

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.375

РЕЗОНАНСНОЕ ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ С НОРМАЛЬНОЙ И ИНВЕРСНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТЬЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Я. С. Бобович, А. В. Борткевич

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	3
II. Главные физические предпосылки и формулы	5
III. Требования к исследуемым веществам. Процессы, сопутствующие резонансному ВКР. Схемы экспериментов	13
IV. Квазирезонансные спектры ВКР невозбужденными молекулами	20
V. Резонансное ВКР возбужденными молекулами	24
VI. Заключение	35
Цитированная литература	35

I. ВВЕДЕНИЕ

Под резонансным рассеянием обычно понимается рассеяние, при котором частота света, падающего на атомную или молекулярную системы, близка к одной из частот их собственного электронного поглощения. При этом процесс приобретает много специфических черт. В частности, чрезвычайно резко возрастает интенсивность рассеяния, а его зависимость от разных промежуточных электронных уровней становится избирательной и особенно отчетливой. Эти обстоятельства уже давно использованы в колебательной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) для изучения структуры сложных молекул и свойств их электронных состояний, а также природы и деталей механизма самого явления¹. Благодаря развитию очень эффективной экспериментальной техники в последние годы в этом направлении достигнуты новые большие успехи, в первую очередь в связи с исследованием полупроводниковых материалов.

Получение полноценных резонансных спектров СКР сложными молекулами является, однако, не простой задачей. С этим связана и ограниченная возможность интерпретации результатов, тормозящая развитие теории. Чисто экспериментальные трудности вызваны конкурирующим поглощением света, вследствие чего оптимальные условия соответствуют крайне низким концентрациям вещества в растворах (обычно 10^{-4} — 10^{-6} моль/л), не всегда достаточным для выявления всех деталей в спектре. Очень важную роль играет характер поглощения и температура образца. Благоприятнее всего для исследования вещества с дискретным поглощением, находящиеся к тому же при низкой температуре. Причины этого будут объяснены позже. Поэтому круг веществ с известными резонансными спектрами пока невелик.

Еще несравненно более трудная задача — это возбуждение и интерпретация резонансных спектров вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В этом случае с поглощением света связаны не только тривальные потери, но и дополнительные, принципиально новые явления, от которых весьма сильным образом зависит ход самого процесса. Во-первых, поглощение мощного излучения существенно истощает исходное состояние. В пределе система становится прозрачной для падающего излучения. Во-вторых, в условиях мощного резонансного возбуждения помехой может стать триплет-триплетное поглощение, как правило, попадающее в область смещенных стоксовых линий спектра, и поглощение на возбужденных синглетных уровнях. В-третьих, требуется учет вероятностей вынужденных процессов поглощения и испускания, с которыми тесно связано явление ВКР. Наконец, в-четвертых, требуется учет влияния на молекулы мощного излучения, которое по отношению к ним является внешним высокочастотным полем, искажающим контур и положение уровней, а также влияющим на вероятности переходов, особенно сильно в условиях резонанса. Усиление смещенных линий при точном резонансе вообще имеет место только при определенном соотношении характеристик комбинирующих состояний². Возможны еще частные эффекты, на которых останавливать внимание здесь нет надобности. При всем этом большую роль в резонансном ВКР играет еще СКР. Совокупностью некоторых из перечисленных причин, видимо, нужно объяснить тот факт, что экспериментальное решение проблемы несколько продвинулось вперед лишь в последнее время³.

Вместе с тем заведомо ясно, что резонансное ВКР имеет исключительно важное значение, и прежде всего потому, что оно несет очень большой объем информации о разнообразных свойствах рассеивающей системы. Чтобы извлечь эту информацию, требуется, вообще говоря, комплексный подход к изучению резонансного ВКР и всех других сопутствующих ему процессов взаимодействия мощного падающего излучения с веществом. Чисто практическая сторона дела заключается в попытке использования резонансного эффекта для снижения порога генерации ВКР или же для увеличения спектрального коэффициента преобразования излучения. Эта интересная идея высказывалась в литературе неоднократно, и, в частности, еще в первых работах по исследованию ВКР.

До сих пор мы молчаливо предполагали, что рассеивающая система в начальный момент времени находилась в нормальном или метастабильном состоянии. Способностью рассеивать свет в равной степени отличаются, однако, и возбужденные атомы или молекулы. Для наблюдения этого явления нужно создать достаточную заселенность исходного, теперь возбужденного уровня. Решение такой задачи стало возможным благодаря применению мощных лазеров. Первые результаты исследований относятся к электронному рассеянию в парах щелочных металлов. Заселенность исходных уровней в этих опытах достигалась с помощью комбинационных лазеров, в которых использовались подходящие рабочие вещества. Сами же спектры возбуждались линией излучения рубинового лазера⁴⁻⁶.

Весьма заманчивой представилась идея распространить такого рода исследования на молекулярные системы с целью обнаружения рассеяния на колебательных уровнях их возбужденных электронных состояний. В этом случае проблема заселения последних решается просто. Как известно, во многих сложных соединениях (в молекулярных красителях) достаточно легко можно даже создать инверсию заселенностей и наблюдать связанную с ней генерацию излучения довольно широкого спектрального состава⁹. Существование этого явления навело авторов работ¹⁰⁻¹³

на мысль попытаться реализовать резонансное вынужденное рассеяние возбужденными молекулами по нетривиальной схеме квантовых переходов, соответствующей расположению промежуточного виртуального электронного состояния ниже исходного и конечного. Для краткости назовем ее схемой переходов «сверху вниз». Позже будет показано, что в таких условиях стоксово рассеяние резонирует с люминесценцией. Тем самым, следовательно, не только радикально устраняются обычные трудности опыта, связанные с потерями на поглощение, но, в принципе, даже создается возможность усиления рассеянного излучения. В этом состоит решающее преимущество такой схемы переходов по сравнению с обычной. В то же время пути ее реализации ясны.

II. ГЛАВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ФОРМУЛЫ

Многие свойства рассеянного излучения описываются формулой Крамера — Гейзенберга. Дадим краткую сводку нужных нам результатов, основанных на этой формуле, следуя изложению известной монографической статьи Плачека¹⁴. Пусть простейшая система частиц (атомов) первоначально находилась в состоянии K с энергией E_K . На нее падает световая волна $E = E_0 e^{2\pi i \nu t} + E_0 e^{-2\pi i \nu t}$. Под ее воздействием атомы рассеивают свет. Частота рассеянного излучения ν' равна $\nu \pm \nu_{KN}$, где N — конечное состояние атома с энергией E_N , а $\nu_{KN} = \frac{1}{h} (E_K - E_N)$ (рис. 1, а). Чтобы найти интенсивность рассеяния, задача решается в два этапа. Сначала по методу теории возмущений, во втором ее приближении, определяются собственные функции возмущенного атома. Далее с их помощью образуется матричный элемент дипольного момента и интенсивность вычисляется на основании принципа соответствия по классической формуле Герца. Для амплитуды этого дипольного момента получаем выражение

$$E_{KN} = \frac{1}{h} \sum_R \left\{ \frac{(E_0 M_{KR}) M_{RN}}{\nu_{RK} - \nu} + \frac{M_{KR} (E_0 M_{RN})}{\nu_{RN} + \nu} \right\}, \quad (1)$$

в котором R — промежуточные уровни, M_{KR} и M_{RN} — матричные элементы дипольных моментов, ν_{KR} и ν_{RN} — частоты соответствующих им переходов.

Таким образом, интенсивность (и поляризация) рассеянного света такова же, какую бы излучал диполь Герца, имеющий амплитуду (1) и колеблющийся с частотой ν' .

После акта рассеяния — превращения одного кванта с частотой ν в другой, с частотой ν' , — атомы переходят в состояние N . Если $K = N$, то имеет место несмещенное, рэлеевское рассеяние ($\nu_{KN} = 0$). При $K \neq N$, но $E_K = E_N$ (т. е. при электронном вырождении) реализуется специальный случай комбинационного рассеяния света. Наконец, $K \neq N$ и $E_K \neq E_N$ соответствует обычному комбинационному рассеянию, которое характеризуется появлением в спектре линий с частотами $\nu' = \nu \pm \nu_{KN}$ (знак в зависимости от взаимного расположения уровней K и N). В дальнейшем, для определенности, будет рассматриваться стоксов случай ($\nu' = \nu - \nu_{KN}$).

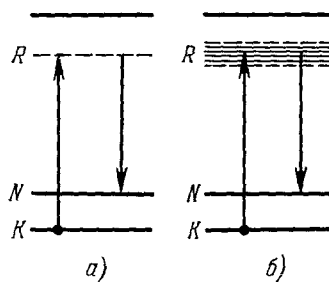


Рис. 1. Схема переходов в комбинационном рассеянии (стоксов случай).

Промежуточное состояние лежит выше начального и конечного.

Амплитуда E_{KN} , выражаемая соотношением (1), является вектором. Принимая, однако, во внимание связь этого вектора с комплексным вектором E_0 световой волны, нетрудно привести (1) к привычной тензорной форме:

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{KN} = \frac{1}{h} \sum_R \left\{ \frac{(M_\sigma)_{KR} (M_\rho)_{RN}}{\nu_{RK} - \nu} + \frac{(M_\rho)_{KR} (M_\sigma)_{RN}}{\nu_{RN} + \nu} \right\}; \quad (2)$$

здесь σ и ρ — символы декартовых координат, остальные обозначения прежние.

Общие правила отбора для интенсивности и поляризации рассеянного излучения непосредственно получаются при учете свойств симметрии тензора $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$. Нужно только не упускать из виду, что он, строго говоря, комплексен, а следовательно, и несимметричен (т. е. его недиагональные члены зависят от порядка колебательных координат). Поэтому имеет смысл разложение тензора $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$ на изотропную, симметричную и антисимметричную части. Каждой из них сопоставляется определенный вид рассеяния, а именно, изотропное (скалярное), квадрупольное и магнитное дипольное рассеяние*). Не выписывая соответствующих выражений, заметим только, что для вещественного тензора $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$ магнитное дипольное рассеяние запрещено. Специальный случай, когда запрет снимается вне резонанса, будет рассмотрен ниже. Существенны также разные правила поляризации трех видов рассеяния. Например, при линейно поляризованном падающем излучении и при надлежащей геометрии возбуждения и наблюдения степень деполяризации изотропного, квадрупольного и магнитного дипольного рассеяния равна 0, 3/4 и ∞ соответственно. Для случая возбуждения спектров естественным светом имеем последовательность величин 0, 6/7 и 2.

Одно из условий, положенных в основу вывода формул (1) и (2), заключается в том, что $\nu \ll \nu_{RK}, \nu_{RN}$. Тем самым исключается резонанс. Действительно, попытка применить эти формулы к случаю резонанса приводит к бесконечно большим величинам E_{KN} и $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$, что лишено физического смысла. Это происходит оттого, что при выводе не учитывалась конечная продолжительность промежуточного состояния. Соответствующее исправление теории, когда начальный и конечный уровни метастабильны, принадлежит Вайскопфу¹⁵. Он показал, что, так же как и в классической модели затухающего осциллятора, проблема вполне исчерпывается добавлением к знаменателям формул (1) и (2) члена, содержащего постоянную затухания. Например, для амплитуд окончательная формула приобретает вид

$$E_{KN} = \frac{1}{h} \sum_R \frac{(E_0 M_{KR}) M_{RN}}{\nu_{RK} - \nu + i\Gamma_R}, \quad (3)$$

где постоянная затухания $\Gamma_R = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\tau_R}$ (τ_R — время жизни состояния R). Второй член из (1), в знаменателе которого имеется сумма частот $\nu_{RN} + \nu$, выпадает, потому что в условиях резонанса он мал и им можно пренебречь. Для наглядности на схеме переходов рис. 1, б виртуальное состояние показано в виде уширенного уровня.

