этом случае для уменьшения случайной ошибки можно значительно расширить щель, не боясь расширения отдельных линий. В то же время сужение линий в результате дифференцирования может помочь выявить некоторые дополнительные детали спектра.

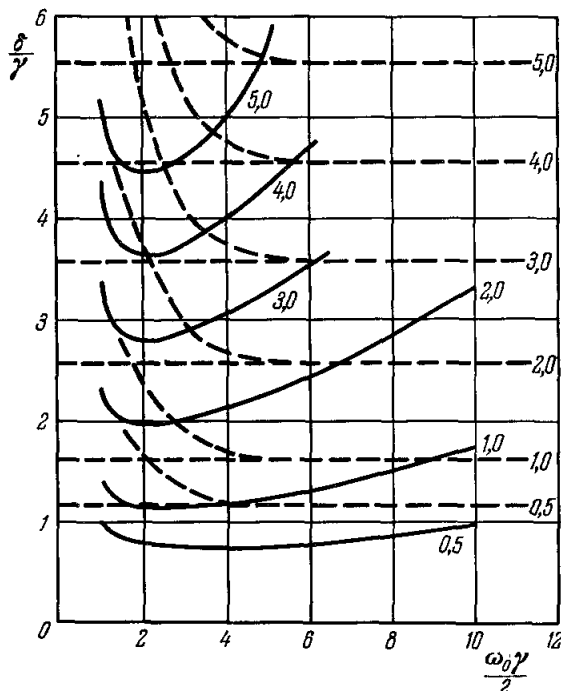


Рис. 12. Ширины наблюдаемых линий δ в зависимости от граничной частоты ω_0 для различных значений S/γ .

S — ширина щели при работе без дифференцирования; γ — ширина исследуемой линии. Сплошные кривые — случай двойного дифференцирования, пунктирные — без дифференцирования.

§ 5. Применение оптических квантовых генераторов в спектроскопии комбинационного рассеяния света

Появившиеся в последнее время новые источники монохроматического излучения — квантовые генераторы в оптическом диапазоне — представляют большой интерес с точки зрения использования их в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Вопрос о преимуществах опти-

ческих квантовых генераторов для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света начал обсуждаться в литературе сразу после их появления. Наличие узкой одиночной линии и большая мощность излучения приближают источники этого типа к идеальным источникам для возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Однако первые эксперименты по использованию оптических квантовых генераторов для возбуждения комбинационного рассеяния показали, что тут имеются свои специфические трудности.

В первых работах, посвященных применению оптических квантовых генераторов для возбуждения спектров комбинационного рассеяния, использовался рубиновый лазер³⁰⁻³².

На рис. 13 показана схема установки, предназначенной для получения спектров комбинационного рассеяния от жидких образцов. Импульсная спиральная лампа освещает рубин R , охлаждаемый азотом. Жидкий образец находится в цилиндрическом сосуде, покрытом слоем BaSO_4 . Излучение, возбужденное в рубине, пройдя

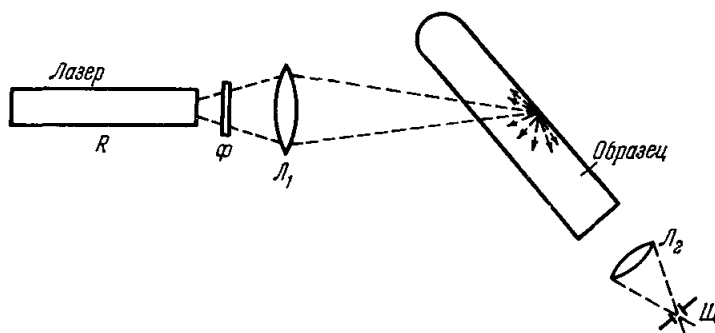


Рис. 13. Схема установки для получения спектров комбинационного рассеяния при помощи рубинового лазера.

фильтр Φ , собирается внутри кюветы при помощи линзы L_1 . Рассеянный свет при помощи линзы L_2 собирается на щели спектрографа. Регистрация спектров производилась фотографическим методом, причем для получения спектра требовалось от 16 до

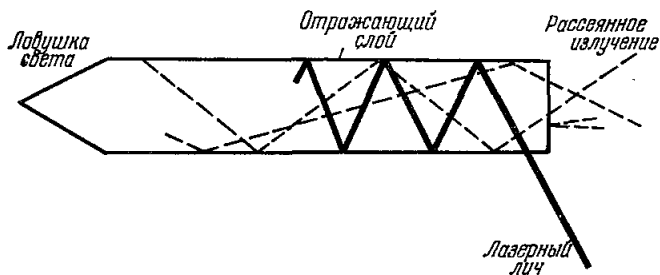


Рис. 14. Кювета для жидких образцов.

100 вспышек. Несколько измененная форма кюветы описана Стойчевым³³. В его работе используется полное внутреннее отражение света на стенках кюветы. Лазерный луч входит в кювету (рис. 14) через небольшое окно сбоку и отражается многократно от зеркальных стенок, пока не дойдет до световой ловушки на конце кюветы. Рассеянный свет испытывает полное внутреннее отражение на стенках кюветы и, выйдя через переднее окно кюветы, собирается на щели спектрографа.

С описанной аппаратурой удалось получить лишь довольно слабые спектры таких объектов, как CS_2 , бензол, CCl_4 . Выяснились также некоторые недостатки рубинового лазера как источника возбуждающего света. Оказалось, что с изменением температуры возбуждающая линия заметно смещается, поэтому, производя при фотографической регистрации спектра ряд вспышек, нужно следить за постоянством тем-

пературы рубинового лазера. Далее оказалось, что спектр рубинового лазера загрязнен посторонними линиями различного происхождения, интенсивность которых сравнима с интенсивностью линий комбинационного рассеяния. Для ослабления их необходимо отодвигать кювету с веществом от лазера; при этом интенсивность лазерного луча, обладающего высокой параллельностью, почти не изменяется, тогда как интенсивность посторонних линий ослабляется пропорционально квадрату расстояния.

Имеющийся небольшой материал по использованию лазеров на рубине для возбуждения комбинационного рассеяния показывает, что для жидких объектов, прозрачных в сине-зеленой области спектра, применение подобных лазеров неоправдано. Для таких объектов гораздо лучшие результаты можно получить с помощью ртутных ламп на основе обычной

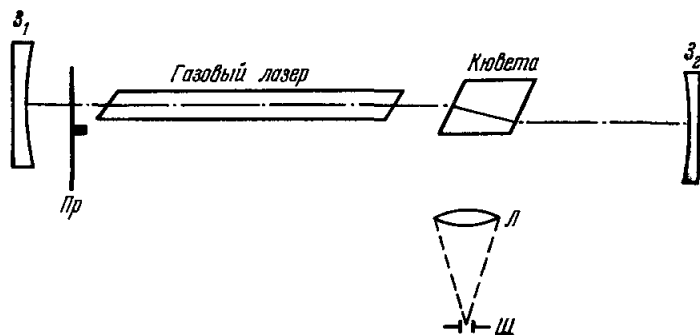


Рис. 15. Схема установки для получения спектров комбинационного рассеяния при помощи газового лазера.

(достаточно разработанной) методики. Положение меняется, если необходимо исследовать окрашенные объекты. Так, например, в нашей работе³³ были получены спектры комбинационного рассеяния порошков желтого и красного цвета, исследовать которые с другими источниками (например, с кадмиевой лампой) было невозможно. Заметим, что при исследовании порошков (и других сильно рассеивающих объектов) проблема рационального использования энергии лазерного луча значительно упрощается. В цитированной работе³³ кювета с порошком устанавливалась непосредственно перед щелью светосильного спектрографа. Отверстие спектрографа, даже при толщине кюветы с порошком всего 1 мм, было заполнено равномерно. Излучение лазера собиралось на кювете с порошком при помощи простой линзы.

Проблема использования лазеров в спектроскопии комбинационного рассеяния света получила дальнейшее развитие после усовершенствования газовых лазеров непрерывного действия. В 1964 г. появились работы^{34, 35}, в которых сообщается об успешной регистрации спектров комбинационного рассеяния CS_2 , C_6H_6 и CCl_4 фотоэлектрическим методом при использовании для возбуждения спектров газового лазера на $\text{He} - \text{Ne}$ (линия 6328 Å).

В работе³⁴ кювета с исследуемым веществом помещалась в полости резонатора (рис. 15). Газовый лазер работал на смеси He и Ne в отношении 5 : 1. Окна лазера и кюветы скошены под углом Брюстера, чтобы улучшить условия отражения при многократном прохождении луча через систему. Внешние зеркала Z_1 , Z_2 — диэлектрические с высоким коэффициентом отражения. На пути лазерного луча установлен механический прерыватель $Пр$ для получения модулированного сигнала. Рассеянный свет при помощи линзы $Л$ фокусировался на щель спектрометра. Мощности лазера (без кюветы) составляла 18 мвт. Сечение лазерного луча внутри кюветы имело диаметр 0,5 мм.

На рис. 16 приведен спектр CCl_4 , полученный с помощью этой аппаратуры. При съемке щель монохроматора составляла 12 см^{-1} . Скорость сканирования была

2 $\text{см}^{-1}/\text{сек}$, постоянная времени 3 сек. Заметим, что темновой ток фотоумножителя, охлаждаемого сухим льдом, составлял в условиях эксперимента $2 \cdot 10^{-11}$ а, тогда как сигнал для линии 459 см^{-1} CCl_4 составлял $1,5 \cdot 10^{-4}$ а.

В работе ³⁵ кювета устанавливалась вне полости резонатора. Такое расположение практически более удобно, хотя ведет к потере интенсивности примерно в 50 раз.

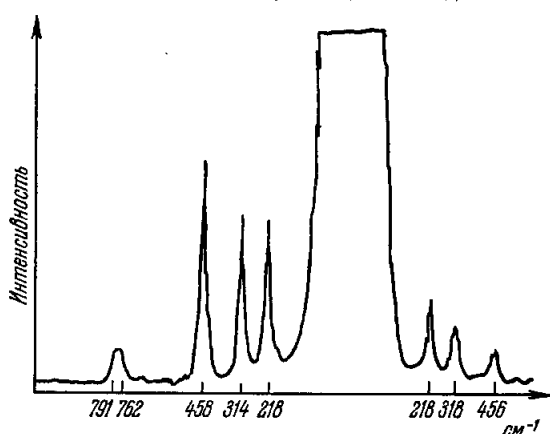


Рис. 16. Спектр CCl_4 , полученный при возбуждении излучением газового лазера (кювета в резонаторе).

газовых лазеров позволили получить спектры, приближающиеся по качеству к спектрам, получаемым с ртутной лампой. Если учесть, что излучение лазера по сравнению с ртутной лампой имеет те преимущества, что

При мощности лазера 40 мвт удалось получить удовлетворительные спектры CS_2 , CCl_4 и бензола, причем при достаточно медленной записи можно было разрешить изотопическую структуру линии 459 см^{-1} CCl_4 . На рис. 17 приведены спектры CCl_4 , полученные в этой работе. Регистрация спектров проводилась при помощи спектрометра с дифракционной решеткой, имевшей 600 штрихов на 1 мм. При фокусном расстоянии 1 м спектрометр имел относительное отверстие 1:8,6; фотоумножитель охлаждался газообразным азотом, пропускавшимся предварительно через жидкий азот.

Таким образом, уже первые опыты по возбуждению спектров комбинационного рассеяния света при помощи

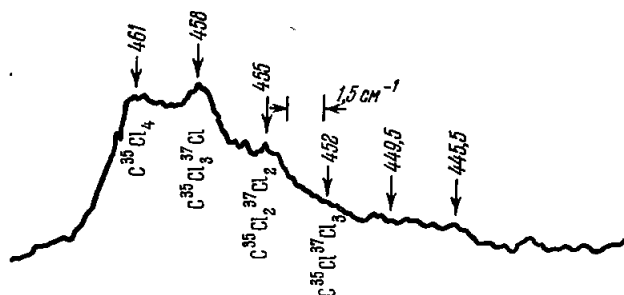


Рис. 17. Спектр CCl_4 , полученный при помощи газового лазера (кювета вне полости резонатора).

оно: 1) обладает очень малой шириной возбуждающей линии, 2) полностью поляризовано, 3) расположено в спектральной области, имеющей специфические преимущества для ряда веществ, становятся очевидными большие перспективы применения газовых лазеров в спектроскопии комбинационного рассеяния. Имеются указания ³⁵, что мощность газового лазера может быть доведена до 1 вт. Тогда у этого источника будет преимущество перед ртутной лампой и по мощности.

Специальный интерес представляет применение газовых лазеров для исследования угловой зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния (индикатрисы рассеяния). В подобных исследованиях, ввиду малости угла расходимости выходящего из лазера светового пучка, отпадает необходимость устанавливать специальные диафрагмы, уменьшающие апертуру возбуждающего излучения.

В работе ³⁶ сообщается об успешной попытке исследования индикатрисы рассеяния с использованием в качестве источника возбуждающего излучения газового лазера.

Схема установки приведена на рис. 18. Монохроматор был смонтирован на вращающейся раме с центром вращения, совпадающим с центром сферического сосуда с рассеивающим веществом. Измерения проводились в интервале углов рассеяния

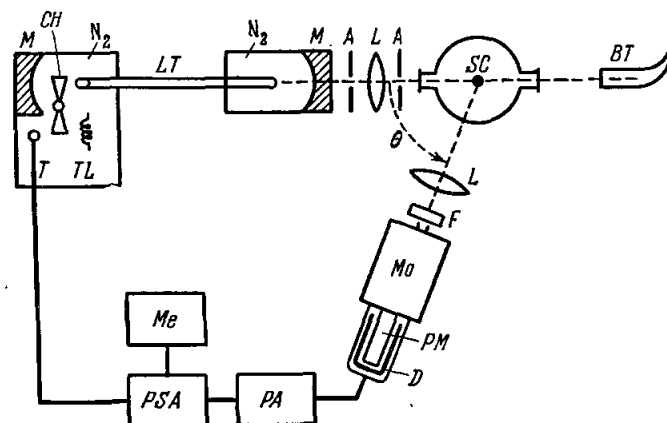


Рис. 18. Схема установки для исследования индикатрисы рассеяния.

LT — газовый лазер; M — зеркала; A — диафрагмы; L — линзы; SC — сосуд для рассеивающего вещества; BT — световая ловушка; CH — прерыватель; TL — лампочка накаливания; T — термозлемент; F — светофильтр; Mo — монохроматор; PM — фотоумножитель; D — охлаждающая смесь; PA — предварительный усилитель; PSA — фазовый синхронный усилитель; Me — измеритель.

от 20 до 160° при апертуре регистрируемого светового пучка около 5°. Регистрация спектра проводилась фотоэлектрическим методом. Были исследованы несколько линий бензола.

Результаты измерений индикатрисы для линии бензола 992 см^{-1} (сильно поляризованной) и линий 1586—1606 см^{-1} (деполяризованных) представлены на рис. 19. При направлении электрического вектора **E** возбуждающего светового пучка, перпендикулярном плоскости рассеяния, интенсивность не зависит от угла наблюдения θ . При расположении **E** в плоскости падающего и рассеянного лучей интенсивность для линии 992 см^{-1} пропорциональна $\cos^2 \theta$, а для линий 1586—1606 см^{-1} пропорциональна $1 + \frac{1}{6} \cos^2 \theta$,

в согласии с теорией. Интересно заметить, что на кривых угловой зависимости не проявляется асимметрия «вперед — назад», о которой сообщают авторы предыдущих исследований индикатрисы рассеяния ³⁷⁻³⁹.

В работе ³⁶ приводятся также данные для отношения сечений рассеяния рэлеевской линии в бензоле δ_0 и линий комбинационного рассеяния бензола δ_R (табл. I). Используя данные исследований сечения рэлеевского рассеяния в бензоле ⁴⁰, авторы этой работы вычислили абсолютное сечение рассеяния для исследованных ими комбинационных линий бензола (последний столбец табл. I). Ошибки измерений составляют около 20%.

Таблица I

$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	δ_0/δ_R	$\delta_R \cdot 10^{28}, \text{см}^2$
992	220	0,56
1586—1606	1980	0,062
3049—3062	250	0,50

Для исследований интенсивности линий в спектрах вынужденного комбинационного рассеяния представляют интерес данные о сечении рассеяния в обычном комбинационном рассеянии, полученные в работе ⁴¹.

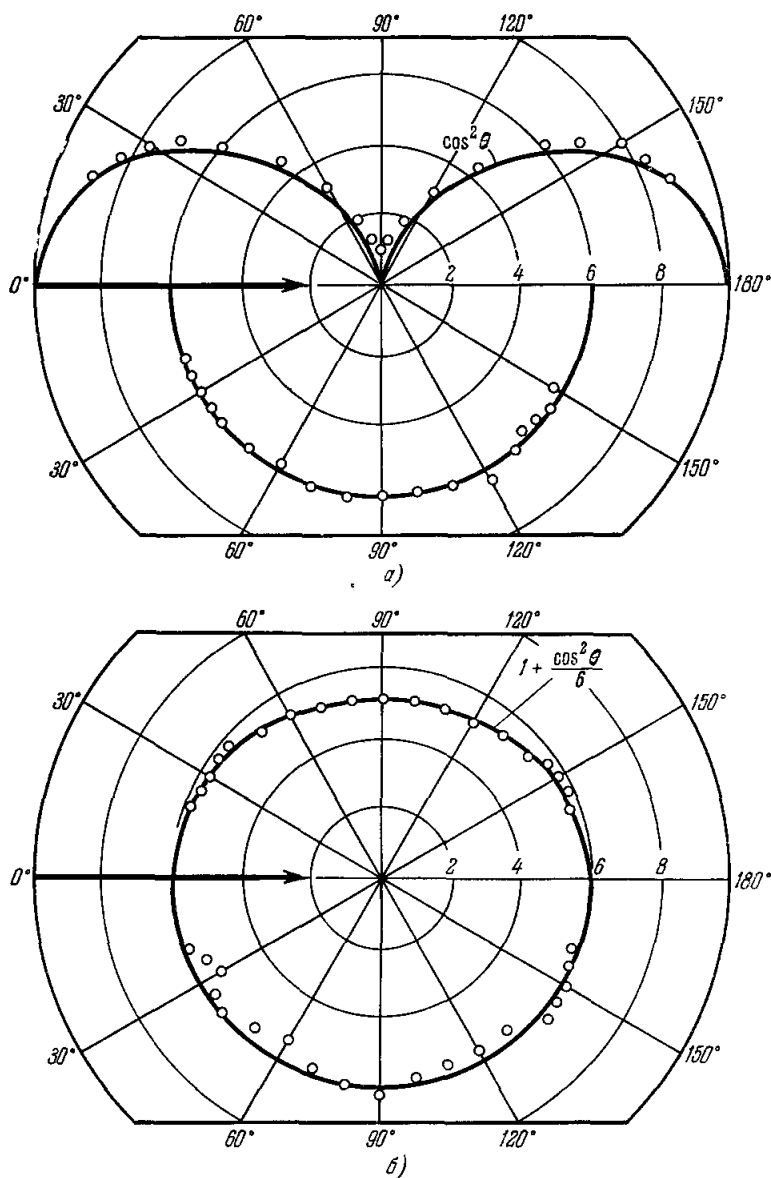


Рис. 19. Индикатриса интенсивности для линий бензола:
а) 992 см^{-1} (сильно поляризованной); б) $1586\text{--}1606\text{ см}^{-1}$ (деполяризованных).

В табл. II приведены полученные в этой работе данные для величины

$$K = \frac{d^3\sigma}{d\lambda d\Omega dV},$$

которая представляет собой дифференциальное сечение рассеяния, отнесенное к интервалу длин волн $d\lambda$, объему рассеивающего вещества dV и телесному углу $d\Omega$. Измерения проводились с рубиновым лазером в каче-

Таблица II

Вещество	$\Delta\nu$, см ⁻¹	K, см ⁻²	Вещество	$\Delta\nu$, см ⁻¹	K, см ⁻²
Нитробензол	1345	2,3	Бензол	1179	0,13
Бензол	991,6	3,9	Толуол	1002	1,1
			»	1212	0,24

стве источника возбуждающего излучения, но в условиях, когда возбуждалось лишь обычное комбинационное рассеяние; наблюдение рассеянного света проводилось в направлении, перпендикулярном лазерному лучу.

II. ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

§ 6. Методы возбуждения

Открытое более или менее случайно ⁴² явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) вызывает интерес все большего числа экспериментаторов и теоретиков. И если в 1962—1963 гг. работы по ВКР посвящались в основном качественному исследованию явления, то сейчас большое внимание начинает уделяться количественному изучению вынужденного комбинационного рассеяния.

Важно отметить, что для возбуждения спектров вынужденного комбинационного рассеяния основное значение имеет не энергия возбуждающего излучения, а его мощность. Требуемые мощности можно получить от ОКГ с «гигантским импульсом» (обычно такие генераторы называют ОКГ с импульсной или модулированной добротностью). Приблизительную картину работы ОКГ такого типа можно описать следующим образом.

Из общей теории квантовых генераторов известно, что интенсивность генерации определяется в основном тем, насколько удастся превысить заселенность верхнего уровня относительно минимальной заселенности, определяющей начало (порог) генерации. Порог генерации определяется потерями в резонаторе. Однако создать большое превышение заселенности над порогом в обычных условиях нельзя, поскольку как только заселенность верхнего уровня достигнет порогового значения, возникает генерация, которая резко уменьшает заселенность до значения ниже порога, и генерация прекращается. Если импульс накачки достаточно мощный и длинный, то возникает ряд относительно слабых импульсов излучения. Увеличение мощности накачки в основном приводит к увеличению их числа, поэтому увеличивается энергия генерации и мало увеличивается мощность излучения. Отсюда следует, что для увеличения заселенности верхнего уровня необходимо поднять порог генерации, т. е. увеличить потери в резонаторе. Но это не все. Чтобы мощность генерации была максимальной, требуется устройство, которое, как только заселенность достигнет максимума, выключает потери. Такие устройства в настоящее время осуществляются в основном тремя методами: электрооптическим, оптикомеханическим и оптическим.

В электрооптическом методе в систему вводится ячейка Керра, помещенная между скрещенными поляризаторами, которые играют роль затвора. При подаче на нее высокого напряжения ячейка поворачивает плоскость поляризации на нужный угол, и свет беспрепятственно проходит через поляризаторы. В такого рода устройствах требуется сложное высоковольтное оборудование. Кроме того, этот метод неудобен в ВКР, поскольку используемые в ячейке вещества дают, как правило, паразитные линии в спектре.

Примером оптикомеханического затвора может служить затвор с вращающимся зеркалом (призмой полного внутреннего отражения). Здесь нужны очень большие скорости вращения, однако этот метод более прост и удобен, чем предыдущий.

В последнее время все более широкое применение находят оптические затворы. Если на поглощающую среду падает излучение достаточно большой мощности, то все молекулы переходят в возбужденное состояние и вещество становится прозрачным. Оно остается прозрачным все время, пока молекулы находятся в возбужденном состоянии. В качестве таких затворов используются, например, криптоцианин, стекло КС-19. С ними достигнуты мощности порядка гигаватта.

Характер явления ВКР существенным образом зависит от положения активного вещества относительно резонатора². В последнее время были предприняты попытки создать резонатор для ВКР, не связанный с резонатором задающего генератора. Так, например, Такума и Иеннингс^{44, 45} исследовали ВКР в резонаторе, ось которого составляет некоторый угол с осью резонатора для рубина.