Теперь целесообразно рассмотреть более детально роль промежуточных состояний в рассеянии и относительное положение всех взаимодействующих уровней. До сих пор на рис. 1 промежуточное состояние R

*) Термины «квадрупольное и магнитное дипольное рассеяние» употребляются по формальному сходству с правилами отбора для излучения квадрупольного и магнитного диполя.

изображалось выше начального K и конечного N уровней, которые считались метастабильными. Этому соответствует первый член формул (1) и (2). В данном случае резонанс наступает, когда падающее излучение попадает в область собственного поглощения атома.

Резонанс может, однако, наблюдаться и при ином взаимном расположении всех уровней, а именно, когда промежуточное состояние R лежит ниже начального и конечного. При этом ответственным за резонанс уже будет второй член формул (1) и (2). Математическое условие такого резонанса сводится к равенству $\nu = -\nu_{RN}$. Но так как падающая и излученная частоты в действительности всегда положительны, то это равенство возможно лишь при $E_R < E_K, E_N$. Из рис. 2 видно, что теперь резонанс наступает при совпадении частот стоксовой линии комбинационного рассеяния и излучения (люминесценции) с начального состояния.

Существенно новое обстоятельство при рассеянии света на возбужденных атомах, в частности, реализованном по последней схеме переходов («сверху вниз»), связано с необходимостью учета малых времен жизни начального и конечного уровней. Проблема заключается в невозможности точной фиксации положения этих уровней. Если τ_K — время жизни одного из них, например, K , то по принципу неопределенности его энергия E_K равна $\frac{h}{\tau_K}$ (или $E_K = 4\pi\hbar\Gamma_K$, где Γ_K — постоянная затухания). Вполне очевидно, что теперь поправку в выражении для интенсивности рассеяния должно определять не одно затухание Γ_R , но какая-то комбинация всех величин $\Gamma_R, \Gamma_K, \Gamma_N$.

В связи с рассматриваемой задачей — рассеянием на возбужденных атомах — важное значение также имеет способ заселения высших электронных состояний атома. Возбудить атом можно, например, резонансным образом с помощью источника мощного монохроматического излучения. При этом, однако, будет заселена и, следовательно, сможет излучать только какая-то спектральная часть, вообще говоря, уширенного верхнего уровня. Важно и то, что при таком способе заселения фазовые отношения излученного света целиком определяются свойствами самого источника.

Имеются все же способы заселения верхних состояний атомов, обеспечивающие независимость характеристик испущенного света, в частности, рассеянного, от процесса возбуждения. Таково возбуждение некогерентным континуумом, допускающим равномерное заселение уровня в окрестности резонанса. В случае интересующих нас систем — сложных молекул — проблема равномерного заселения уровней не возникает.

Физическая картина и количественная теория рассеяния света возбужденными атомами были также развиты еще в 1933 г. Вайскопфом¹⁶. Последняя, в свою очередь, покоится на понятиях общей теории Дирака, оперирующей не амплитудами, но вероятностями рассеяния. Поэтому процессы самого возбуждения системы, собственно рассеяния и возвращения системы в начальное состояние рассмотрены Вайскопфом совместно. Для этого потребовалось обобщение формул, описывающих рассеяние, на случай многоквантовых переходов.

Прежде чем охарактеризовать полученные в¹⁶ результаты, обратим внимание на два физических следствия, вытекающих из того факта, что в случае рассеяния света возбужденными частицами мала длительность начального и конечного термов. Изображая, по-прежнему, короткоживущие

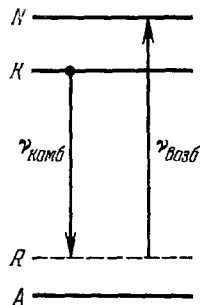


Рис. 2. Схема переходов в комбинационном рассеянии (стоксов случай).

Промежуточное состояние лежит ниже начального и конечного. А — основное состояние

термы более или менее широкой полосой с определенным распределением плотности (рис. 3), нетрудно видеть, что влияние этого обстоятельства, во-первых, сводится к уширению линии рассеянного излучения

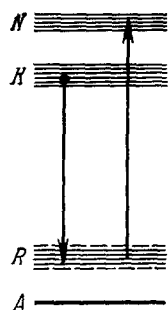


Рис. 3. Схема переходов в комбинационном рассеянии (стоксов случай).

Промежуточное состояние лежит ниже начального и конечного. Учтено конечное время жизни всех уровней (кроме основного, A).

в сравнении с возбуждающей. Менее очевидное влияние заключается в появлении спектральных линий, не содержащихся в формуле Крамерса — Гейзенберга. Понять этот принципиально новый эффект можно следующим образом. Пусть рассеяние возбуждается не очень далеко от острого резонанса. Тогда, как показано на рис. 4, может оказаться, что интенсивность рассеяния с той части уширенного уровня K, которая удалена от его центра тяжести на величину Δ , именно в силу большей остроты резонанса соизмерима с интенсивностью рассеяния, начинающегося из центра тяжести исходного уровня, несмотря на то, что вероятность нахождения атома в последнем состоянии значительно больше. В итоге возникает вторая спектральная линия.

При решении задачи о рассеянии света на возбужденных частицах Вайскопфом сделан ряд упрощающих предположений. Принималось во внимание, что исходное состояние является нормальным или метастабильным. Все выкладки проведены в предположении малой плотности падающего излучения $\rho(\nu)$. Оба эти упрощения исключили необходимость введения еще одного параметра — постоянной затухания исходного (электронного) состояния, правда, в ущерб полноте и общности решения задачи. По той же причине считалось, что исходное состояние невырождено. Исключались также из рассмотрения вырожденные уровни K и N и близкие к ним другие уровни.

В результате решения поставленной задачи с упомянутыми выше ограничениями выведена общая формула для вероятности рассеяния, которая, в частности, описывает и аномальное рассеяние, проявляющееся в дополнительной спектральной линии, смещенной на величину Δ относительно «нормальной». Особый интерес представляют развернутые формулы применительно к трем возможным вариантам резонанса. Приведем в окончательном виде последнюю из них, которая соответствует условию $E_R < E_K, E_N$, т. е. интересующему нас случаю:

$$W_{KN}(\nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} \omega_K(\nu) \frac{h\nu'^3}{c^3} \bar{\rho}(\nu_{KA}) \frac{\Gamma_N/\pi}{(\nu_{NR} - \nu)^2} \times \\ \times \frac{\Gamma_R + \Gamma_K}{\Gamma_R} \frac{\left| \sum_R (M_{KR}e') (M_{RNe}) \right|^2}{(\Gamma_R + \Gamma_K)^2 + (\nu' - \nu_{KR})^2}; \quad (4)$$

здесь ω_K — вероятность заселения уровня K при изотропном возбуждении излучением единичной плотности, $\bar{\rho}(\nu_{KA})$ — усредненная плотность этого излучения, e и e' — световые векторы, характеризующие поляризацию каждого излучения. Если для рассеяния актуально, главным образом, одно промежуточное состояние R, знак суммы можно опустить. Уровень R, в частности, может совпадать с начальным уровнем A.

Как видно, зависимость резонансного рассеяния по схеме «сверху вниз» от свойств комбинирующих уровней достаточно сложна и определяется рядом величин, и в их числе совокупностью постоянных затуха-

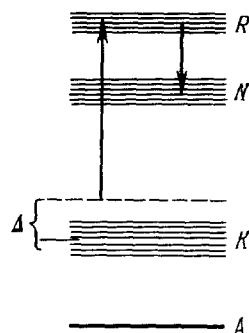


Рис. 4. Схема уровней, поясняющая появление дополнительных спектральных линий.

ния Γ_K , Γ_N и Γ_R . Наиболее существен для интенсивности рассеяния квадрат суммы $(\Gamma_K + \Gamma_R)^2$ в резонансном знаменателе, характеризующий исходный и промежуточный уровни, потому что малое второе слагаемое этого знаменателя — величина $(\nu' - \nu_{KR})^2$, дающая меру остроты резонанса, т. е. спектральной близости рассеянного стоксова кванта к излучению (люминесценции) с исходного состояния K . Определяющая роль принадлежит тому из состояний K и R , чье время жизни короче. Множитель $\frac{\Gamma_R + \Gamma_K}{\Gamma_R}$ в пределе, когда $\Gamma_R \gg \Gamma_K$, стремится к единице. Физический смысл этого заключается в том, что при очень короткоживущих виртуальных состояниях верхние электронные уровни можно рассматривать как метастабильные. Наконец, множитель $\frac{\Gamma_N/\pi}{(\nu_{RN} - \nu)^2}$ характеризует свойства конечного колебательного состояния и имеет порядок величины $\sim 1/\Gamma_N$.

Дадим грубую оценку возможного выигрыша в интенсивности СКР за счет явления резонанса. Будем сравнивать обычное рассеяние в области прозрачности вещества с резонансным рассеянием по рассматриваемой схеме при условии равенства соответствующих матричных элементов дипольных моментов и полного заселения верхнего уровня. Полагая $\Gamma_K = \Gamma_N = 1 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_R = 10 \text{ см}^{-1}$, получаем $I_{\text{рез}}/I_{\text{перез}} = 10^6$. В реальном эксперименте в резонансном случае, как будет показано позже, концентрация исследуемого вещества составляет $10^{-4} - 10^{-6} \text{ моль/л}$. Таким образом, выигрыш интенсивности полностью покрывает дефицит рассеивающих молекул.

Ранее уже отмечалось, что вся теория в работе ¹⁶, строго говоря, справедлива для обычных источников возбуждения. Если последние отличаются большой мощностью, то прежде всего нужно считаться с конечным временем жизни начального состояния A . Однако для сложных молекул, находящихся под воздействием даже весьма мощного излучения, время жизни такого состояния все же остается существенно большим, чем возбужденного. Об этом свидетельствуют кинетические исследования генерации излучения красителями и некоторые другие независимые данные и соображения. Поэтому мы, вероятно, не сделаем большой ошибки, полагая, что характер зависимости вероятности W_{KN} для резонансного спонтанного рассеяния возбужденными молекулами от разных величин, передаваемый формулой (4), и при мощном падающем излучении сохранится в основных чертах.