В качестве задающего генератора использовался ОКГ на рубине с импульсной модуляцией добротности, с выходной мощностью около 20 Мвт. Эффективное сечение

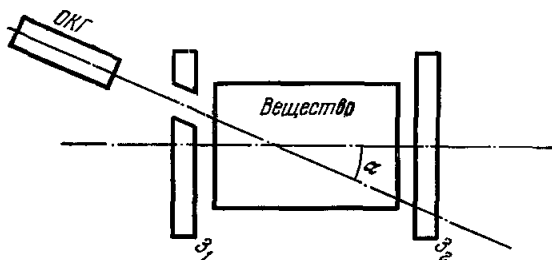


Рис. 20. Схема для исследования ВКР во внеосевом резонаторе (Z_1 и Z_2 — зеркала).

пучка возбуждающего излучения в кювете составляло около $0,5 \text{ см}^2$. Зеркала резонатора для ВКР (рис. 20) ставились на параллельность с точностью до $20''$. Зеркало Z_1 отражало 99% света как на частоте возбуждающего излучения, так и на частоте комбинационного рассеяния. Коэффициенты отражения зеркала Z_2 для возбуждающего и комбинационного излучений были соответственно 2 и 18%. Угол α между осью резонатора для ВКР и осью задающего генератора составлял около $2,5^\circ$. В этих условиях была получена генерация на первой

стоксовой частоте бензола. Как указывают авторы, малейшее нарушение параллельности зеркал Z_1 и Z_2 приводило к срыву генерации. Самостоятельный физический интерес представляет исчезновение генерации на комбинационной частоте, когда угол α лежит в плоскости поляризации задающего излучения.

Авторы работы⁴⁵ ограничились исследованием при небольшом угле между осями резонаторов. Деннис и Танненвальд⁴⁶ получили ВКР в существенно иных условиях — в резонаторе, ось которого перпендикулярна оси задающего генератора.

В этой работе использовался ОКГ с импульсной добротностью на рубине, который давал мощность порядка 5 Мвт при длительности импульса 30 нсек. Его излучение фокусировалось цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 10 см на кювету, четыре стенки которой были выполнены из оптических плоских стекол. Отказ от сферической линзы обусловлен тем, что в ее фокусе возникают очень большие плотности энергии, в результате чего нарушается оптическая однородность среды и, следовательно, уменьшается добротность резонатора. В резонаторе использовались два одинаковых плоских диэлектрических зеркала с коэффициентами пропускания и поглощения соответственно 0,3 и 0,6% на первой ($0,765 \text{ мк}$) и второй ($0,853 \text{ мк}$) стоксовых частотах нитробензола. Спектр регистрировался фотоэлектрически при помощи двойного монохроматора. Минимальная мощность задающего генератора, которая требовалась для возбуждения ВКР в «перпендикулярном» направлении, составляла приблизительно 2 Мвт. При использовании максимальной мощности задающего ОКГ ($\sim 5 \text{ Мвт}$) мощность излучения на первой стоксовой частоте была равна 150 и 10 мвт соответственно в направлении вперед и в перпендикулярном направлении.

Наряду с излучением на первой стоксовой частоте в перпендикулярном направлении наблюдалось излучение и на второй стоксовой гармонике ($0,853 \text{ мк}$). Интенсивность этого излучения составляла $\sim 1\%$ интенсивности излучения на первой стоксовой частоте в том же направлении.

Авторы считают, что за возникновение излучения на второй гармонике ответствен повторный процесс, т. е. она генерируется излучением на первой стоксовой частоте, возникающим в резонаторе.

Относительно простая геометрия эксперимента позволила авторам провести некоторые численные оценки усиления на первой стоксовой частоте. Считая, что при пороге потери за один проход должны компенсироваться усилением, они получили оценку снизу

$$\alpha = \frac{1-R}{l} = 0,02 \text{ см}^{-1};$$

здесь α — коэффициент усиления, R — коэффициент отражения ($R = 1 - 0,003 - 0,006 = 0,991$), l — длина светового пути в активной зоне (ширина пучка возбуждающего излучения), равная $\sim 0,5$ см. Деннис и Танненвальд справедливо считают, что полученное значение усиления действительно минимальное, ибо здесь не учитываются ни потери в среде (например, рассеяние), ни волокнистая структура пучка возбуждающего излучения, что заведомо уменьшает размеры активной зоны. Они считают, что полученное значение коэффициента усиления хорошо согласуется с теоретическими оценками коэффициента усиления в переднем направлении ($0,1-1 \text{ см}^{-1}$). Следует заметить, однако, что рассуждения, приведенные в ⁴⁶ о коэффициенте усиления, не очень обоснованы, ибо они полностью применимы и ко второй гармонике, давая при этом то же самое значение коэффициента усиления, что несколько сомнительно. Кроме того, усиление, как будет показано ниже, зависит как от мощности возбуждающего излучения, так и от интенсивности излучения на исследуемой частоте.

Описанный выше эксперимент представляет интерес и в другом отношении. Обычно считалось, что стоксовы компоненты ВКР могут излучаться только в продольном направлении с относительно малой расходимостью ($4-5^\circ$). Более того, Стойчев ⁴⁷ показал экспериментально, что за пределами этого угла интенсивность излучения на первой стоксовой частоте практически равна нулю. Поэтому генерация ВКР под углом 90° к основному лучу заставляет несколько иначе взглянуть на ВКР, хотя с точки зрения общей теории комбинационного рассеяния света в этом нет ничего экстраординарного.

С точки зрения применения нового источника возбуждающего излучения представляет интерес работа Ахманова и др. ⁴⁸. В качестве возбуждающей линии они использовали вторую гармонику лазера на стекле, активированном неодимом (длина волны $\sim 0,5 \text{ мк}$). В этой работе сопоставлены пороги ВКР ряда веществ при возбуждении излучением рубина и этой второй гармоники. Оказалось, что при возбуждении второй гармоникой пороги ниже, причем авторы отмечают, что снижение порогов, по-видимому, нельзя однозначно отнести за счет повышения интенсивности комбинационного рассеяния света, соответствующего множителю ν^4 .

§ 7. Исследования ВКР веществ в различных агрегатных состояниях

В первых работах ВКР наблюдалось в основном на органических жидкостях. Развитие техники эксперимента и большой интерес к явлению привели к тому, что, во-первых, значительно расширен круг жидкостей, активных в ВКР, и, во-вторых, получено вынужденное комбинационное рассеяние света на твердых веществах и на газах при различных давлениях и температурах.

Из работ, посвященных исследованию жидкостей, отметим две, в которых сообщается о ВКР стирола, ^{49, 50}. До этих работ считалось, что в ВКР активна лишь одна какая-либо колебательная частота молекулы и ее гармоники. В стироле наблюдалось ВКР на двух различных колеба-

тельных частотах. Более того, кроме основных частот $\nu_1 = 999 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 1626 \text{ см}^{-1}$, в спектре ВКР наблюдались комбинационные частоты $2\nu_1 - \nu_2$, $\nu_2 - \nu_1$, $3\nu_1 - \nu_2$.

Несколько более сложными в экспериментальном отношении объектами являются неорганические кристаллы. Как правило, интенсивность линии объектов такого рода в обычном комбинационном рассеянии ниже, чем у органических жидкостей, что требует повышения мощности задающего генератора.

Развитие техники квантовых генераторов и соответствующий подбор кристаллов позволили Экхарду, Бортфельду и Геллеру⁵¹ получить ВКР монокристаллов алмаза, кальцита и серы.

Колебания в кристаллах принято разделять на внешние и внутренние. Под внешними колебаниями понимаются колебания отдельных молекул или групп молекул, занимающих различные положения в решетке. Внутренние колебания характеризуют колебания внутри молекулы или группы молекул.

В качестве объекта с сильным внешним взаимодействием был выбран монокристалл алмаза, колебательная частота которого $1331,8 \text{ см}^{-1}$ соответствует трижды вырожденному колебанию двух кубических подрешеток друг относительно друга. В работе использовался кристалл алмаза типа IIА в форме диска с диаметром около 9 мм при толщине 2,95 мм, вырезанный перпендикулярно оси [111]. В спектре ВКР алмаза авторы наблюдали две стоксовы (1325 и 2661 см^{-1}) и одну антистоксову (1335 см^{-1}) частоты.

Монокристаллы кальцита и α -серы характеризуются сильными внутренними колебаниями. В частности, в спектре обычного комбинационного рассеяния кальцита имеется сильная и довольно узкая (ширина $5,5 \text{ см}^{-1}$) линия с частотой $1085,6 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к полносимметричному колебанию иона CO_3^{2-} . Орторомбический кристалл α -серы молекулярный, построенный из молекул S_8 . Он характеризуется двумя полносимметричными колебаниями молекулы, дающими в обычном комбинационном рассеянии две интенсивные линии с частотами 216 и 468 см^{-1} . В спектрах ВКР этих двух кристаллов наблюдались стоксовы линии 1075 и 2171 см^{-1} у кальцита, 216; 472 и 946 см^{-1} у серы и антистоксовы линии 1092 и 472 см^{-1} у CaCO_3 и S соответственно. (Авторы отмечают относительно невысокую точность измерений.) Работа проводилась по обычной схеме с веществом вне резонатора. Несколько позже ВКР кальцита было получено Чиао и Стойчевым⁵². Результаты, полученные этими авторами, будут рассмотрены отдельно.

Почти одновременно с работой по ВКР кристаллов появилось сообщение Минка, Терхуна и Радо⁵³ об исследовании спектров ВКР газов. Ими было получено ВКР водорода, дейтерия и метана.

Возбуждение спектров ВКР осуществлялось, как и выше, в схеме с веществом вне резонатора. Мощность возбуждающего излучения была порядка 5 Мвт при длительности импульса 30 нсек. Исследуемый газ помещался в специально сконструированную кювету длиной 15 см, способную выдержать давление до 100 атм при охлаждении до 77° К .

Авторы наблюдали вынужденное излучение на стоксовых и антистоксовых частотах в спектральной области $6000\text{—}30\,950 \text{ см}^{-1}$. В случае водорода были измерены относительные интенсивности различных гармоник. Результаты, полученные в этой работе, приведены в табл. III.

Несколько позже появилась работа Дюмартина, Оксенгорна и Водара⁵⁴, посвященная исследованию ВКР газов при высоких давлениях. Схема установки была такой же, как в⁵³. Авторы получили ВКР водорода и азота при давлениях 50—500 атм. По-видимому, за счет большей, чем в⁵³, мощности задающего генератора (10 Мвт) им удалось наблюдать в антистоксовой области водорода, сжатого до 100 атм, 6 гармоник. Таким образом, было получено индуцированное излучение с длиной волны около 2500 Å . В этой же работе была исследована зависимость интенсивности линий ВКР азота от давления. Эксперимент показал, что с увеличением давления интенсивность рассеяния растет. Интересный результат авторы получили, изучая ВКР водорода в смеси с аргоном, гелием и дейтерием.

Таблица III

Вещество и условия эксперимента	Наблюдаемая частота, см^{-1}	Интенсивность, %	Отнесение
Водород, H_2 : $\nu_1 = 4155,21 \text{ см}^{-1}$, $T = 300^\circ \text{ К}$, $P = 35 \text{ атм}$	≈ 6000 $10\,251 \pm 4$ (9755 Å) $14\,404,1 \pm 0,2$ (6943 Å) $18\,559,1 \pm 0,2$ (5388 Å) $22\,714,4 \pm 0,2$ (4402 Å) $26\,869 \pm 3$ (3721 Å) $\approx 30\,950$	0,3 25 100 2 2 0,2	$\nu_0 - 2\nu_1$ $\nu_0 - \nu_1$ ν_0 (лазер) $\nu_0 + \nu_1$ $\nu_0 + 2\nu_1$ $\nu_0 + 3\nu_1$ $\nu_0 + 4\nu_1$
Деутерий, D_2 : $\nu_1 = 2991 \text{ см}^{-1}$, а) 140° К , $70,0 \text{ атм}$, б) 155° К , $38,7 \text{ атм}$	а) $11\,415 \pm 3$ $14\,405,3 \pm 0,4$ б) $17\,218 \pm 1$ $17\,305 \pm 3$ а) $17\,396,4 \pm 0,3$ а) $20\,386,9 \pm 0,2$		$\nu_0 - \nu_1$ ν_0 (лазер) $\nu_0 + \nu_1$ $\nu_0 + 2\nu_1$
Метан, CH_4 : $\nu_1 = 2915 \text{ см}^{-1}$, $T = 500^\circ \text{ К}$, $P = 98,4 \text{ атм}$	$11\,488,9 \pm 0,5$ $11\,404,4 \pm 0,2$ $17\,319,5 \pm 0,4$ $20\,234,3 \pm 0,3$		$\nu_0 - \nu_1$ ν_0 (лазер) $\nu_0 + \nu_1$ $\nu_0 + 2\nu_1$

В этом случае при определенных соотношениях давления водорода и примесного газа в спектре наблюдался интенсивный континуум со слабыми линиями ВКР на нем. Коротковолновая граница континуума лежит в области 2300 Å (авторы считают, что она определяется прозрачностью окошек из корунда). Дальнейшее повышение давления водорода приводит к возникновению линий ВКР и исчезновению фона. Это явление авторы связывают с процессами, сходными с ионизацией.

Резюмируя сказанное выше, можно утверждать, что имеющийся в настоящее время уровень развития экспериментальной техники позволяет получить ВКР практически любого вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии.

§ 8. Пространственное распределение излучения ВКР

Наиболее непонятным эффектом, с которым столкнулись экспериментаторы при исследовании ВКР, был несколько необычный характер пространственного распределения излучения на антистоксовых частотах (см., например, ²). В то время как пространственное распределение излучения на первой стоксовой частоте имеет резкий максимум в направлении распространения возбуждающего излучения, направления максимальной интенсивности излучения на антистоксовых и стоксовых частотах порядка выше первого составляют с этим направлением некоторый угол, характерный для данного вещества и кратности гармоник. Впервые эту особенность ВКР более или менее удовлетворительно объяснил Таунс ⁵⁵. Разбор этой теории достаточно подробно дан в ², и поэтому мы приведем здесь лишь основные соотношения.

В⁵⁵ показано, что скорости обмена энергией между полями возбуждающего излучения и излучения на первой стоксовой и первой антистоксовой частотах описываются соответственно соотношениями

$$P_{-1} = \frac{1}{2R_0} \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)^2 \frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_r} \{ (E_0 E_{-1})^2 + (E_0 E_1) (E_0 E_{-1}) \times \\ \times \cos [(2k_0 - k_1 - k_{-1})r + \varphi_1 + \varphi_{-1}] \}, \quad (1a)$$

$$P_1 = \frac{1}{2R_0} \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)^2 \frac{\omega_0 + \omega_r}{\omega_r} \{ - (E_0 E_1)^2 - (E_0 E_1) (E_0 E_{-1}) \times \\ \times \cos [(2k_0 - k_1 - k_{-1})r + \varphi_1 + \varphi_{-1}] \}; \quad (1b)$$

здесь ω_0 — частота возбуждающего света, ω_r — частота колебания молекулы, R_0 — феноменологическая константа затухания, $d\alpha/dx$ — производная поляризуемости, E_0 , E_{-1} , E_1 — амплитуды полей на частотах возбуждающего ω_0 , первого стоксова $\omega_{-1} = \omega_0 - \omega_r$ и первого антистоксова $\omega_1 = \omega_0 + \omega_r$ излучений соответственно, k_0 , k_{-1} , k_1 — волновые векторы излучения на тех же частотах.

Таким образом, чтобы поле на частоте ω_1 (первая антистоксова компонента) усиливалось ($P_1 > 0$), нужно, чтобы $|E_{-1}| > |E_1|$; это, как правило, выполняется; кроме того, должны выполняться условия $2k_0 = k_1 + k_{-1}$ и $\cos(\varphi_1 + \varphi_{-1}) < 0$ (φ_1 и φ_{-1} — фазы полей на частотах ω_1 и ω_{-1}). В этом случае $P_1 > 0$, но тогда (1a), (1b) и соотношение $2k_0 = k_1 + k_{-1}$ определяют направления, в которых поле на частоте ω_1 будет усиливаться, а усиление на частоте ω_{-1} уменьшаться («поглощение» на частоте ω_{-1}).

Дальнейшее развитие теории⁵⁵ дает для вычисления углов более общие соотношения, представляющие собой закон сохранения импульса:

$$k_0 + k_{n-1} = k_{-1} + k_n, \quad (2a)$$

$$k_0 + k_{-1} = k_{n-1} + k_n, \quad (2b)$$

где k_i — волновые векторы световых волн с частотами $\omega_i = \omega_0 \pm i\omega_r$, $i = 1, 2, 3, \dots$ (знак минус соответствует стоксовым частотам). Эти соотношения довольно просты для расчетов, а экспериментальная проверка их не требует особо сложного оборудования. Все это позволило провести ряд работ по экспериментальной проверке данных соотношений.

Гармайр⁵⁶ исследовала угловую зависимость ВКР на антистоксовых частотах ряда органических жидкостей, помещавшихся в нефокусируемый пучок рубинового лазера с импульсным включением добротности. По ее измерениям углы достаточно хорошо подчиняются уравнениям (2a) и (2b).

Чиао и Стойчев⁵² подтвердили справедливость (2a) и (2b) для кристаллов.

Эти авторы проводили работу с кальцитом, показатель преломления которого хорошо изучен в широкой области спектра. В качестве исследуемого образца использовались монокристаллы кальцита длиной 5—10 см, ориентированные таким образом, чтобы пучок возбуждающего излучения проходил через кристалл как обыкновенный луч. Для возбуждения применялся квантовый генератор на рубине с импульсной модуляцией добротности. Его мощность достигала 10 Мвт при длительности импульса 30 нсек. В этих условиях возбуждалось полносимметричное колебание иона CO_3^{2-} с частотой 1088,6 см⁻¹. Было получено пять гармоник этой частоты. Для выделения различных длин волн использовался набор фильтров.

Для измерения углов использовался простой, но дающий надежные результаты метод. Рассеянное излучение фотографировалось непосредственно на фотопластинку, которая ставилась на пути пучка, выходящего из кристалла. Если пучок возбуждающего излучения перпендикулярен входной и выходной граням кристалла, то на пластинке антистоксовы компоненты дают темные концентрические кольца. Стоксово

излучение давало центральное темное пятно со светлыми кольцами на нем, соответствующими поглощению света на первой стоксовой частоте (см. табл. IV). Изменяя расстояние от фотопластинки до кристалла и измеряя диаметры колец, получающихся на ней, можно было вычислить не только углы, под которыми расходится излучение различных длин волн, но и положение «вершин» конусов. Такого рода измерения показали, что когда пучок возбуждающего излучения фокусируется внутри кристалла, вершина совпадает с фокусом фокусирующей линзы. Если же фокус линзы лежал за кристаллом, то вершина конуса находилась в непосредственной близости от выходной поверхности кристалла.

Симметричная картина наблюдалась только в том случае, когда пучок возбуждающего излучения был перпендикулярен граням кристалла. Небольшой наклон кристалла приводил к тому, что распределение интенсивности по окружности колец становилось неоднородным. Участки колец, на которые приходились максимумы интенсивности антистоксова излучения, располагались вдоль радиуса с одной стороны от центра, а участки, соответствующие стоксовым компонентам порядка выше первого и поглощению первой стоксовой компоненты, — по радиусу с противоположной стороны от центра.

Анализируя результаты, полученные в экспериментах с косым падением, авторы пришли к выводу, что волновые векторы стоксова k_{-1} , и антистоксова k_1 излучений лежат в одной плоскости, по обе стороны от волнового вектора возбуждающего излучения k_0 . Далее, из (2а) и (2б) следует, что кольцо второй стоксовой компоненты должно возникать лишь при наличии второго антистоксова кольца, что также подтверждается экспериментом. Из теории, развитой в ⁵⁵, следует, что усиление излучения на второй стоксовой частоте сопровождается «поглощением» энергии из излучения на первой стоксовой частоте в направлении, обусловленном соотношениями (2а), (2б). В этом случае излучение на второй стоксовой компоненте и поглощение первой стоксовой обнаруживаются на фотопластинке с одной стороны от возбуждающего пучка. Это также подтвердилось в эксперименте.

Исследования зависимости углового распределения в ВКР от различных факторов показали, что углы определяются в основном рассеивающей средой. Углы не зависят от длины рассеивающего образца и очень мало зависят от температуры ($\approx 3\%$ при $\Delta T = 100^\circ \text{C}$). Однако они довольно сильно зависят от фокусного расстояния фокусирующей линзы. Чиао и Стойчев объясняют этот эффект тем, что в фокусе линзы k_0 несколько меньше, чем у плоской волны. В то же время величины углов очень чувствительны к изменению k_0 . В связи с этим в работе использовались линзы с различными фокусными расстояниями (8, 20, 30, 50 и 127 см). Полученные результаты экстраполировались к $f = \infty$ (плоская волна).

Теоретический расчет проводился по соотношениям

$$\theta_n = \beta_n \pm (\beta_n^2 + \delta_n - \gamma_n)^{1/2}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{k_{n-1}\theta_{n-1}}{k_{-1} + k_n}, \\ \delta_n &= 2 \frac{k_{-1}}{k_n} \frac{k_n + k_{-1} - k_0 - k_{n-1}}{k_{-1} + k_n}, \\ \gamma_n &= \frac{(k_{n-1} - k_{-1}) \beta_n \theta_{n-1}}{k_r} \end{aligned}$$

(в случае кальцита $\omega_r = 1088,6 \text{ см}^{-1}$). Углы, определяющие направление поглощения излучения на первой стоксовой частоте, вычислялись по формуле

$$\theta_{-1}^{(n)} = \frac{k_{n-1}\theta_{n-1} - k_n\theta_n}{k_{-1}}. \quad (4)$$

Таблица IV

Частота	Длина волны, Å	Углы излучения		Угол поглощения для первой стоксовой компоненты ($\lambda=7508,5$ Å)	
		эксперимент	теория	эксперимент	теория
$\omega_0 - 2\omega_r$	8174,9	$5,2 \pm 0,1^*)$	5,57	$1,8 \pm 0,1^*)$	2,22
$\omega_0 + \omega_r$	6456,0	$2,50 \pm 0,03$	2,49	$2,90 \pm 0,03$	2,90
$\omega_0 + 2\omega_r$	6033,2	$5,03 \pm 0,08$	4,91	$3,26 \pm 0,06$	3,21
$\omega_0 + 3\omega_r$	5662,3	$7,64 \pm 0,2$	7,29	$3,50 \pm 0,06$	3,55
$\omega_0 + 4\omega_r$	5334,4	$10,2 \pm 0,4$	9,61	$3,77 \pm 0,06$	3,86

*) Значения получены при $f=20$ см. Все остальные результаты экстраполированы к $f=\infty$.

Результаты измерений и расчетов по формулам (3) и (4) приведены в табл. IV.

Полученное авторами достаточно хорошее совпадение теоретических расчетов с экспериментом позволило им утверждать, что ВКР идет по ступенчатой схеме, предложенной в ⁵⁵, и противоречит четырехфотонной схеме (см., например, ⁵⁷), в которой одновременно аннигилируют два фотона с частотой ω_0 и возникают два фотона с частотами ω_1 и ω_{-1} . Этот процесс также приводит к условию $2k_0 = k_{-1} + k_1$ (оно получается из (2а) при $n=1$), но в этом случае излучение и на первой антистоксовой, и на первой стоксовой частотах должно распространяться под углом к направлению возбуждающего излучения, а экспериментально этого не наблюдалось. На это ранее указывали Цайгер, Танненвальд и др. ⁵⁸. Экспериментальные результаты ⁵² не согласуются и с расчетами по формуле Зоке ⁵⁹, которую тот получил, учитывая, кроме объемных эффектов, процессы на поверхности. Расчет по его формуле дает для углов значения, значительно большие наблюдавшихся на эксперименте.