Эта формула существенна и для качественных суждений о пороге генерации ВКР, поскольку последний определяется всегда, в частности, интенсивностью СКР, отнесенной (в наносекундном диапазоне возбуждения) к единичной ширине спектральной линии ^{17, 18}. В то же время развитие процесса ВКР может быть понято в полной мере, а пороговые условия его возникновения и усиления и коэффициенты спектрального преобразования излучения количественно оценены только на основе детальной кинетической теории. Очень важно также и другое. В условиях достаточной близости частот падающего излучения к одной из собственных частот системы (резонанс) большое значение приобретает учет влияния мощного светового поля на состояние и свойства рассеивающих молекул. Это влияние выражается в уширении и смещении колебательных уровней (эффект Штарка), в создании их неравновесной заселенности (эффект насыщения) и в изменении коэффициентов Эйнштейна. Пренебрежение всеми этими явлениями может оказаться слишком грубым приближением при решении задачи о резонансном ВКР.

Применительно к обычному резонансному ВКР (по схеме «снизу вверх») соответствующая задача с достаточной полнотой решена

Апанасевичем и Ордабаевым². Частные стороны задачи разобраны Платоненко в¹⁹. Все полученные в этих работах результаты с известными оговорками, вероятно, могут быть перенесены и на интересующий нас сейчас случай, если не забывать о физическом смысле введенных величин.

В работе² рассматривается трехуровневая схема. Состояние рассеивающих молекул усредненно описывается при помощи так называемой матрицы плотности, элементы которой удовлетворяют системе дифференциальных уравнений, включающих матричные элементы взаимодействия молекулы с излучением (в классической форме) и величины d_{ik} и γ_{ij} , имеющие смысл вероятности неоптических и оптических переходов.

Предполагается, что к системе приложено бигармоническое поле с частотой ω_1 (излучение лазера) и частотой ω_2 , равной, например, одной из колебательных частот молекулы. В соответствии с общепринятой точкой зрения считается, что вторая составляющая поля в первоначальный момент времени возникает за счет СКР.

При сделанных выше (и некоторых других) упрощающих предположениях для стационарного режима авторы² сводят систему дифференциальных уравнений к трем алгебраическим уравнениям, содержащим различные комбинации величин, имеющих ясный физический смысл. Это — дифференциальный коэффициент Эйнштейна для вынужденного перехода, феноменологически введенная вероятность ВКР (которая должна быть обязательно связана с СКР), поправки к вероятностям вынужденных переходов, обусловленные совместным действием обеих компонент поля и связанные как с уширением, так и со смещением колебательных уровней, вероятности найти молекулу на одном из трех участвующих уровней и, наконец, объемная плотность энергии поля.

Производятся общие и некоторые численные оценки характеристик ВКР в двух случаях.

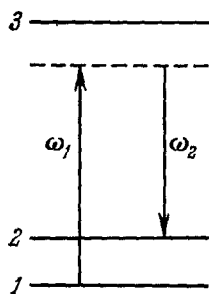


Рис. 5. Схема уровней, поясняющая анализ процесса ВКР в работе².

Первый из них — это квазирезонансное рассеяние, характеризуемое неравенствами $|\omega_{31} - \omega_1| \gg \gamma_{31}$ и $|\omega_{31} - \omega_1| \ll \omega_2$ (рис. 5). При частотной настройке, условно равной $100\gamma_{31}$, и при типичных значениях всех других величин учет смещения или уширения колебательных уровней существует при мощностях возбуждения порядка 10 и 1000 Гвт соответственно. Смещение колебательных уровней приводит к адекватному смещению линии ВКР, не сказываясь заметным образом на его мощности. Наоборот, уширение колебательных уровней может значительно изменить вероятности переходов, а следовательно, и мощность ВКР.

Оказывается, далее, что пороговое значение компоненты поля с частотой ω_1 (т. е. минимальное значение E_1 этой величины, при котором поле E_2 усиливается) в рассматриваемых условиях нечувствительно к резонансу.

Этот последний вывод был подвергнут критике и уточнению в работе¹⁹, где показано, что такая ситуация возникает в результате пренебрежения нерезонансной частью линейных потерь в среде, допустимого только в случае значительной заселенности второго уровня. Если же она мала (что может иметь место, например, в отсутствие заметного насыщения и при рассеянии больших колебательных квантов), то величина порога генерации ВКР в широком спектральном диапазоне условий возбуждения оказывается пропорциональной величине $(\omega_{31} - \omega_1)^2$. Следовательно, резонансное ВКР должно быть особенно эффективным средством исследования линий с большими колебательными частотами.

Второй случай, для которого в ² рассматривается ВКР, — это острый резонанс, когда частоты ω_1 падающего и ω_2 рассеянного излучения отличаются от собственных частот молекулы всего на величины порядка γ_{31} и γ_{32} соответственно. Влияние излучения на состояние и свойства молекул при этом чрезвычайно резко возрастает. Условия, при которых возможно усиление излучения на частоте ω_2 , становятся очень жесткими. Усиление, в частности, всегда будет наблюдаться только в специальных случаях, когда полуширина линии комбинационного рассеяния в точности совпадает с обратной величиной времени жизни d_{21} молекулы на уровне 2 или когда время жизни уровня 2 меньше времени жизни уровня 3. Последнее, по-видимому, выполняется крайне редко.

Очень полезные оценки, допускающие к тому же сравнение с экспериментом, содержатся в работе Платоненко ¹⁹. Он рассматривает переход от квазирезонанса к точному резонансу, по-прежнему различая случаи больших и малых нерезонансных потерь. С точностью до пренебрежения вкладом в нерезонансное рассеяние других промежуточных состояний, максимальное снижение порога генерации K (определяемое отношением $|E_1|_{\text{пор}}^{2\text{нерез}} / |E_1|_{\text{пор}}^{2\text{рез}}$) согласно ¹⁹ для типичных молекулярных характеристик может достигнуть многих порядков величин (10^5 — 10^6). В то же время при преобладании резонансных линейных потерь снижение порога генерации, вообще говоря, проблематично, а его величина во всяком случае должна быть меньшей.

Заслуживает большого внимания также и теоретический анализ условий влияния разных факторов на заселение уровней 2 и 3, выполненный в той же работе ¹⁹. В частности, очень важен учет неравновесной заселенности уровня 2 за счет самого процесса комбинационного рассеяния. Поскольку явление легко моделировать с помощью вспомогательного источника мощного нерезонансного излучения, т. е. бросая на систему одновременно два излучения с разными частотами, выводы теории поддаются проверке. При изложении экспериментального материала этот вопрос будет освещен.

Очень существенным обстоятельством при изучении резонансного ВКР молекулярными системами, которое, насколько нам известно, упущено из виду, является весьма вероятное их триплет-триплетное поглощение. Сущность проблемы состоит в том, что соответствующие переходы попадают в спектральную область, где лежат стоксовы линии ВКР, а достаточное заселение нижнего триплетного состояния при мощном (даже импульсном) возбуждении становится вполне осуществимым. При таком положении вещей в квазирезонансном случае потери на триплет-триплетное поглощение могут доминировать над потерями на синглет-синглетном поглощении и стать серьезной помехой в реализации усиления ВКР. В то же время рассматриваемое нами явление — триплет-триплетное поглощение — открывает заманчивую перспективу изучения резонансных спектров СКР и ВКР, относящихся к нижнему триплетному состоянию и характеризующих, следовательно, колебательные переходы в этом своеобразном электронном состоянии.

Таким образом, уже из беглого обзора литературы видно, что задача получения и интерпретации резонансных спектров ВКР чрезвычайно сложна. Трудности ее решения, однако, с лихвою окупаются объемом научной информации, содержащейся в явлении, которую можно почерпнуть из спектров. Поэтому исследования в данном направлении очень важны и актуальны.

В заключение этого раздела сделаем одно замечание, касающееся специфической особенности комбинационного рассеяния возбужденными молекулами.

Ранее обращалось специальное внимание на то обстоятельство, что тензор рассеяния $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$ в общем случае комплексен. Имелось в виду резонансное рассеяние атомами или молекулами, находящимися в нормальном или возбужденном состояниях, причем на конкретную схему квантовых переходов никаких ограничений не накладывалось. Частично этот вопрос рассмотрен Плачемом¹⁴. Им, например, учитывалось, что комплексность тензора $(\alpha_{\sigma\rho})_{KN}$ в условиях резонанса вызывает увеличение степени деполаризации спектральных линий, связанное с появлением магнитного дипольного рассеяния, запрещенного за пределами резонанса. Именно этой причиной, вероятно, и объясняются результаты исследования поляризационных отношений в спектрах СКР, возбуждаемых внутри полосы поглощения, например, для сероуглерода в²⁰.

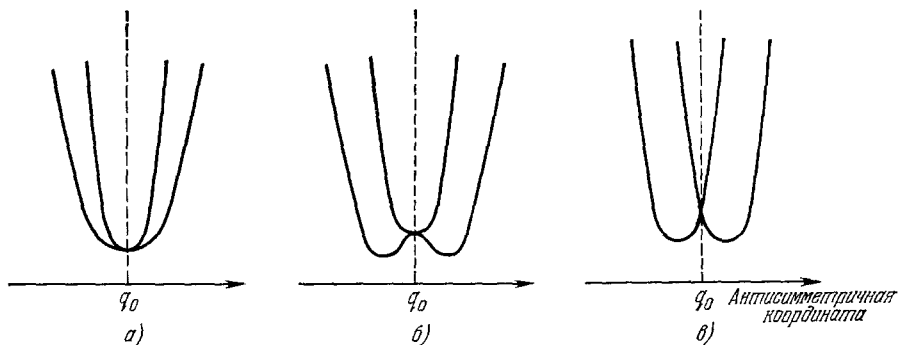


Рис. 6. Различные случаи электронно-колебательного взаимодействия: а) Линейная молекула, слабое взаимодействие, б) то же, сильное взаимодействие, в) нелинейная молекула, сильное взаимодействие. В последнем случае q_0 не соответствует минимуму потенциальной энергии, т. е. возникают неравновесные конфигурации.

Другая причина такого же рода осложнений специфична для сложных, нелинейных молекул, притом практически она существенна именно в случае рассеяния с возбужденных уровней. Речь идет об электронном вырождении, которое снимается некоторыми антисимметричными колебаниями. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее^{21, 22}.

Пусть нелинейная молекула находится, например, в дважды вырожденном электронном состоянии. Учтем электронно-колебательное взаимодействие ($\psi_{\text{полн}} \neq \psi_{\text{эл}}\psi_{\text{кол}}$). Теорема Яна — Теллера утверждает, что в подобной системе имеется по крайней мере одна антисимметричная координата, обуславливающая такое расщепление потенциальной функции, что ее минимумы не соответствуют симметричному положению, а разнесены тем больше, чем сильнее электронно-колебательное взаимодействие. Иначе говоря, при таких колебаниях возникают нестабильные конфигурации (рис. 6). Следствием этого может быть изменение симметрии электронных волновых функций, а вместе с ним и появление магнитно-дипольной части рассеяния.

Известна лишь одна работа²³, в которой среди прочих вопросов теоретически рассмотрено комбинационное рассеяние света гипотетической треугольной плоской молекулой, находящейся в условиях взаимодействия по Яну — Теллеру. Ее авторы непосредственным расчетом показали, что в результате снятия запрета с магнитного дипольного рассеяния степень деполаризации некоторых линий в спектре СКР действительно может стать очень большой, особенно при возбуждении рассеяния линейно поляризованным светом. Могут обнаружиться необычайно интенсивные обертоны. Линии как этих обертонов, так и основных ян-

теллеровских колебаний расщепляются на такое число компонент, которое соответствует степени первоначального вырождения электронного состояния. При очень сильном электронно-колебательном взаимодействии наблюдаемый спектр комбинационного рассеяния лучше интерпретировать как относящийся к обычному рассеянию, но для менее симметричной молекулы. Последнее характерно и для ИК спектров подобных молекул²⁴. Все отмеченное выше может проявиться и в спектрах ВКР, а что касается поляризационных отношений, то проявляются они по крайней мере вблизи порога генерации спектров.

Но если случаи вырожденного электронного нормального состояния совершенно исключительны, то при рассеянии возбужденными молекулами они являются уже типичными. В связи с этим общая теория такого рассеяния резко усложняется, а ее полуклассический вариант, основанный на адиабатическом приближении (ядра движутся гораздо медленнее электронов) и допускающий отделение колебательной собственной функции от электронной, становится уже совсем непригодным ($\Psi_{\text{полн}} \neq \Psi_{\text{эл}}\Psi_{\text{кол}}$). Поэтому экспериментальное решение проблемы получения спектров комбинационного рассеяния, отвечающих колебательным переходам в возбужденных электронных состояниях молекул, поставит перед теоретиками очень серьезную задачу.

III. ТРЕБОВАНИЯ К ИССЛЕДУЕМЫМ ВЕЩЕСТВАМ. ПРОЦЕССЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ РЕЗОНАНСНОМУ ВКР. СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассмотрим сначала условия получения спектров ВКР внутри и вблизи полос собственного поглощения, т. е. невозбужденными молекулами.

Из формулы (3) видно, что резонансное увеличение интенсивности линий рассеяния в этом случае будет определяться константой затухания промежуточного (виртуального) уровня. Чем больше время жизни этого уровня, тем резче резонансный эффект. Поэтому наиболее подходящими для исследования являются вещества с дискретными спектрами электронного поглощения, т. е. с разрешенной, по крайней мере частично, колебательной структурой. Это обстоятельство было экспериментально подтверждено в работах Шорыгина и сотрудников на примере спектров резонансного СКР полиеновых соединений^{25, 26}. По оценке, сделанной в²⁵, время жизни виртуальных состояний для жидких растворов названных веществ по порядку величины равно 10^{-11} — 10^{-12} сек. Дальнейшего увеличения времени жизни можно ожидать в результате кристаллизации вещества при низкой температуре. В этих условиях к тому же очень велико сечение СКР в максимуме линии, а поглощение характеризуется крутым длинноволновым фронтом. Все это создает благоприятную ситуацию для усиления рассеянного излучения.

Однако слишком далеко идти по пути увеличения времени жизни промежуточного состояния не всегда целесообразно. Предел накладывается условием стационарности процесса, т. е., употребляя классическую терминологию, правомочностью выделения вынужденных и собственных колебаний электронного осциллятора. Применительно к спонтанному резонансному излучению с основного состояния этот вопрос детально разобран в работах Шорыгина и Крушинского^{27, 28}. Они различают несколько случаев соответственно соотношению величин $\Gamma_{\text{эл}}$, $\Gamma_{\text{в}}$ и $\omega_{\text{к}}$ (ширин полосы электронного поглощения и линии возбуждающего света и колебательной частоты). При $\Gamma_{\text{эл}} \gg \omega_{\text{к}} > \Gamma_{\text{в}}$ возможно резонансное комбинационное рассеяние, отличающееся от нерезонансного в основном резким возрастанием интенсивности спектра. Характер распределения

интенсивности по спектру остается типичным для рассеяния. Положение и контур смещенных линий зависят от аналогичных параметров возбуждающего света. Доля послесвечения во вторичном излучении очень мала. Если $\omega_k > \Gamma_{эл} > \Gamma_v$ (что выражается в появлении колебательной структуры полосы поглощения), спектр вторичного излучения приобретает некоторые черты люминесценции. В частности, он становится шире за счет аномальной интенсивности обертонов разного порядка, приблизительно совпадающих по положению с колебательными максимумами. Авторы ^{27, 28} связывают эти спектры с переходными явлениями I рода. Они наблюдались в работах ^{29, 26}. По мере дальнейшего уменьшения $\Gamma_{эл}$ ($\omega_k > \Gamma_{эл} \cong \Gamma_v$) в спектре вторичного резонансного излучения начинают доминировать особенности люминесценции: в каждой спектральной линии приблизительно воспроизводится контур собственных линий осциллятора, ослабляется или полностью исчезает зависимость положения спектра от частоты возбуждающего света, становится большой доля послесвечения. Можно сказать, что спектр вторичного излучения «забывает» об условиях возбуждения. По терминологии, принятой в ^{27, 28}, это соответствует переходным явлениям II рода. Резонансные люминесценция и СКР могут также сосуществовать (см., например, ¹⁷).

Таким образом, в работах ^{27, 28} показано, что отнесение резонансного вторичного излучения к рассеянию или люминесценции в существенной

степени определяется свойствами изучаемой системы и условиями эксперимента.

Как уже отмечалось, при возбуждении спектров ВКР в полосе поглощения за счет внутримолекулярного переноса энергии может быть достаточно заселен нижний триплетный уровень. Поэтому в общем случае нужно считаться с триплет-триплетным поглощением, которое обычно смещено в длинноволновую часть спектра относительно синглет-синглетного поглощения. В эту же область попадают стоксовы линии ВКР с типичными частотами.

Накопление молекул в триплетном состоянии определяется спектральным положением поглощения, временами релаксации всех переходов, а следовательно, и физическим состоянием вещества, продолжительностью и мощностью импульса. В жестких матрицах и при низкой температуре условия для этого процесса особенно благоприятны. Поэтому потери на триплет-триплетное поглощение вполне реальны. Относительное положение спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения приведены на рис. 7, заимствованном из работы ³⁰.

Перекачка молекул с исходного электронного состояния, например, в триплетное, вредна сама по себе и потому, что этот процесс конкурирует с ВКР. Если при соответствующих условиях добавок начи-

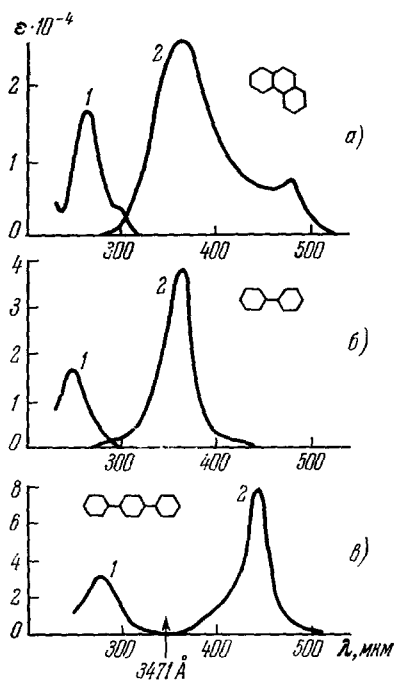


Рис. 7. Спектры синглет-синглетного (1) и триплет-триплетного (2) поглощения жидких растворов некоторых веществ согласно данным работы ³⁰:

а) 9, 10-дигидрофенантрена, б) дифенила, в) п-терфенила.

нается генерация, то она способна полностью подавить комбинационное рассеяние невозбужденными молекулами в силу того, что ее порог, как

правило, значительно ниже. Существенно также истощение импульса, затрачиваемого на возбуждение конкурирующих с ВКР переходов.

Другая помеха связана с вероятным поглощением в синглетном канале за счет переходов с первого возбужденного уровня на следующий, более высокий. Этот процесс может играть роль при достаточном заселении исходного состояния. Если достигается инверсия и начинается генерация, то поглощение такого рода иногда заметно и действительно наблюдается по косвенным проявлениям. Относящиеся сюда факты будут рассмотрены при обсуждении вопроса о поведении красителей.

Радикальным выходом из положения, казалось бы, является использование для исследования ВКР систем Шпольского. Еще в 1952 г. Шпольский с сотрудниками показал, что вещества, закристаллизованные при малом содержании (10^{-3} — 10^{-7} моль/л) в нейтральных растворителях, таких, как нормальные углеводороды, при низкой температуре обнаруживают дискретные спектры поглощения и испускания^{31, 32}. Этот замечательный эффект, получивший в литературе впоследствии название эффекта Шпольского, стал предметом множества исследований и превратился в уникальный метод получения информации о колебательных переходах в возбужденных электронных состояниях молекул^{32, 33}. Таким образом, идея заключается в подборе таких систем Шпольского, для которых возбуждающая линия попадает в промежуток между линиями поглощения. Разумеется, такие системы могут оказаться перспективными лишь при условии $\Gamma_{эл} > \Gamma_v$ (см. выше). Самостоятельную и интересную задачу при этом представляет импульсное возбуждение квазилинейчатых спектров испускания в том случае, когда возбуждающая линия близка к линии поглощения.

Принимая во внимание все сказанное выше, самыми подходящими объектами исследования резонансного и квазирезонансного ВКР возбужденными молекулами следует считать ароматические конденсированные соединения, которые, как правило, поглощают в близкой ультрафиолетовой области спектра. Тем самым определяется и источник возбуждения. Это — гармоника излучения рубинового лазера ($\lambda = 3471 \text{ \AA}$ *).

В основу метода возбуждения квазирезонансных спектров в работах^{3, 36} положено открытое Сущинским с сотрудниками явление генерации ВКР в поликристаллических веществах³⁷. Замороженная до поликристаллического состояния жидкость или мелкий порошок облучались сфокусированным пучком излучения гармоники рубинового лазера мощностью 1—3 Мвт.

Фотографирование спектров производилось с помощью кварцевого спектрографа ИСП-66 на пленку «Панхром-10». В отдельных случаях использовался спектрограф СТЭ-1. Наблюдение велось в отраженном свете под произвольным углом. Вещества — стильбен, толан, нафталин, бензол, толуол и другие, а также соответствующие матрицы охлаждались до температуры 77° К.

Для наблюдения резонансного ВКР возбужденными молекулами по схеме переходов «сверху вниз» требуется выполнение двух условий. Во-первых, необходимо создание инверсной заселенности, а следовательно, и возникновение генерации (вынужденная люминесценция), с которой резонирует ВКР. Во-вторых, нужно быть уверенным, что верхнее

*) По данным ряда измерений (см., например, ^{34, 35}) ширина линии $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ излучения рубинового лазера, работающего в режиме гигантского импульса (при модуляции добротности с помощью пассивного затвора), лежит в пределах $0,01$ — $0,02 \text{ см}^{-1}$. Спектральная ширина гармоники еще меньше.

электронное состояние дискретно. Инверсная заселенность в красителях — наиболее подходящих веществах для таких исследований — достигается легко⁹. Менее определенно до последнего времени обстояло дело со вторым вопросом — с дискретной структурой полос поглощения, по крайней мере в жидких растворах. Существенна также относительная длительность верхнего и нижнего состояний. Дадим в связи с этим краткую сводку основных экспериментальных фактов и результатов по исследованию генерационных свойств красителей, отнюдь не претендуя на полноту охвата литературы и на исчерпывающий характер изложения этой большой и самостоятельной проблемы.