Несмотря на хорошее согласие опыта и теории, опубликованной в ⁵⁵, полученное Чиао и Стойчевым, окончательных выводов относительно процессов, приводящих к несколько необычному пространственному распределению излучения ВКР, делать, по-видимому, нельзя. Хелуаре, Мак-Клунг, Вагнер и Вайнер ⁶⁰, исследуя пространственное распределение ВКР нитробензола, получили значительное расхождение результатов эксперимента с расчетами, проводившимися на основе соотношений (2а) и (2б). Заметим, что Чиао и Стойчев выбрали в качестве исследуемого образца кальцит из-за того, что хорошо известна его дисперсия в широкой спектральной области. В работе ⁶⁰ были проведены тщательные измерения показателя преломления нитробензола. Расчет углов по формулам, приведенным в ⁵⁸, дает следующие значения углов: $\theta_{-1} = 2,5 \pm 0,2^\circ$, $\theta_{-2} = 12,4 \pm 1^\circ$ и $\theta_{-3} = 16$ или $12 \pm 1^\circ$ *). Эксперимент дает существенно отличные результаты: $3,1 \pm 0,1$, $3,9 \pm 0,1$ и $3,8 \pm 0,1$ соответственно.

Резюмируя приведенные выше результаты по исследованию пространственного распределения вынужденного комбинационного рассеяния света, можно сказать, что качественная картина явления более или менее выяснена. Ясно также, что величины углов определяются макроскопическим параметром исследуемого вещества — дисперсией. Однако точная количественная теория этого процесса требует дальнейшей разработки.

*) В различных вариантах расчета.

§ 9. Некоторые энергетические характеристики ВКР

Выше отмечались уже некоторые зависимости параметров ВКР от интенсивности возбуждающего излучения. В этом разделе данный вопрос будет разобран более подробно.

В настоящее время существует достаточно много теоретических работ, посвященных изучению зависимости интенсивностей и ширины линий вынужденного комбинационного рассеяния света от мощности возбуждающего излучения. Мы остановимся на нашей работе ⁶¹, в которой дана элементарная теория ВКР и проведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментом.

Рассмотрим упрощенную модель ВКР. Пусть световой импульс распространяется вдоль оси цилиндрической кюветы конечной длины. Вещество в кювете характеризуется показателями поглощения α и α' для возбуждающего излучения и излучения рассеяния с частотами ν и ν' соответственно. В этом случае изменение числа фотонов n и n' возбуждающего и рассеянного излучений при прохождении импульса через слой dx определяется уравнениями

$$\frac{dn}{dx} = -\alpha n - k_2 n - k_1 n n', \quad (5a)$$

$$\frac{dn'}{dx} = -\alpha' n' + k_2 n + k_1 n n'. \quad (5б)$$

Первые члены в уравнениях (5a) и (5б) описывают потери излучения в среде (поглощение, рассеяние и т. д.), вторые члены характеризуют обычное комбинационное рассеяние света, а третьи ответственны за вынужденное комбинационное рассеяние света.

Мы проведем решение этой системы для практически наиболее интересного случая — случая малого поглощения. Будем далее считать, что $\alpha = \alpha'$ и число квантов n'_0 с частотой ν' на входе кюветы ($x = 0$) равно нулю. Практически эти условия, как правило, выполняются; тогда из (5a) и (5б) получаем

$$n + n' = n_0 e^{-\alpha x}, \quad (6)$$

где n_0 — число квантов с частотой ν на входе кюветы ($x = 0$). Подставляя (6) в (5б) после подстановки $n' = v(x) e^{-\alpha x}$, получаем уравнение вида

$$\frac{dv}{dx} = v [q(n_0 - v) - k_2] + k_2 n_0, \quad (7)$$

где $q = k_1 e^{-\alpha x}$. При относительно малых значениях αx (т. е. поглощение мало на длине кюветы l) $q \approx k_1$ и $v(x) \approx n'$; тогда интегрирование (7) дает

$$\ln \left[\frac{k_2}{k_1} + n' \right] = (k_1 n_0 + k_2) x + C. \quad (8)$$

Учитывая, что на границе $n'(0) = 0$, и обозначая $k_2/k_1 = b$, $k_1 l = a$, получаем

$$\ln \left(1 + \frac{n'}{b} \right) - \ln \left(1 - \frac{n'}{n_0} \right) = a(n_0 + b), \quad (9)$$

откуда

$$n' = \frac{b [e^{a(n_0+b)} - 1]}{1 + \frac{b}{n_0} e^{a(n_0+b)}}. \quad (10)$$

Пусть n'_π — порог обнаружения линии вынужденного комбинационного рассеяния, который определяется условиями эксперимента и достигается при интенсивности возбуждающего света $n_0 = \pi$. Для порогового значения $n' = n'_\pi$ из (9) получаем

$$\ln \left(1 + \frac{n'_\pi}{b} \right) - \ln \left(1 - \frac{n'_\pi}{\pi} \right) = a(\pi + b). \quad (11)$$

Вычитая из уравнения (9) уравнение (11) и отбрасывая n'/n_0 , n'_π/π и n'_π/b , получаем приближенную формулу

$$\ln \left[1 + \frac{1}{b} (n' - n'_\pi) \right] = a (n_0 - \pi). \quad (12)$$

Эта формула удобна для сопоставления с экспериментом, ибо в нее входят величины $n' - n'_\pi$ и $n_0 - \pi$, непосредственно измеряемые в экспериментах, но следует иметь в виду, что формула (12) справедлива при небольших превышениях интенсивности возбуждающего света над порогом, поскольку при больших значениях n_0 величина n' может достигать 25% n_0 .

В формулы (10) и (12) входят два параметра a и b , зависимость которых от свойств рассеивающего вещества и применяемой установки существенно различна. Из общей формулы для вероятности рассеяния ⁶² следует

$$a = I_0 c l A, \quad (13)$$

где c — объемная концентрация рассеивающего вещества, A — постоянная, I_0 — коэффициент, характеризующий интенсивность рассеяния по отношению к одной (изолированной) молекуле. Следует отметить, что I_0 в формуле (13) не совпадает с интенсивностью аналогичной линии в спектре обычного комбинационного рассеяния (к обсуждению этого вопроса мы вернемся позже).

Из формул (10) или (12) следует, что зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от величин I_0 , c , l и n_0 приближенно экспоненциальная и лишь при малой интенсивности возбуждающего света получаем линейную зависимость величины n' от указанных переменных, характерную для обычного комбинационного рассеяния света.

По смыслу параметра b эта величина не должна зависеть от I_0 , c и l . Поэтому, сравнивая две рассеивающие среды, отличающиеся концентрацией или типом рассеивающих молекул, из (11) получим (пренебрегая

$$\text{снова } \ln \left(1 - \frac{n'_\pi}{\pi} \right))$$

$$a_1 (\pi_1 + b) = a_2 (\pi_2 + b), \quad (14)$$

откуда

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{a_1}{a_2} \left[1 + \frac{b}{\pi_1} \left(1 - \frac{a_2}{a_1} \right) \right]. \quad (15)$$

Примем порог первого вещества π_1 за эталон, тогда величина $r = b/\pi_1$ в данных условиях опыта будет постоянной (в предположении, что спектральная чувствительность пластинки для сравниваемых линий одинакова).

В случае смесей, полагая $c_1 = 1$, $c_2 = c$, имеем $a_2/a_1 = c$ и вместо (15) получаем

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{1 + r(1 - c)}{c}. \quad (16)$$

При сопоставлении разных веществ, принимая I_{01} за единицу сравнения, находим

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{1+r(1-I_r)}{I_r}. \quad (17)$$

В цитируемой работе для возбуждения вынужденного комбинационного рассеяния использовался квантовый генератор на рубине с импульсным включением добротности от вращающейся призмы. Схема установки приведена на рис. 21. Излучение генератора фокусировалось на кювету с исследуемым веществом линзой с фокусным расстоянием 250 мм. При измерениях особое внимание было обращено на строгую стандартизацию всех условий опыта. Поэтому в установке не использовались легко портящиеся зеркала и другие детали.

Для измерения порога пучок возбуждающего излучения ослаблялся при помощи стопы стеклянных пластинок, которые устанавливались перед кюветой с исследуемой

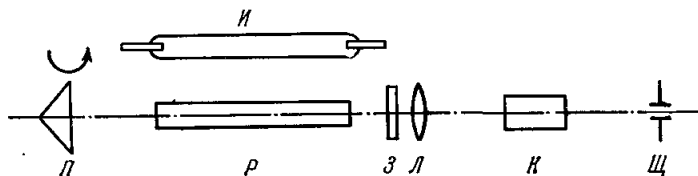


Рис. 21. Схема установки.

P — кристалл рубина; I — импульсная лампа; Π — вращающаяся призма; $З$ — зеркало; $Л$ — линза с фокусным расстоянием 25 см; $К$ — кювета с исследуемым веществом; $Щ$ — щель спектрографа.

жидкостью. Изменяя число пластинок можно было небольшими скачками менять интенсивность падающего излучения, причем под «порогом» понималась та минимальная интенсивность, при которой еще наблюдалось комбинационное рассеяние (при одной вспышке). Этот метод, обладая преимуществом большой простоты, давал практически достаточную точность измерений (около 10%).

Спектры вынужденного комбинационного рассеяния регистрировались фотографически при помощи спектрографа с дифракционной решеткой с дисперсией около $13 \text{ \AA}/\text{мм}$. Для каждого вещества проводилось несколько серий опытов.

Параметры линий в спектрах обычного комбинационного рассеяния (интегральная интенсивность I_∞ , ширина δ , степень деполяризации q) измерялись на фотоэлектрическом спектрометре с дисперсией около $5 \text{ \AA}/\text{мм}$ при возбуждении спектров линией ртути $4358 \text{ \AA}$.

При измерении интенсивностей был использован метод фотографической фотометрии. Марки почернения наносились с помощью ступенчатого ослабителя. Источником света в этом случае служила вспышка квантового генератора, чтобы избежать влияния фактора Шварцшильда. При обработке и измерении спектрограмм использовались обычные методы со всеми возможными предосторожностями. Для расширения диапазона измеряемых интенсивностей использовались нейтральные фильтры, пропускание которых измерялось на той же установке. Следует заметить, что пропускание светофильтров для импульсного излучения большой мощности оказалась значительно выше, чем при использовании обычного излучения с такой же длиной волны.

Для изменения интенсивности возбуждающего света применялась, как и при измерениях порога, стопа стеклянных пластинок.

При помощи установки, описанной выше, авторами были получены спектры вынужденного комбинационного рассеяния 12 веществ различных классов (бензол, бромбензол, хлорбензол, толуол, пиридин, *o*-ксилол, стирол, пентадиен-1,3, 2-метилбутадиен-1,3, сероуглерод, четыреххлористый углерод, нитробензол).

При исследовании спектров в данной работе основное внимание было обращено на количественные измерения порога возбуждения и интенсивности линий вынужденного комбинационного рассеяния. Изучалась в основном первая стоксова компонента; все последующие данные относятся к указанной компоненте.

Для выяснения вопроса о соотношении интенсивностей возбуждающего излучения и вынужденного комбинационного рассеяния мы провели измерения интенсивности линий в зависимости от превышения величины интенсивности возбуждающего света над пороговым значением. Полученные данные для сероуглерода, бензола, а также для толуола представлены

на рис. 22 и 23. Прямые линии на этих рисунках дают теоретическую зависимость интенсивности линий, следующую из формулы (12). Постоянные a и b в этой формуле определялись следующим образом. По экспериментально найденным точкам для сероуглерода (рис. 22) или для бензола (рис. 23) строилась зависимость $\ln\left(1 + \frac{1}{b} n'\right)$ от $n_0 - \pi$, где n' измерялось в некоторой условной шкале (зависящей от чувствительности пластинки в области данной спектральной линии), а $n_0 - \pi$ — в другой условной шкале. Варьируя b , можно было добиться, чтобы эта зависимость была прямолинейной. При полученном значении b постоянная a находилась из условия, чтобы указанная прямая имела угол наклона 45° .