Для глубокого понимания всех процессов, происходящих в красителях при их облучении мощным световым импульсом, вообще говоря, нужно рассматривать достаточно сложную схему уровней. Она приведена на рис. 8. Левая часть схемы относится к синглетному, правая часть — к триплетному каналам. Сплошными стрелками, как обычно, показаны оптические переходы, а волнистые стрелки характеризуют пути неоптического превращения энергии. τ_{ij} означают соответствующие времена релаксации. Однако многие свойства генерации могут быть уже поняты на основе самой простой модели, представляющей собой два уширенных уровня. Всесторонний теоретический анализ такой модели, в которой в явном виде даже не принимались в расчет релаксационные характеристики каждого из уширенных уровней, выполнен Степановым и Рубиновым⁹. Ими установлены требования к свойствам рабочего вещества. В частности, было показано, что оптимальные условия генерации достигаются (при максимальной вероятности соответствующего спонтанного перехода) в таких соединениях, чьи спектры поглощения и испускания имеют наиболее широкие полосы. С помощью развитой теории удалось объяснить (и предсказать) ряд фактов, например, поведение коэффициента усиления в за-

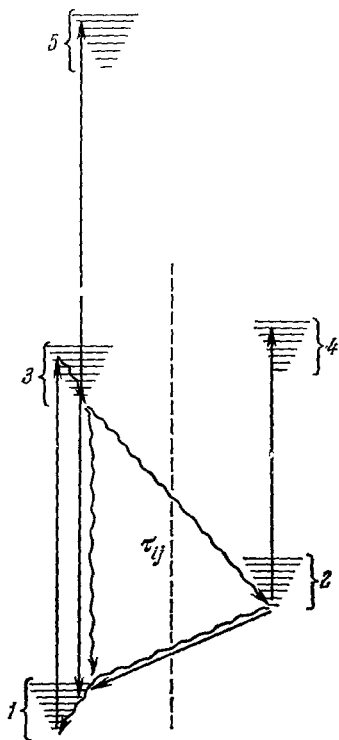


Рис. 8. Общая схема уровней, поясняющая процесс генерации света красителями. Левая часть относится к синглетному, правая — к триплетному каналам.

висимости от частоты и спектрального состава падающего излучения, концентрации и температуры вещества в растворе, взаимного положения и формы полос поглощения и люминесценции, параметров резонатора и др. Вычислены пороги и мощность генерации.

Ряд известных уже к моменту составления обзора Степановым и Рубиновым, а также установленных позже фактов, однако, не укладывается в идеализированную схему, рассмотренную выше, и поднимает некоторые принципиально важные вопросы.

Пожалуй, самое интересное связано с проблемой так называемого «прожигания дырки» в полосе поглощения ряда красителей, т. е. их локального просветления. Этот эффект, по-видимому, впервые наблюден Россом на примере красителя «судановый черный В» при его возбуждении рубиновым лазером³⁸. Аналогичный результат получен в работах Соффера и Мак-Форланда³⁹, а также Спета и Бортфельда⁴⁰ для свободного

фталоцианина и полиметиновых красителей соответственно. Однако, ранее в опытах Гайрза и Компода⁴¹, Козоноцкого, Гаррисона и Стэндера⁴², а также Армстронга⁴³ было показано, что свободные и металлозамещенные фталоцианины просветляются по всей полосе. Особое положение красителей последнего типа подтверждено Спетом и Соьем⁴⁴. Впоследствии эта проблема была предметом еще ряда исследований, которыми твердо установлено, что существуют красители двух типов: насыщающиеся локально и главным образом по всей полосе^{45, 46, 47}. Одновременно путем варьирования спектральной ширины гигантского импульса и измерения пропускания в зависимости от его мощности и другим методом было установлено, что нижний предел ширины «прожигаемой дырки» составляет менее 1 см^{-1} ^{47, 48}.

Одна естественная возможность интерпретации описанных выше фактов заключалась в предположении, что локальное просветление происходит в пределах уширенного, но все же дискретного колебательного уровня верхнего состояния. Иначе говоря, верхнее электронное состояние при этом рассматривалось как неоднородно уширенное, причем его неоднородное уширение связывалось с разными центрами поглощения, т. е. с дискретным набором молекул, поглощающих свет в условиях разного окружения, определяющего силовое поле. Такова, например, теоретическая работа⁴⁹.

К аналогичному выводу первоначально пришли также Соффер и Мак-Форланд³⁹, которым, однако, после поставленных ими удачных опытов по сужению полосы генерации ряда красителей путем введения в резонатор дифракционной решетки в качестве зеркала пришлось отказаться от своей точки зрения и принять, что полоса поглощения уширена преимущественно однородно⁵⁰.

Другой аргумент против предположения о неоднородном уширении верхнего состояния Басс и Дойч склонны видеть в результатах своей работы по усилению гармоник ВКР толуола и сероуглерода на растворах полиметиновых красителей⁵¹. Оказалось, что усиление линий сопровождается резким ослаблением всей полосы генерации. По мнению авторов⁵¹, такое широкополосное усиление как раз и свидетельствует о весьма быстрой релаксации в системе подуровней верхнего состояния, т. е. об однородном уширении полосы поглощения. Аналогичные наблюдения сделаны позже в работе Деркачевой и Соколовской⁵². Заметим, однако, что в независимо произведенных опытах по усилению линий ВКР в работе⁵³ существенного ослабления полосы генерации в процессе усиления не обнаружено.

Очень важным шагом вперед было изучение кинетики генерации света красителями. К сожалению, в литературе известно всего три работы данного направления.

В одной из них, выполненной Гиббсом и Келлоком, прослежена кинетика развития полос генерации в растворах криптоцианина и хлоралюминиевого фталоцианина⁵⁴. В первом случае констатируется смещение полосы со временем в длинноволновую часть спектра. Временная развертка полосы имеет дискретную структуру. Во втором случае таких эффектов нет.

Результаты, относящиеся к криптоцианину, интерпретируются, по нашему мнению, без достаточных оснований, как свидетельство неоднородного уширения только нижнего состояния.

В работе Басса и Штейнфельда⁵⁵ также показано отчетливое развитие свечения во времени, причем отмечается, что максимум свечения для коротких волн достигается раньше, чем для более длинных. Причина усматривается в возникновении индуцированного поглощения. Подчеркивается

также, что большой стоксов сдвиг благоприятствует генерации. Поэтому плохо генерируют или вовсе не генерируют фталоцианиновые красители. Если полосы поглощения и люминесценции почти совпадают, то генерация не возникает потому, что схема перерождается в двухуровневую, не обеспечивающую инверсию. Такие системы в полуклассическом приближении должны давать лишь слабые спектры комбинационного рассеяния. Следуя общепринятым представлениям, авторы⁵⁵ принимают, что релаксация избытка колебательной энергии в возбужденном электронном состоянии для больших молекул в жидких растворах происходит за времена не больше 10^{-10} — 10^{-11} сек. Наоборот, для нижнего электронного состояния на основании собственной работы и результатов исследования другими методами время жизни колебательных уровней считается значительно большим. Для него берутся пределы 10^{-6} — 10^{-8} сек. В жестких, в частности, кристаллических системах при низкой температуре картина, вероятно, такая же (это касается относительных оценок). Естественно только ожидать, что в этом случае и верхнее состояние неоднородно уширено. Об этом свидетельствует тот факт, что некоторые монокристаллы при низкой температуре обнаруживают дискретные спектры.

Наконец, в последней работе кинетического направления, которая была проведена Фармером, Гуттом, Тейлором и Каганом⁵⁶, установлено для раствора полиметинового красителя систематическое со временем смещение полосы генерации к большим длинам волн. Для каждого промежутка времени полоса обнаруживает структуру с двумя максимумами на краях. При некоторой концентрации вещества временной ход полосы генерации перестает меняться монотонно, достигается максимальное спектральное смещение (примерно в середине импульса), после чего смещение меняет знак. Это поведение полосы во времени ставится в связь с включением в процесс триплет-триплетного поглощения. Детализация роли последнего не дается.

Явление «прожигания дырки» в полосе поглощения красителей, как уже подчеркивалось выше, имеет большое значение в связи с проблемой характера уширения уровней, а следовательно, и соответствующих времен жизни. Эта сторона дела определяет перспективы получения спектров ВКР по схеме переходов «сверху вниз» и сам подход к их интерпретации. Не менее важно знать, как велико и чем обусловлено остаточное поглощение в области частоты падающего излучения, т. е. какова глубина этой «дырки», и выяснить условия просветления красителей по всей их полосе поглощения.

Названные вопросы были предметом обстоятельного исследования, выполненного Герчером, Чу и Стокманом⁵⁷, которые дали критический обзор всего относящегося сюда материала, дополнили его собственными результатами по селекции частот в опытах с двумя лазерами и проанализировали процессы генерации с помощью кинетических уравнений. Ими сделано заключение, что при накачке широкая полоса поглощения распадается на ряд спектральных областей. Для хлоралюминиевого фталоцианина, растворенного в пиридине, соответствующее этому процессу время релаксации имеет величину $5 \cdot 10^{-12}$ сек. Остаточные потери в рассматриваемом веществе велики и обусловлены главным образом синглет-синглетными переходами на возбужденных уровнях. Поэтому красители данного типа плохо работают в качестве модуляторов добротности при больших мощностях (выше ~ 10 Мвт/см²). Разное поведение этих красителей в зависимости от мощности возбуждения, вероятно, является причиной кажущегося противоречия в литературных данных. Наоборот, криптоцианину и, по-видимому, другим полиметиновым красителям

в условиях мощного возбуждения в высокой степени присуще свойство локального просветления при малых остаточных потерях. Его вероятная природа двояка. В частности, она связана с обеднением неоднородно уширенного основного состояния в спектральном интервале $1-60 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, по признакам большого стоксова сдвига и меньших остаточных потерь полиметиновые красители как объекты исследования резонансного ВКР в возбужденном состоянии заслуживают безусловного предпочтения.

Всестороннее обсуждение всего комплекса интересующих нас вопросов, наряду с изложением новых экспериментальных данных, содержится в одной из последних работ по генерации красителей, выполненной Вебером и Бассом⁵⁸. Исследовались родамины В и 6G, 7-гидроксикумарины и антрацен. Вещества подбирались по принципу особенностей их спектров поглощения и испускания, в частности, по величине стоксова сдвига. Экспериментальный метод заключался в изучении кинетики генерации при временной задержке посредством ячейки Покельса. Теоретическая обработка результатов производилась составлением и решением (с помощью машинной техники) кинетических уравнений при разных начальных условиях. Для родамина 6G показано согласие простейшей схемы с опытом и влияние момента открывания затвора на ширину полосы генерации. В случае 7-гидроксикумарина последняя зависимость отсутствовала. Отсюда следовали оценки времен релаксационных процессов. На примере родамина В и антрацена продемонстрирована роль потерь на триплет-триплетное поглощение. Тем самым показано, что в отдельных случаях такие потери вполне реальны и их надо принимать в расчет.

Таким образом, результаты разносторонних исследований генерационных характеристик, равно как и особенностей поглощения и люминесценции красителей в жидких растворах и некоторые побочные эффекты, совместимы с моделью, в которой верхнее состояние считается преимущественно однородно уширенным, а нижнее — неоднородно. Во всяком случае они доказывают, что время жизни колебательных уровней нормального состояния должно быть существенно большим, чем возбужденного. Весьма вероятно, что последний вывод сохраняет свою силу и в жестких системах при низкой температуре. Что же касается характера уширения полосы поглощения таких систем, то имеются экспериментальные данные, прямо доказывающие наличие колебательной структуры полос в разных красителях и, в частности, в полиметиновых⁵⁹.

Итак, перспективными веществами для исследования резонансного ВКР возбужденными молекулами являются полиметиновые красители (и, в частности, криптоцианин), замороженные при малой концентрации в стеклообразных или (предпочтительнее) кристаллических матрицах. Создание практически полной инверсии и возбуждение генерации в таких системах могут быть легко осуществлены с помощью гигантского импульса рубинового лазера. Если стоксово смещение не очень велико, он же может служить для возбуждения самого резонансного ВКР, по крайней мере при больших колебательных частотах. Это видно из рис. 9. В общем случае удобнее использовать вспомогательный источник излучения несколько меньшей частоты. Годным, в принципе, является комбинационный лазер.

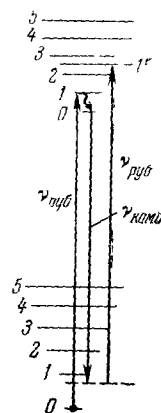


Рис. 9. Схема накачки и возбуждения ВКР на колебательных переходах верхнего электронного состояния с помощью рубинового лазера.

Рассматривается случай небольшого стоксова сдвига и больших колебательных частот

IV. КВАЗИРЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ ВКР НЕВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Исследование этой проблемы осложняется одновременным влиянием на порог и интенсивность ВКР, кроме резонансного эффекта, еще другого фактора, связанного с изменением частоты возбуждающего света. Речь идет о пропорциональности интенсивности комбинационного рассеяния величине $(\nu \pm \nu_{\text{кол}})^4$, где $\nu_{\text{кол}}$ — частота колебательной линии, а нижний знак соответствует стоксову случаю рассеяния.

Единственная известная нам работа, позволяющая оценить вклад частотного множителя в ВКР, выполнена Хохловым, Ахмановым и сотрудниками⁶⁰. Они возбуждали спектры ВКР в жидких бензоле и циклогексане сфокусированными пучками основного излучения рубинового лазера

($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) и гармоники неодимового лазера ($\lambda = 5328 \text{ \AA}$). При этом оказалось, что порог ВКР в последних опытах, например, для бензола, примерно вдвое ниже.

Уже только за счет множителя $(\nu - \nu_{\text{кол}})^4$ следовало бы ожидать почти трехкратного уменьшения порога генерации. С другой стороны, авторы⁶⁰ не учитывали меньшей расходимости светового пучка гармоники неодимового лазера по сравнению с рубиновым. Поэтому истинная картина несоответствия ожидаемых и полученных

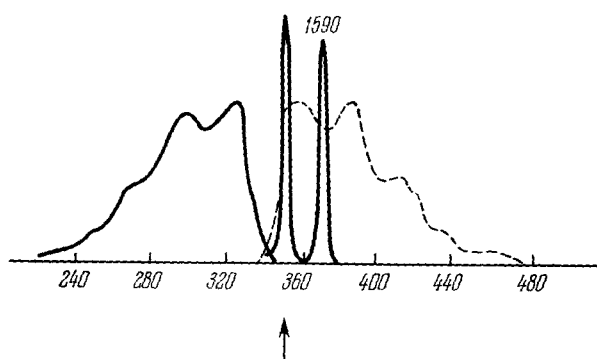


Рис. 10. Спектр поглощения (сплошная линия), люминесценции (штриховая линия) и ВКР стибена.

Стрелкой отмечена возбуждающая линия $3471 \text{ \AA}$. Число — колебательная частота линии ВКР в обратных сантиметрах.

результатов еще более разительна. К тому же известный (хотя и небольшой) вклад в измеренные величины должен вносить и резонансный эффект. Правда, в работе⁶² не учитывалось, что модуляция добротности с помощью вращающейся призмы, примененная в неодимовом лазере, обуславливает большую ширину генерируемой линии. Следовательно, уширится и ее гармоника. Это в какой-то степени может компенсировать эффект ее меньшей расходимости.

Принимая во внимание все сделанные оговорки, можно все же считать установленным, что в плачевской области закон изменения интенсивности ВКР от частоты гораздо менее резок, чем $(\nu \pm \nu_{\text{кол}})^4$.

Значительно ближе к полосе поглощения удалось приблизиться при исследовании ВКР авторам работы³. Это можно проиллюстрировать спектром ВКР мелкокристаллического стибена, который наряду со спектрами поглощения и люминесценции в схематическом виде приведен на рис. 10. В этом случае расстояние возбуждающей линии ($\lambda = 3471 \text{ \AA}$) до первого колебательного максимума дискретной полосы поглощения составляет всего 2000 см^{-1} . Спектр люминесценции, показанный на рис. 10, принадлежит самому веществу, а не каким-либо примесям. Существование люминесценции с СКР ранее наблюдал Шорыгин с сотрудниками^{25, 26}. Возбужденная в ВКР линия 1590 см^{-1} относится к антисимметричному колебанию бензольных колец. Хотя точные значения порогов генерации измерить не удастся, а сопоставление их с соответ-

ствующими величинами при возбуждении основным излучением лазера затруднительно ввиду неподдающихся учету различий в условиях опыта. Все же очевидно, что они гораздо выше тех, которые следовало бы ожидать, приняв во внимание только сечение СКР. Действительно, оценка по известной формуле полуклассической теории показывает, что для стильбена сечение СКР за счет резонансного эффекта должно было бы увеличиться не менее чем в 10^4 раз. Отсюда следует, что имеются процессы, препятствующие резонансному ВКР, и что закон $I \sim (\nu - \nu_{\text{хол}})^4$ не выполняется.

В той же работе, а также в ³⁶, были исследованы спектры других ароматических конденсированных систем — толана и нафталина. По сравнению со стильбеном эти вещества начинают заметно поглощать в более коротковолновой части спектра. Поэтому они практически прозрачны для падающей радиации, с чем, вероятно, связана относительно более высокая интенсивность их линии ВКР (2225 и 1380 см^{-1} соответственно). Увеличение мощности возбуждения (до 3 Мвт) приводит к появлению в спектре нафталина двух гармоник основной линии, а в спектре толана — к одной слабой гармонике. Это видно на рис. 11.

В качестве других объектов, на которых изучено влияние приближения частоты возбуждающего света к области собственного поглощения, были закристаллизованные жидкости: бензол, толуол, стирол и хлорбензол. Особенность первых трех веществ заключается в том, что их спектры ВКР содержат по две и три линии.

В частности, в спектре бензола наряду с полностью симметричными скелетными колебаниями возбуждаются также колебания связей С — Н, правда, в виде более слабой линии (у толуола картина обратная). При учете только свойств СКР тех же веществ этот результат понять трудно, так как полосы поглощения, актуальные для колебания связей С — Н, лежат в более коротковолновой области, чем таковые для скелетных колебаний. Ниже будет сделана попытка истолковать это явление.

В связи с последними наблюдениями, в ³⁶ было проведено дополнительное исследование некоторых предельных углеводородов и ацетона, в которых колебания связей С — Н могли возбуждаться в условиях отсутствия конкуренции со скелетными колебаниями. Во всех случаях (гексан, гептан, нонан, октан и ацетон) в спектрах ВКР обнаружены линии названных колебаний.

Спектр ВКР сероуглерода в работах ^{3, 36} не удалось возбудить ни в чистом, замороженном веществе, ни в застеклованных матрицах, содержащих различные его концентрации (вплоть до минимальной $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В этом случае возбуждающая линия попадает в окрестность слабой полосы собственного поглощения вещества ($\lambda_{\text{max}} = 3200 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{max}} = 70$). Коэффициент экстинкции линии 3471 $\text{\AA}$ составляет всего 4 (тогда как для стильбена он равен ~ 12). Отрицательный результат кажется странным,

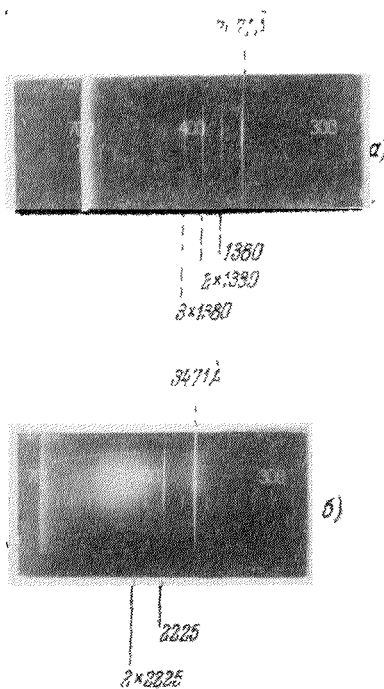


Рис. 11. Спектры ВКР нафталина (а) и толана (б) при температуре 77° К.

потому что сероуглерод, облучаемый вне области поглощения, как известно, отличается самым низким по сравнению со всеми исследованными к настоящему времени веществами порогом генерации ВКР, а его резонансный спектр СКР возбуждается достаточно легко²⁰.

Оказались безуспешными и попытки возбудить гармоникой спектры ВКР ряда других соединений (бромформа, ортодихлорбензола, парадихлорбензола, дифенила, бромдифенила, 4,4'-дибромдифенила, бромдиметиланилина, хинолина, антрацена и дифенилбутадиена). В последнем случае применен метод матриц и концентрация вещества доводилась до 10^{-2} моль/л.

Одна, хотя и далеко не единственная, причина трудностей возбуждения ВКР, как уже отмечалось, связана с потерями на поглощение. Имеется в виду поглощение в синглетном и триплетном каналах схемы рис. 8. Поэтому в³⁶ была предпринята попытка распространить исследования на системы Шпольского^{*)}.

Однако и при исследовании систем Шпольского в работе³⁶ были получены отрицательные результаты: ни в одном из случаев не удалось возбудить спектры ВКР в области квазилинейчатого поглощения. В то же время сами дискретные спектры испускания Шпольского ряда веществ при возбуждении линией 3471 Å получались без труда. Некоторые примеры этого приведены на рис. 12. Применение в этих опытах спектрального прибора с большой дисперсией показало, что ширина линий в спектрах испускания Шпольского при импульсном возбуждении имеет величину около $20-25 \text{ см}^{-1}$. Эти значения превосходят типичные для тех же спектров, возбужденных источником сравнительно маломощного непрерывного излучения. Отмеченный факт может быть обусловлен несколько более высокой локальной температурой образца в фокусе падающего светового импульса.