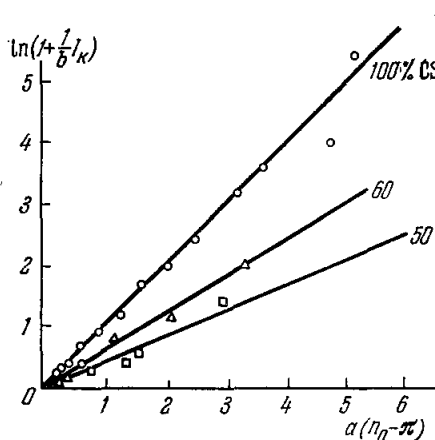


Рис. 22. Зависимость интенсивности ВКР от превышения интенсивности возбуждающего света над порогом для CS_2 и смесей CS_2 с бензолом.

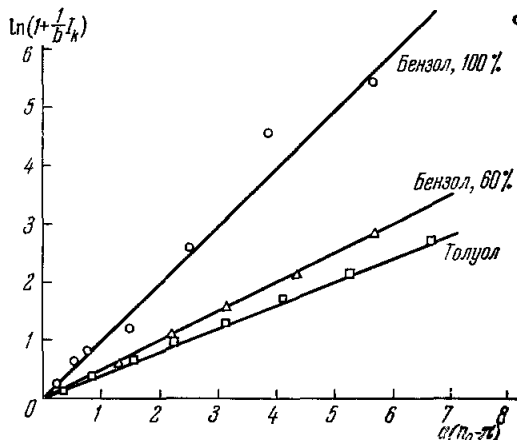


Рис. 23. Зависимость интенсивности ВКР от превышения интенсивности возбуждающего света над порогом для бензола, толуола и смесей бензола с CS_2 .

Для интенсивности той же линии в смеси или для другого вещества с близко расположенной комбинационной линией постоянная b принималась прежней, а постоянная a находилась из угла наклона экспериментальной прямой. Полученные данные для константы a приведены в табл. V.

Таблица V

Вещество	$\Delta\nu$, см ⁻¹	c	$\frac{a}{a_0}$	Вещество	$\Delta\nu$, см ⁻¹	c	$\frac{a}{a_0}$	$\frac{I}{I_{\text{бенз}}}$
Сероуглерод	656	1,0	1,0	Бензол	992	1,0	1,0	1,0
		0,6	0,6			0,6	0,5	—
		0,5	0,41			1,0	0,40	0,42
				Толуол	1004			

Следует заметить, что по условиям измерений имеет смысл сравнивать лишь относительные значения этих величин.

На основании рис. 22 и 23 можно заключить, что приближенная формула (12) достаточно хорошо описывает наблюдаемую зависимость интенсивности комбинационных линий от превышения интенсивности возбуждающего света над порогом. Для толуола полученные величины довольно хорошо согласуются с отношением его интенсивности к интенсивности бензола в обычном комбинационном рассеянии.

По формуле (10) была построена зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от интенсивности возбуждающего света. Полученный график (рис. 24) дает качественную картину явления при различных превышениях интенсивности возбуждающего света над порогом.

В табл. VI приведены полученные данные для порога возбуждения различных веществ. За единицу измерения принят порог для бензола. Одновременно приводятся параметры линий в спектрах обычного комбинационного рассеяния.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. В спектрах вынужденного комбинационного рассеяния с довольно низким порогом возбуждаются линии в области 1600 см^{-1} соединений

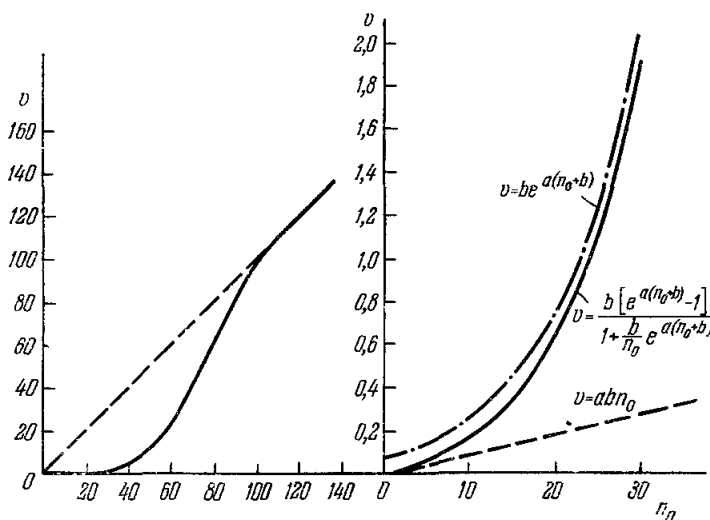


Рис. 24. Общий ход зависимости интенсивности ВКР от интенсивности возбуждающего излучения согласно формуле (10) при $a=0,1$, $b=0,1$.

Справа в крупном масштабе дан начальный участок кривой.

с сопряженными связями $C = C$. Исследованная нами группа веществ представляет новый класс активных в вынужденном комбинационном рассеянии соединений, содержащих π -электроны не в кольцевых системах. Заметим, что исследованные нами линии имеют значительную интенсивность как в спектрах обычного комбинационного рассеяния, так и в инфракрасных спектрах.

Таблица VI

Вещество	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	q	I_∞	$\frac{I_\infty}{\delta}$	$1/\pi$
Бензол	992	2,8	0,06	1	1	1
Толуол	1004	1,6	0,07	0,38	0,42	0,40
Пентадиен-1,3	1655	15	0,31	1,6	0,2	0,5
2-метилбутадиен-1,3	1638	7	0,21	1,3	0,3	0,5
Сероуглерод	656	1	0,25	1,6	3	1,4
Стирол	998	2	—	0,7	0,6	0,5
	1602	3	—	0,9	0,6	—
	1634	3	—	1,6	0,9	0,9

2. Порог вынужденного комбинационного рассеяния в основном определяется интенсивностью линий в обычном комбинационном рассеянии, в то время как степень деполяризации играет, по-видимому, незначительную роль. В грубом приближении обратная величина порога определяется интенсивностью линии, рассчитанной на единицу ширины, однако строгой пропорциональности этих величин не обнаруживается. Это может быть связано с тем, что наши данные по интенсивностям относятся к возбуждающей линии 4358 Å, тогда как в вынужденном комбинационном рассеянии возбуждение проводится линией 6943 Å. Но, как известно, зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от длины волны возбуждающего света для различных веществ несколько различается (см., например, ⁶³). Не исключено также влияние различия форм сравниваемых линий.

Измерения зависимости интенсивности линий ВКР от интенсивности возбуждающего света были проведены также Бре и Майером ⁶⁴. Эти авторы, исходя из общей формулы для вероятности перехода при комбинационном рассеянии, полученной Плачем ⁶², выводят зависимость интенсивности ВКР от интенсивности возбуждающего света и от отношения n_0/n'_0 , где n'_0 — интенсивность излучения с частотой ν' на входе кюветы. Пренебрегая в формуле Плача членом, определяющим обычное комбинационное рассеяние, можно записать

$$\frac{dn'}{dx} = kn'n, \quad (18)$$

откуда, учитывая граничные условия, получаем на выходе кюветы

$$n_l = n'_0 e^{kn_0 l}. \quad (19)$$

Из (19), считая n_0 не зависящим от l , для усиления G получаем

$$G = \frac{\int n'_0(t) e^{kn_0(t)l} dt}{\int n'_l(t) dt}. \quad (20)$$

В (20) стоят интегралы по времени. Это обусловлено тем, что ширины импульсов возбуждающего излучения и ВКР отличаются в 2—3 раза. Интегрирование в работе ⁶⁴ проводилось графически. Были проведены эксперименты двух типов.

В экспериментах первого типа проводилось измерение G в зависимости от n_0 на входе кюветы; n'_0 при этом не менялось. Для этого перед кюветой помещались фильтры Шотта типа RG. На приведенном в работе графике, зависимость $\ln G$ от величины, пропорциональной n_0 , носит довольно ясно выраженный линейный характер, что подтверждает приведенные выше теоретические рассуждения.

В экспериментах второго типа измерялась величина $\ln G$ в зависимости от отношения $\xi = n'_0/n_0$ на входе кюветы, при этом величина n_0 оставалась постоянной. Это осуществлялось тем, что перед кюветой помещались неодимовые стекла. Приведенные в работе результаты показывают уменьшение $\ln G$ при увеличении ξ . На теоретической трактовке этого результата авторы не останавливаются. Проведенные попутно поляризационные измерения показали, что когда поляризации n_0 и n'_0 на входе кюветы ортогональны, усиление равно нулю. Этот результат подтверждает когерентность ВКР.

Описанные выше эксперименты были выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 25. В этой схеме, по сути дела, скомпонованы схема с веществом в резонаторе и схема с веществом вне резонатора.

100 до 50%. При концентрации 40% начиналось возбуждение линии 992 см^{-1} бензола (рис. 26, правая шкала).

Как показывают полученные данные, зависимость порога возбуждения от концентрации нелинейна. Для линии 656 см^{-1} CS_2 эта зависимость достаточно хорошо описывается эмпирически квадратичной формулой⁶⁷ (пунктирная кривая на рис. 26). Сплошными линиями на рис. 26 нанесены кривые, полученные по формуле (16) при значении $r = 1$ (линия 656 см^{-1} CS_2) и $r = 0,7$ (линия 992 см^{-1} бензола). Изменение величины r соответствует изменению порога возбуждения для указанных линий.

Кайзер, Майер и Джордмейн⁶⁸ также исследовали зависимость интенсивности линий бензола и нитробензола в смесях. Они пришли к выводу,

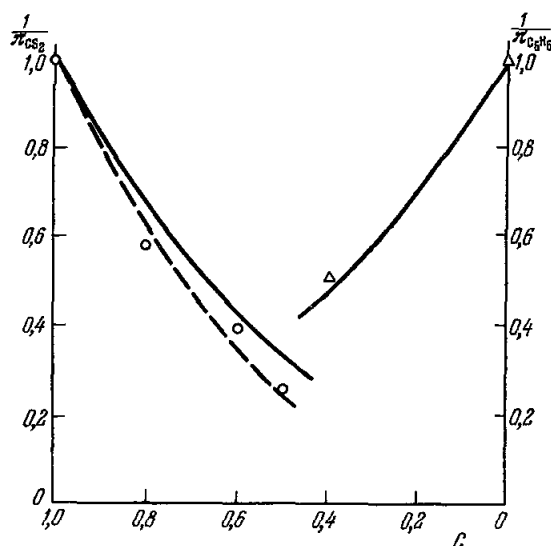


Рис. 26. Зависимость порога возбуждения ВКР от концентрации рассеивающих молекул для смесей бензола и сероуглерода.

Левая кривая — линия 656 см^{-1} CS_2 ; правая кривая — линия 992 см^{-1} бензола; c — объемная концентрация CS_2 в смеси.

что для вынужденного комбинационного рассеяния в смесях существенное значение приобретает межмолекулярное взаимодействие. По их данным в смеси бензол—гептан линии ВКР бензола наблюдались до концентрации гептана 75%. При этом интенсивность первой стоксовой линии бензола в первом приближении не менялась с концентрацией при содержании гептана в смеси до 50% (рис. 27). При дальнейшем повышении концентрации гептана интенсивность этой линии быстро спадала. Характерно, что линии ВКР гептана в эксперименте вообще не наблюдались. Совершенно другая картина была при работе со смесью бензол—нитробензол. Здесь интенсивность линий ВКР бензола (или нитробензола) немного уменьшалась с уменьшением концентрации. При концентрациях около 50% интенсивность резко спадала (на несколько порядков). При этой концентрации наблюдались линии бензола ν_1 , нитробензола ν_2 , а также линии с составными частотами типа $\nu = \nu_0 \pm (k_1\nu_1 + k_2\nu_2)$, где $k = \pm 1, \pm 2, \dots$. При концентрации бензола (нитробензола) 40% линии ВКР бензола (нитробензола) исчезали.