Возникает вопрос: к какому именно, к вынужденному или спонтанному процессам отнести полученные в³⁶ спектры Шпольского? Ответить на него определенно

пока, по-видимому, нельзя. Однако результаты недавней работы Кольманшпергера⁶¹ позволяют связать эти спектры скорее с вынужденным излучением. Основанием является тот факт, что порог их генерации очень низок (всего около 50 *вт*), что непосредственно было показано цитированным автором, которому удалось получить генерацию

^{*)} Ширина компонент квазилинейчатых спектров поглощения Шпольского обычно составляет не менее нескольких обратных сантиметров. Поэтому условие $\Gamma_{эл} \gg \Gamma_v$ всегда соблюдается

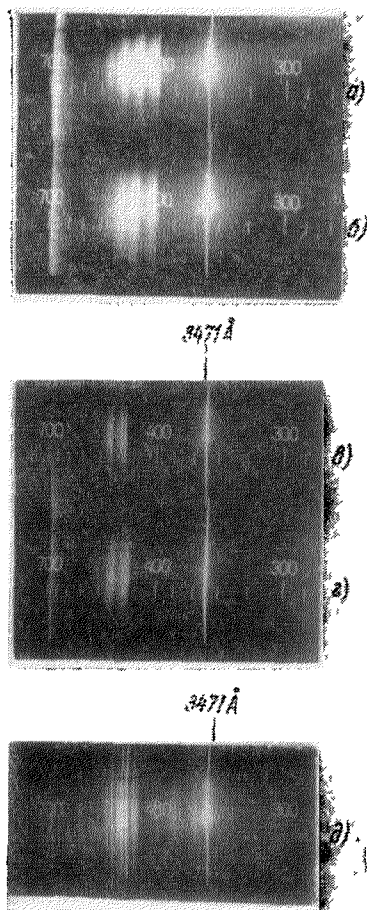


Рис. 12. Спектры растворов 9-метилантрацена ($C = 10^{-5}$ моль/л) в гексане (а) и ацетоне (б), перилена ($C = 10^{-5}$ моль/л) в гексане (в) и ацетоне (г) и коронена ($C = 10^{-5}$ моль/л) в гептане (д).

при помещении образца, представляющего собой типичную систему Шпольского, в резонатор (раствор коронена в сложном растворителе при 100° K).

На первый взгляд неясно, почему дискретные спектры Шпольского достаточно отчетливы, хотя возбуждающая монохроматическая линия в ряде случаев попадает даже в промежуток между линиями поглощения. о чем можно судить по литературным данным, а резонансные спектры ВКР тем не менее не возбуждаются?

Причина, вероятно, кроется в наличии заметной по интенсивности сплошной составляющей спектров поглощения Шпольского. Большая мощность падающего излучения наряду с очень низким порогом возбуждения спектров испускания Шпольского, по-видимому, задает направление этого конкурирующего с ВКР процесса. Кроме того, становится реальным и заселение нижнего триплетного уровня системы, переход с которого в высшее триплетное состояние обуславливает потери на поглощение в стоксовой области спектров ВКР *).

В работе ³⁶ было также изучено влияние на спектры ВКР одновременного освещения вещества преобразованным и исходным излучениями лазера. Авторы рассчитывали, что при ступенчатом механизме возбуждения ВКР в некоторых направлениях, благодаря специфическому угловому распределению интенсивности, для антистоксова рассеяния можно пренебречь обратным (конкурирующим) процессом ($\nu_{\text{антист}} \rightarrow \nu_{\text{в}}$) и, таким образом, получить усиление на антистоксовых частотах без выполнения условий синхронизма ¹⁷. При этом предполагалось также, что весьма мощное исходное излучение лазера за счет возбуждаемого им стоксова ВКР способно существенно увеличить заселенность первого колебательного уровня (вплоть до насыщения) и тем самым снизить порог генерации ВКР в антистоксовой области спектра.

Результаты опытов целиком подтвердили отправную идею. Обнаружено, в частности, что сложный состав падающего излучения приводит к возбуждению наряду со стоксовыми также и антистоксовых линий ВКР. Например, в спектре ВКР замороженного бензола антистоксова компонента оказалась почти столь же интенсивной, как и стоксова, что видно на рис. 13. Появление антистоксовых линий, вероятно, сопоставимо не только с заселенностью исходного для них колебательного состояния, но и с более близкими к резонансным условиям их возбуждения. Хорошо известно, что отступление отношения интенсивностей $I_{\text{ст}}/I_{\text{антист}}$ от равновесного значения является одним из критериев приближения СКР к области резонанса ¹⁴. Таким образом, в работе ³⁶, по-видимому, наблюдается истинное, а не параметрическое ВКР на антистоксовых частотах.

Тот факт, что колебания связей С — Н сравнительно легко возбуждаются в ВКР в квазирезонансных условиях, можно объяснить на основе теоретических расчетов Платоненко ¹⁹. Как уже отмечалось, автор этой работы показал, что в отсутствие заметного насыщения и при рассеянии больших колебательных квантов порог генерации ВКР может быть пропорционален квадрату величины, являющейся мерой остроты резонанса.

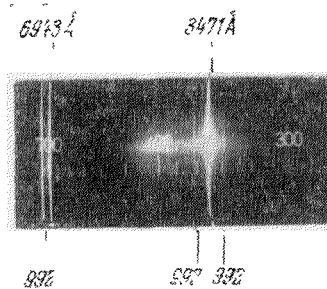


Рис. 13. Спектр ВКР замороженного бензола при одновременном облучении преобразованным и основным излучением лазера.

*) Предполагается взаимодействие центров, ответственных за дискретную и сплошную компоненты спектров.

Если же эти условия не выполняются, то порог генерации оказывается независимым от близости к резонансу, что вытекает и из теории Апанасевича и Ордабаева². Следовательно, резонансное ВКР должно особенно эффективно влиять на снижение порогов генерации линий колебания связей С — Н, потому что им соответствуют большие частоты.

Авторы³⁶ также измерили пороги генерации ВКР в некоторых поликристаллических веществах. Мерой порога была обратная величина предельного ослабления импульса с помощью проградуированных сеток.

Обнаружено, что порог генерации колебаний С — Н вдвое ниже, чем для скелетных колебаний. Для последних не установлено никакой явной корреляции между величиной порога и близостью возбуждающей линии к полосе поглощения. Это, в общем, согласуется с выводами теории Платоненко.

Таким образом, из результатов рассмотренных исследований следует вывод о чрезвычайной сложности процесса резонансного ВКР, который

не может быть описан только при учете поведения спектров СКР тех же веществ. Ясно также, что снижение порогов генерации ВКР и увеличение коэффициентов преобразования излучения за счет резонансного эффекта вряд ли достижимо. В то же время показана перспективность использования систем Шпольского как источников мощного дискретного излучения и в связи с изучением колебательных переходов в нормальных и возбужденных молекулах при их импульсном облучении.

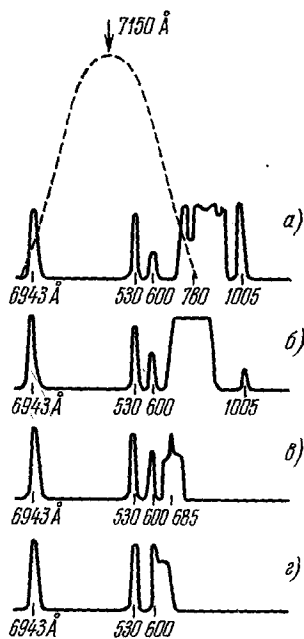


Рис. 14. Схематическая микрофотограмма спектров растворов криптоцианина в глицерине при возбуждении рубиновым лазером.

Концентрация, *моль/л*: а) 10^{-4} , б) $5 \cdot 10^{-5}$, в) 10^{-3} , г) $5 \cdot 10^{-4}$. Штриховой линией показан спектр поглощения раствора криптоцианина в глицерине (при охлаждении раствора до температуры 150°K максимум полосы не смещался).

V. РЕЗОНАНСНОЕ ВКР ВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Первое сообщение о таком эффекте содержится в работе¹⁰. Исследовались застеклованные при температуре 77°K растворы криптоцианина в глицерине при разной концентрации вещества. Полученные в¹⁰ спектры схематически показаны на рис. 14. В спектре рис. 14, а отчетливо видны линии испускания 530, 600 и 1005 см^{-1} , а также узкая линия поглощения 780 см^{-1} . Кроме того, в полосе генерации просматривается более грубая структура, в которой можно идентифицировать две более широкие линии поглощения. По мере разбавления раствора полоса генерации смещается в сторону меньших длин волн. Одновременно происходит перераспределение интенсивностей между линиями 530 и 600 см^{-1} в пользу последней из них, исчезает линия 1005 см^{-1} , а в спектре рис. 14, в в центре полосы генерации появляется новая линия 685 см^{-1} .

Описанные выше экспериментальные результаты получены на приборе с малой дисперсией. С целью получения сведений о точном положении линий в спектрах и для оценок их ширины понадобилось исследование явления на приборе со значительно большей дисперсией. Оно было проведено в работах^{11, 13}. Оказалось, в частности, что линии в спектрах более или менее уширены, иногда односторонние, причем их ширина может достигать ~ 10

см^{-1} . Последнее обстоятельство побудило авторов работы ^{11, 13} провести эксперименты, прямо доказывающие происхождение линий. Путем изменения температуры рубина менялась частота излучения лазера. В условиях исследования в ^{11, 13} смещение составляло 4 см^{-1} . Спектры, относящиеся к разному положению возбуждающей линии, фотографировались один под другим на одну и ту же пленку при неподвижной кассете. Было установлено, что все линии спектра сместились на ту же величину 4 см^{-1} (рис. 15).

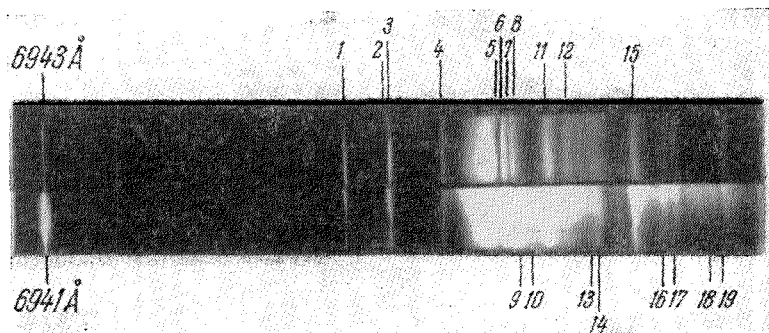


Рис. 15. Спектры ВКР раствора криптоцианина в глицерине ($C=10^{-4}$ моль/л) при изменении длины волны возбуждающего света на 2 Å .

Таким образом, эти результаты однозначно указывают на то, что наблюдаемые в ¹⁰ спектры относятся именно к комбинационному рассеянию, а не к люминесценции.

Подлежал также выяснению вопрос, на каких переходах и по какой схеме происходит комбинационное рассеяние?

Первая мысль заключается в том, что в рассматриваемых работах наблюдается резонансное ВКР на колебательных уровнях нижнего электронного состояния *). Однако для такого процесса, как видно из рис. 14, условия крайне неблагоприятны. В начальный момент времени, когда нижнее состояние еще достаточно заселено, возбуждающая линия попадает на коротковолновый склон полосы поглощения, с чем связаны большие потери в стоксовой области спектра. Даже в работах по исследованию спектров резонансного СКР описано всего несколько случаев такого рода ⁶². При дальнейшем развитии процесса практически все молекулы переводятся в возбужденное состояние, чем и исключается рассеяние с нижнего электронного уровня.

В принципе не исключен такой случай рассеяния, когда исходным уровнем является первый возбужденный электронный, а промежуточный лежит близко к следующему возбужденному. При этом требуется, однако, случайное выполнение условий острого резонанса, что достаточно маловероятно.