Полученная авторами работы⁶⁶ зависимость интенсивности ВКР от концентрации существенно отличается от теоретической зависимости. Они относят это расхождение теории с экспериментом за счет межмолекулярных взаимодействий. При этом они ссылаются на работы⁵⁵, где указано на возможность некоторого увеличения интенсивности линий ВКР бензола в смесях, в которых присутствуют поляризованные молекулы. Однако нам это объяснение не кажется достаточно убедительным, тем более, что в нашей работе получено довольно хорошее согласие эксперимента с теорией.

Как известно, комбинационное рассеяние света сопровождается поглощением возбуждающего излучения (точнее говоря, перекачкой энергии из возбуждающего излучения в комбинационное). При обычном комбина-

ционном рассеянии, когда доля рассеянного света слишком мала, измерить такого рода поглощение практически невозможно. Иначе обстоит дело в ВКР, когда интенсивность линий вынужденного комбинационного рассеяния света достигает в некоторых случаях 30% интенсивности возбуждающего излучения. Брюеру⁶⁹ удалось экспериментально доказать перекачку энергии из возбуждающего излучения в ВКР.

В этой работе использовался обычный ОКГ с импульсной модуляцией добротности. Его излучение, пройдя через полупрозрачное зеркало Π_1 (рис. 28), которое отражало часть возбуждающего излучения на первый фотоумножитель ФЭУ₁, попадало в кювету K с исследуемым веществом. Излучение, выходящее из кюветы, разделялось на две части вторым полупрозрачным зеркалом. Одна часть, отразившись от второго зеркала, попадала на второй фотоумножитель ФЭУ₂. Вторая часть излучения регистрировалась третьим фотоумножителем ФЭУ₃. Перед первыми двумя фотоумножителями помещались фильтры Φ_1 и Φ_2 , которые пропускали только излучение рубина. Перед третьим фотоумножителем ставился фильтр Φ_3 , который выделял первую стоксову частоту бензола, последовавшего в эксперименте. Сигналы первых двух фотоумножителей подавались на дифференциальный усилитель. Его выходной сигнал пропорционален разности сигналов ФЭУ₁ и ФЭУ₂, т. е. пропорционален энергии, поглощенной в кювете. Сигналы дифференциального усилителя

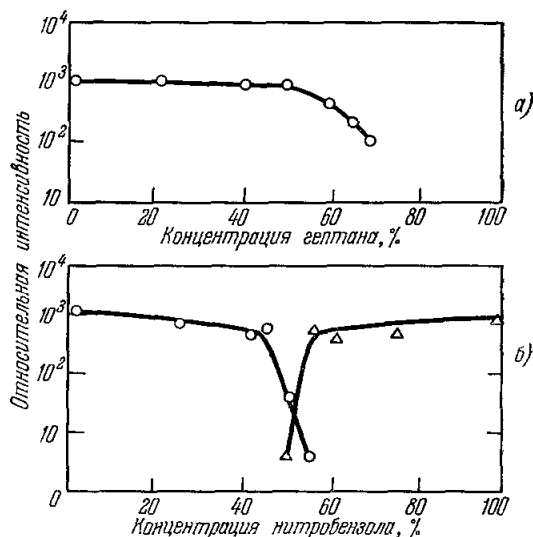


Рис. 27. Зависимость интенсивности линий ВКР от концентрации рассеивающих молекул (по данным⁶⁹).

а) Смесь бензол — герман; б) смесь бензол — нитробензол.

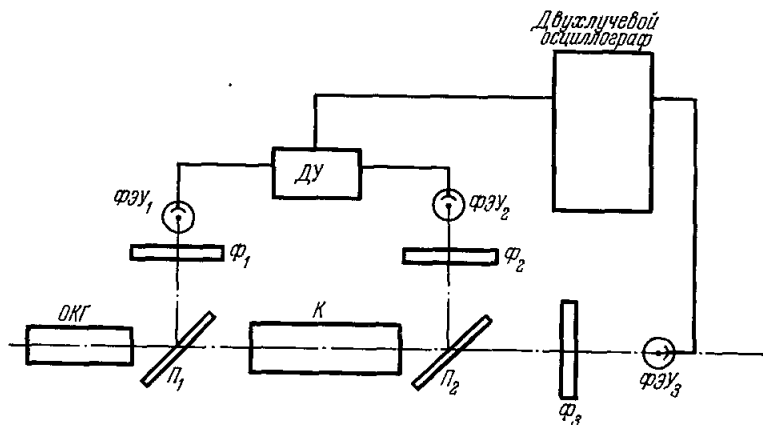


Рис. 28. Схема для изучения «поглощения», сопровождающего ВКР.

Π_1 , Π_2 — полупрозрачные зеркала; K — кювета с исследуемым веществом; ФЭУ₁, ФЭУ₂, ФЭУ₃ — фотоумножители; Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 — фильтры; ДУ — дифференциальный усилитель.

и ФЭУ₃ регистрировались двухлучевым осциллографом. Такая схема позволила автору избежать неопределенности, связанной с тем, что в процессе гигантского импульса могут возникать несколько импульсов разной мощности, причем одни из них могут давать ВКР, а другие нет.

Измерения, проведенные на описанной выше установке, показали, что в случае бензола 90% поглощенной энергии перекачивается в ВКР.

Попутно автор измерил распределение интенсивности ВКР по компонентам. Если всю интенсивность ВКР принять за 100%, то при данных экспериментальных условиях в первую стоксову линию передается 85%, во вторую — 9,8%, в третью — 0,1%, в первую антистоксову — 0,8%, во вторую — 0,7%, в третью $\approx 0,002\%$; 3,5% энергии идет в излучение на первой стоксовой частоте в обратном направлении.

10. Некоторые нелинейные эффекты, связанные с ВКР

Выше было показано, что комбинационное рассеяние света связано с перекачкой энергии из одной спектральной области в другую. Но из общей теории следует, что этот процесс обратим. Действительно, вероятность исчезновения кванта с частотой ν_0 и рождения кванта с частотой $\nu_1 = \nu_0 \mp \nu_r$ (где ν_r — частота собственного колебания молекулы) дается формулой

$$W = \frac{16\pi^4}{h^4} \int |\mu|^2 Q_0 \left(\frac{8\pi h \nu_1^3}{c^3} + Q_1 \right) d\nu_0. \quad (21)$$

Здесь $|\mu|^2$ — квадрат матричного элемента двухфотонного процесса, Q_0 — плотность излучения с частотой ν_0 , Q_1 — плотность излучения с частотой ν_1 , остальные константы общеизвестны. Вероятность обратного процесса (поглощение кванта ν_1 , излучение кванта $\nu_0 = \nu_1 \pm \nu_r$) дается той же формулой, лишь с заменой ν_0 на ν_1 и Q_0 на Q_1 . Существенно, что матричный элемент $|\mu|$ в обоих случаях один и тот же. Таким образом, если на систему направить излучение с непрерывным спектром, то произойдет, вообще говоря, какое-то перераспределение энергии, но спектр останется непрерывным. Если же в непрерывном спектре отсутствует излучение на какой-то частоте (для определенности — на частоте ν_0), то процесс пойдет только в одну сторону — будет происходить перекачка энергии из излучения с частотой $\nu_1 = \nu_0 \mp \nu_r$ в излучение с частотой ν_0 . На месте частоты ν_1 возникнет полоса «поглощения».

Впервые такого типа эксперимент был выполнен Ландсбергом и Барышанской⁷⁰. В их эксперименте свет от источника непрерывного спектра (лампа накаливания 1000 *вт*) пропускался через празеодимо-неодимовый фильтр, дающий резкую полосу поглощения. Этим светом облучался кристалл кварца. В излучении, рассеянном кварцем, наблюдалась, кроме основной, ложная полоса поглощения. Ее сдвиг по частоте относительно «главной» полосы поглощения совпадал с собственной частотой кварца (≈ 465 *см*⁻¹). Позднее Кастлер⁷¹ предложил использовать это явление в астрофизике, но, насколько нам известно, повторить эксперимент Ландсберга и Барышанской никому не удалось, хотя, например, Стойчев⁷² и делал такую попытку.

Очевидно, что наличие члена $Q_0 Q_1$ в (21) для существования обращенного комбинационного рассеяния не обязательно. Однако наличие этого члена порождает еще один эффект, характерный только для индуцированных процессов. Изучению такого эффекта посвящена работа Джоунса и Стойчева⁷². Излучение обычного квантового генератора с модулированной добротностью *) пропускалось через две кюветы, стоящие друг за другом, причем фокус находился во второй кювете. Если в обе кюветы

*) Интересно, что в качестве второго зеркала ($R \approx 20\%$) служила плоскопараллельная пластинка из стекла «Корнинг 2-58», которая одновременно работала как зеркало, как фильтр и как селектор мод.

наливалось одно и то же вещество (бензол), то наблюдалось самообращение 1-й антистоксовой линии бензола. Еще более интересные результаты были получены при работе с различными веществами в кювете. Заметим, что при определенных условиях возбуждения антистоксовы линии могут иметь существенную (до ста обратных сантиметров) ширину⁴⁷. Таким образом, на вторую кювету можно подавать излучение, состоящее из мощной монохроматической линии ν_0 и квазинепрерывного фона $\nu_1 = \nu_0 + \nu_r \pm \delta$. В этом случае в излучении на выходе второй кюветы в области фона наблюдалась резкая ($\approx 2 \text{ см}^{-1}$) полоса поглощения, сдвинутая относительно «возбуждающей» линии ν_0 точно на частоту собственного колебания молекул вещества, находящегося во второй кювете. Первая кювета заполнялась толуолом, вторая — бензолом или нитрометаном. Для наблюдения «полосы поглощения» бензола было достаточно одной вспышки, тогда как для регистрации «полосы поглощения» нитрометана нужно было десять вспышек. Это легко объясняется тем, что линия нитрометана сдвинута относительно линии толуола почти на 85 см^{-1} то же смещение для системы толуол — бензол составляет 11 см^{-1} .

Наблюдавшийся эффект можно объяснить следующим образом. Совершенно очевидно, что переходы $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ и $\nu_1 \rightarrow \nu_0$ ($\nu_1 = \nu_0 + \nu_r$) идут одновременно, причем при достаточно больших интенсивностях «возбуждающего» излучения с частотой ν_0 их вероятности более или менее одинаковы. Однако интенсивность перехода пропорциональна в первом приближении числу частиц, находящихся в начальном состоянии. Для перехода $\nu_1 \rightarrow \nu_0$ начальное состояние — основное состояние, для перехода $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ — первое возбужденное. В обычных условиях практически все молекулы находятся в основном состоянии и, таким образом, переход $\nu_1 \rightarrow \nu_0$ идет гораздо интенсивнее, чем переход $\nu_0 \rightarrow \nu_1$. Следовательно, происходит несколько парадоксальная перекачка энергии из относительно слабого излучения на частоте ν_1 («поглощение» на частоте ν_1) в мощное излучение на частоте ν_0 . Нетрудно видеть, что для наблюдения этого эффекта произведение $q_0 q_1$ в формуле (21) должно быть достаточно большим и в то же время не должна быть очень большой величина q_0 . Когда плотность «возбуждающего» излучения q_0 велика, существенное значение начинает играть вынужденный переход $\nu_0 \rightarrow \nu_0 - \nu_r$, переводящий молекулы в возбужденное состояние и тем самым увеличивающий интенсивность перехода $\nu_0 \rightarrow \nu_0 + \nu_r$. Это наблюдалось в эксперименте. Повышение выходной мощности (q_0) задающего генератора приводило к тому, что поглощение исчезало, а на месте полосы поглощения возникала линия ВКР вещества, находящегося во второй кювете. Приведенные выше рассуждения применимы и для объяснения «самообращения» антистоксовых линий ВКР.

Одним из интересных вопросов нелинейной оптики является вопрос об оптическом смещении частот. Это явление позволяет расширить спектральную область, в которой проявляется индуцированное излучение. Мартип, Томас и Райт⁷³ получили оптическое смещение частот комбинационного рассеяния и частоты возбуждающего излучения. При тех мощностях квантового генератора на рубине, которые они использовали, на выходе кюветы с бензолом наблюдалось излучение трех стоксовых частот. Все это излучение и, так сказать, остаточное излучение рубина направлялись на оптически нелинейный монокристалл ADP, который использовался в качестве смесителя. В результате возникал спектр частот, лежащий от $29\,000$ до $11\,300 \text{ см}^{-1}$. Авторы предлагают следующее отнесение частот: $\nu_0 - \nu_r$, ν_0 , $(\nu_0 - 2\nu_r) + (\nu_0 - 3\nu_r)$, $(\nu_0 - \nu_r) + (\nu_0 - 3\nu_r)$ или $2(\nu_0 - 2\nu_r)$, $(\nu_0 - \nu_r) + (\nu_0 - 2\nu_r)$ или $\nu_0 + (\nu_0 - 3\nu_r)$, $\nu_0 + (\nu_0 - 2\nu_r)$ или $2(\nu_0 - \nu_r)$, $\nu_0 + (\nu_0 - \nu_r)$, $2\nu_0$.

Здесь $\nu_0 \approx 14\,404\text{ см}^{-1}$ — частота излучения рубина, $\nu_r \approx 991\text{ см}^{-1}$ — собственная частота колебаний молекулы бензола.

Результаты этой работы вместе с результатами, полученными другими авторами, показывают, что явление вынужденного комбинационного рассеяния света позволяет в значительной мере расширить спектральную область, в которой можно использовать индуцированное излучение. Аканаев, Ахманов и Хохлов⁷⁴ обратили внимание на то, что ВКР можно использовать и для усиления внешнего сигнала. При этом, как известно из общей радиотехники, коэффициент усиления сигнала, скажем, на первой стоксовой частоте, должен быть по крайней мере на порядок больше, чем коэффициент усиления сигнала на частоте рубина с использованием усилителя на рубине. Это объясняется тем, что ширины типичных линий комбинационного рассеяния на порядок меньше, чем спектральная полоса, усиливаемая рубиновым усилителем. В работе⁷⁴ было показано, что усиление сигнала на первой стоксовой частоте бензола может достигать порядка десяти. Если для усиления излучения на комбинационной частоте использовать два различных лазера, то нужно решить очень сложную техническую задачу синхронизации двух импульсов с точностью порядка 10 нсек. Поэтому в⁷⁴ в качестве задающего генератора и усилителя использовался один и тот же лазер. В работе использовался ОКР с импульсным включением добротности с глухим резонатором, ось которого проходила через одно из плеч X-образной кюветы, наполовину заполненной бензолом. Выходящее из резонатора излучение, в котором содержалось излучение на первой стоксовой частоте, посредством системы полупрозрачных и глухих зеркал разделялось на два пучка и подавалось на второе плечо этой кюветы. При этом один пучок шел в воздухе, а второй через активную зону кюветы. После этого оба пучка попадали на верхнюю и нижнюю половины щели спектрографа. Измеряя отношение интенсивностей линий возбуждающего излучения и излучения на комбинационной частоте, можно было оценить усиление. Эти измерения показали, что излучение на первой стоксовой частоте бензола усиливается в 3—8 раз за один проход через кювету.

Таким образом, открываются новые возможности практического использования вынужденного комбинационного рассеяния света для усиления световых сигналов в широкой спектральной области.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Бобович, УФН 84 (1), 37 (1964).
2. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, УФН 83 (2), 197 (1964).
3. Л. П. Малавкин, А. Н. Могилевский, И. С. Абрамсон, Материалы X Совещания по спектроскопии, Львов, Изд. Львовского университета 2, вып. 4 (9), 129 (1957).
4. И. С. Абрамсон, Э. Я. Кононов, А. Н. Могилевский, С. Н. Мурзин, В. А. Славный, Заводская лаборатория 28 (7), 875 (1962).
5. В. А. Зубов, Г. Г. Петраш, М. М. Сущинский, ИТЭ, № 5, 119 (1959).
6. В. А. Зубов, Г. Г. Петраш, Передовой научно-технический и производственный опыт, тема 35, вып. 5, сер. 3 (1960).
7. А. Н. Могилевский, Доклад на общемосковском коллоквиуме по молекулярной спектроскопии (Москва, апрель 1965).
8. Simomura, Fukuda, Kida, Simadzu Rev. 16 (1), 5 (1959).
9. H. W. Schrötter, Zs. angew. Phys. 12 (6), 275 (1960).
10. P. Ransen, R. Dupeyrat, J. Phys. et Radium 22 (4), S 15 (1961).

11. Н. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., Изд-во «Мир», 1964.
12. F. Valentin, *Compt. rend.* **244** (14), 1915 (1957).
13. F. Valentin, M. Dumartin, M. Biron, *J. Phys. et radium* **18** (11), 64 (1957).
14. F. Valentin, *Ann. de phys.* **4** (11-12), 1239 (1959).
15. M. Delhaye, *J. Phys. et radium*, **20**, 47 (1959).
16. M. Delhaye, M. B. Delhaye-Buisset, *Rev. univers. mines* **15** (5), 480 (1959).
17. M. Delhaye, *Adv. Mol. Spectr.* **3**, 1286 (1962).
18. В. А. Зубов, Г. Г. Петраш, М. М. Сущинский, *Оптика и спектроскопия* **6**, 827 (1959).
19. М. М. Сущинский, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1073 (1958); Докторская диссертация, Труды ФИАН **12**, 54 (1960).
20. N. Fuhrer, Hs. N. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **44** (5), 1330 (1961).
21. R. E. Kagaris, B. Whetsel Kermit, *Spectrochim. Acta* **17** (N 8), 869 (1961).
22. G. Collier, F. Singleton, *J. Appl. Chem.* **6**, 495 (1956).
23. G. L. Collier, A. Panting, *Spectrochim. Acta* **14**, 104 (1959).
24. A. E. Martin, *Nature* **180** (No. 4579), 231 (1957); A. E. Martin, *Spectrochim. Acta* **14**, 97 (1959).
25. R. C. Smith, *Rev. Sci. Instr.* **34** (3), 296 (1963).
26. E. C. Olson, C. D. Alway, *Anal. Chem.* **32** (3), 370 (1960).
27. В. П. Бунимович, *Флуктуационные процессы в радиоприемных устройствах*, Изд-во «Советское радио», 1951.
28. С. Г. Раутман, *УФН* **66**, 475 (1958).
29. В. А. Зубов, *Оптика и спектроскопия* **11**, 275 (1961).
30. S. P. S. Porto, D. L. Wood, *JOSA* **52**, 251 (1962).
31. S. P. S. Porto, *Proceedings of the X Colloquium Spectroscopicum International*, Washington, 1963, сmp. 417.
32. B. P. Stoicheff, *Proceedings of the X Colloquium Spectroscopicum International*, Washington, 1963, сrp. 399.
33. Г. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, П. К. Шувалов, *ЖЭТФ* **44**, 2193 (1963).
34. R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, *JOSA* **54**, 981 (1964).
35. J. A. Koningstein, R. G. Smith, *JOSA* **54**, 1061 (1964).
36. T. C. Damen, R. C. Leite, S. P. S. Porto, *Phys. Rev. Letts.* **14**, 9 (1965).
37. G. J. Pокrowski, E. A. Gordon, *Ann. Phys.* **4**, 488 (1930).
38. И. И. Кондилько, И. А. Коротков, В. Л. Стрижевский, *Оптика и спектроскопия* **8**, 471 (1960); **11**, 169 (1961); **17**, 451 (1964).
39. А. И. Соколовская, И. Д. Симова, *Оптика и спектроскопия* **15**, 622 (1963).
40. R. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. E. Ripper, *Phys. Rev. Letts.* **14**, 7 (1965).
41. F. J. McClung, D. Weiner, *JOSA* **54** (5), 644 (1964).
42. E. J. Woodbury, W. K. Ng, *Proc. IRE* **50**, 2367 (1962).
43. M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Sooy, E. J. Woodbury, *Proc. IEEE* **51**, 1236 (1963).
44. H. Takuma, D. A. Jennings, *Bull. Amer. Phys. Soc* **9**, 499 (1964).
45. H. Takuma, D. A. Jennings, *Appl. Phys. Letts.* **4** (11), 185 (1964).
46. J. H. Dennis, P. E. Tannenwald, *Appl. Phys. Letts.* **5** (3), 58 (1964).
47. B. P. Stoicheff, *International School of Physics «Enrico Fermi», XXXI Course*, August. 19—31, 1963; B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Letts.* **7**, 186 (1963).
48. С. А. Ахманов, А. И. Ковригин и др., *ЖЭТФ* **48** (4), 1202 (1965).
49. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, *ЖЭТФ* **47** (8), 784 (1964).
50. D. P. Bortfeld, M. Geller, G. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **40** (6), 1170 (1964).
51. G. Eckhardt, D. P. Bortfeld, M. Geller, *Appl. Phys. Letts.* **3** (8), 137 (1963).
52. R. Y. Chiao, B. P. Stoicheff, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **9**, 490 (1964); R. Y. Chiao, B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Letts.* **12** (11), 290 (1964).
53. R. W. Minck, R. W. Terhune, W. G. Rado, *Appl. Phys. Letts.* **3** (10), (181) (1963).
54. S. Dumartin, B. Oksengorn, B. Vodar, *Compt. rend.* **259** (25), 4589 (1964).
55. C. H. Townes, *International School of Physics «Enrico Fermi», XXXI Course*, August 19—31, 1963; E. Garmire, F. Pandarese, C. H. Townes, *Phys. Rev. Letts.* **11**, 160 (1963).

56. E. Garmire, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 490 (1964).
 57. R. W. Terhune, Bull. Amer. Phys. Soc. 8, 359 (1963).
 58. H. J. Zeiger, P. E. Tannenwald, S. Kern, R. Herendeen, Phys. Rev. Letts. 11, 419 (1963).
 59. A. Szöke, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 490 (1964).
 60. R. W. Hellwarth, F. J. McClung, W. G. Wagner, D. Weiner, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 490 (1964).
 61. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, Прикладная спектроскопия 3, 10, 336 (1965).
 62. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, ОНТИУ, 1935.
 63. М. М. Сущинский, В. А. Зубов, Оптика и спектроскопия 13, 766 (1962).
 64. G. Bret, G. Mayer, Compt. rend. 258 (12), 3265 (1964).
 65. C. L. Tang, T. F. Deutsch, Phys. Rev. A138 (1), 1 (1965).
 66. W. Kaiser, M. Maier, J. A. Geordmain, Appl. Phys. Letts. 6 (2), 25 (1965).
 67. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, ЖЭТФ 48 (1), 338 (1965).
 68. R. W. Hellwarth, Phys. Rev. 130, 1850 (1963).
 69. R. G. Brewer, Phys. Letts. 11 (4), 294 (1964).
 70. Г. С. Ландсберг, Избр. труды, М., Изд-во АН СССР, 1958.
 71. A. Kastler, J. Chem. Phys. 46, 72 (1949).
 72. W. J. Jones, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. Letts. 13, 22, 657 (1964).
 73. M. D. Martin, E. L. Thomas, J. K. Wright, Phys. Letts. 15, 2, 136 (1965).
 74. Б. А. Аканаев, С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Письма в редакцию ЖЭТФ 1 (4), 4 (1965).
-