Остается третий вариант интерпретации, заключающийся в том, что линии спектра относятся к колебательным уровням возбужденных молекул, а сам переход реализуется через нижнее промежуточное (виртуальное) состояние. В связи с этим заметим, что трехфотонный процесс рассеяния

*) Резонансная люминесценция, т. е. процесс вторичного свечения, происходящий без промежуточных переходов в возбужденном электронном состоянии, сам по себе крайне маловероятный в конденсированной среде, исключается из рассмотрения на основании результатов исследования зависимости положения линий спектра от частоты возбуждающего света.

при таком расположении промежуточного состояния на электронных уровнях в парах калия по-видимому, был наблюден Ятсифом с соавторами в ⁶.

Если это так, то получает естественное объяснение тот факт, что появление линий в спектрах находится в прямой зависимости от концентрации вещества, которая в свою очередь определяет условия генерации красителя, иначе говоря, положение его полосы генерации. Очевидно, что стоксовы линии в спектре при этом резонируют с полосой генерации, а это как раз и является отличительным признаком механизма рассеяния по схеме «сверху вниз». Этим самым одновременно подчерки-

Таблица I
Спектры ВКР и ИК поглощения криптоцианина

№ п/п	Колебательные частоты (см ⁻¹), оценки интенсивности и ширины полос	
	ВКР	ИК
1	535 сл., резк.	464 ср., диф. 507 инт., диф. 537 оч. инт., диф. 575 инт., диф.
2	606 сл., резк.	615 ср., диф.
3	612 инт., резк.	625 инт., резк. 655 сл., диф.
4	700 сл., диф.	703 ср., диф. 758 оч. инт., диф.
5	785 инт., резк. (в поглощении)	792 оч. инт., диф.
6	800 оч. инт., диф.	} 816 ср., диф.
7	807 сл., диф. (в поглощении)	
8	816	} 863 инт., диф.
9	831	
10	848	
11	870 инт., оч. диф.	} 950 сл., диф.
12	910 инт., оч. диф.	
13	940 сл., резк.	
14	950 оч. инт., диф.	} 990 сл., диф.
15	1010 оч. инт., диф.	
16	1055 ср., диф.	1040 инт., резк.
17	1075 ср., диф.	1079 инт., диф.
18	1132 сл., диф.	1114 инт., диф.
19	1150 ср., диф.	1141 инт., диф.
20	1163 сл., диф.	} 1200 инт., диф.
21	1230 сл., диф.	1214 инт., диф.
22	1250 сл., диф.	1225 инт., диф.
23	1343 инт., диф.	1237 инт., диф.
24	1365 сл., диф.	1296 оч. инт., резк.
		1327 сл., диф.
25	1548	1373 оч. инт., резк.
26	1563	1477 оч. инт., резк.
27	1585	1605 оч. инт., резк.
		2205 сл., диф.

Примечание. Сл. — слабая, ср. — средняя, инт. — интенсивная, оч. инт. — очень интенсивная, диф. — диффузная, оч. диф. — очень диффузная, резк. — резкая. Нумерация линий ВКР та же, что и на рис. 15.

вается и вынужденный характер процесса. О том же, впрочем, свидетельствуют и пороговые условия его возникновения.

Тем не менее в ^{11, 13} были поставлены контрольные опыты с целью независимого выяснения роли полосы генерации в наблюдаемых явлениях. В застеклованное вещество вводилась третья компонента — сероуглерод. чья линия ВКР 656 см^{-1} попадала в область полосы генерации. Велось сравнение с образцом, в котором отсутствовал криптоцианин. При этом никакого усиления линии ВКР сероуглерода не наблюдалось. Другие опыты такого рода будут описаны позже. Значит, роль полосы генерации не сводится к широкополосному усилению линии. Сам по себе факт его отсутствия, вероятно, доказывает и сравнительную медленность релаксации по колебательным подуровням верхнего состояния, т. е. неоднородное уширение полосы поглощения красителя в твердой матрице. А это означает принципиальную возможность проявления в спектрах ВКР дискретных колебательных уровней.

Несомненно, представило бы большой интерес получение независимых данных о колебательных частотах верхнего состояния и сравнение их с найденными выше. Прямым методом, дающим такую информацию, является эффект Шпольского в поглощении. Однако в литературе соответствующих дан-

ных нет, и, вероятно, встречает затруднение сам подбор условий такого эксперимента. Поэтому авторы ^{11, 13} исследовали ИК спектр криптоцианина, полагая, что набор его частот должен быть близким, а сами их величины, как обычно, несколько большими, поскольку колебания в этом случае относятся к нормальному, а не возбужденному состоянию молекул.

ИК спектр был получен по методу таблеток с КВг в диапазоне $400\text{—}2500\text{ см}^{-1}$. Измеренные частоты собраны в табл. I. Там же приведены и частоты спектра ВКР того же вещества. Сопоставление показывает хорошее совпадение тех и других. В то же время необходимо отметить, что частоты в спектрах ВКР, как правило, имеют несколько меньшее значение, хотя интерпретация линий и не всегда бесспорна. Например, для ВКР типичен дублет с частотами $604\text{—}610\text{ см}^{-1}$, тогда как в ИК поглощении ему явно соответствуют полосы $615\text{—}625\text{ см}^{-1}$. Некоторые спектры ВКР, полученные при большой дисперсии, показаны на рис. 16. Таким образом, эти данные не противоречат предложенной интерпретации спектров ВКР.

При форсированном режиме возбуждения для одного из твердых растворов криптоцианина была обнаружена наряду с интенсивной заметно менее интенсивная полоса генерации в коротковолновой части спектра. Этот факт поддается интерпретации на основе учета двух стереоизомерных форм возбужденных молекул криптоцианина ⁶³. Так как слабая полоса

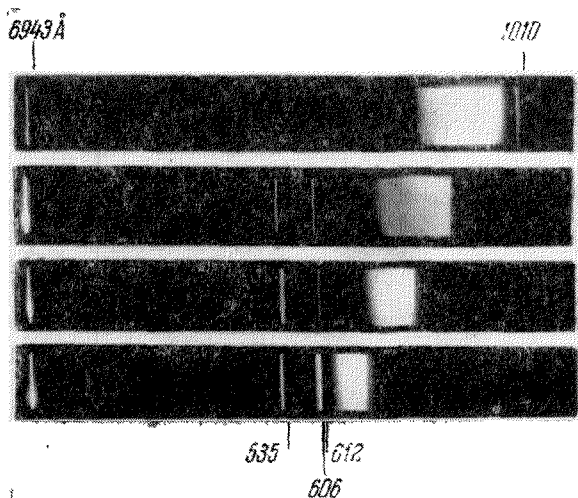


Рис. 16. Спектры ВКР глицериновых растворов криптоцианина, полученные при изменении его концентрации от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} моль/л.

Концентрация убывает сверху вниз.

возбуждается лишь при максимальной мощности падающего излучения, отсюда можно заключить, что содержание ответственного за нее фотостереоизомера невелико. В согласии с этим она и смещается в коротковолновую область (рис. 17).

Что касается линий поглощения на фоне полосы генерации, то отметим прежде всего, что известные трудности представляет их идентификация. Не всегда удается решить, реальны они или являются просветом между соседними линиями испускания. Во всяком случае их можно интерпретировать как обращенные спектры ВКР для стоксовых линий, т. е. приписать

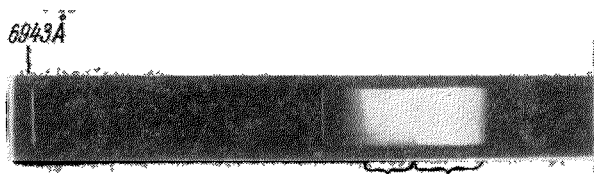


Рис. 17. Спектр ВКР раствора криптоцианина, полученный при максимальной мощности лазера и при концентрации $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Скобками показаны разные полосы генерации.

их эффекту, который для обычной схемы переходов был ранее наблюден Дюмартоном, Оксенгорном и Водаром⁶⁴.

Правильность предложенной интерпретации дискретной части описанных в¹³ спектров позже подтвердилось возможным подтвердить, используя технику возбуждения ВКР сверхкороткими импульсами

(неопубликованные данные, полученные авторами¹³ совместно с В. В. Крюковым). Идея опытов заключалась в том, что при очень быстром возбуждении (когда длительность импульса много меньше времени релаксации по колебательным уровням верхнего состояния) ВКР по рассматриваемому механизму должно исчезнуть, а люминесценция останется. Для исследования применен рубиновый лазер, работающий в режиме синхронизации мод. Лазер генерировал около 10 импульсов длительностью порядка 10^{-11} сек при мощности каждого из них около 100 Мвт. При этом действительно наблюдалась только очень интенсивная сплошная полоса генерации, связанная с люминесценцией, а дискретная часть спектра исчезла. Результаты этих опытов также полностью исключают резонансную люминесценцию как причину наблюдавшихся в¹³ спектральных линий, хотя могут быть объяснены и на основе резонансного ВКР невозбужденными молекулами.

Таким образом, все известные критерии резонансного излучения (кроме не рассмотренного — способности к тушению) совместимы с отношением дискретной части обсуждаемых спектров к резонансному ВКР, осуществляемому по схеме «сверху вниз».

В работе¹³ была также предпринята попытка измерения степени деполяризации линий в спектрах. Поскольку исследованное соединение представляет собой сильно сопряженную систему, по аналогии с рассеянием на колебательных уровнях нижнего состояния предполагалось, что степень деполяризации всех линий должна быть (с учетом возбуждения линейно поляризованным светом) близкой к $1/3$. Имелось также в виду, что в рассматриваемом случае для суждений о состоянии поляризации в спектрах рассеяния их следует сопоставлять с люминесценцией, а не с поглощением. Опыт показал, что спектры ВКР полностью деполяризованы. Это может свидетельствовать о комплексности тензора рассеяния и связанном с этим вкладе магнитно-дипольной части рассеяния, либо же с весьма вероятным эффектом Яна — Теллера. Очень может быть также, что в обсуждаемом факте просто находят отражение сильные напряжения в образце, возникающие в результате его быстрого замораживания.

Говоря о ширине линий в спектрах ВКР, нужно иметь в виду два разных эффекта: однородное и одностороннее их уширение. Что касается первого эффекта, то он может быть естественно истолкован на основе теории Вайскопфа¹⁶, а именно, сопоставлен с малым временем жизни верхнего электронного (исходного) состояния.

Одностороннее (длинноволновое) уширение стоксовых линий ВКР может возникнуть в результате их резонансного рэлеевского рассеяния, приводящего к вынужденному рассеянию крыла линии. На вынужденный характер процесса указывает наблюдаемый в¹¹ отчетливый его порог. Для обычного рэлеевского рассеяния (и вне области резонанса) такой эффект был впервые обнаружен Фабелинским с сотрудниками в жидких веществах⁶⁵ и позже исследовался в других работах. Недавно стоксово уширение линий ВКР, имеющее ту же природу, наблюдалось на невозбужденных молекулах авторами работы⁶⁶, но при возбуждении спектров импульсами пикосекундной длительности. Один аргумент в пользу сделанного предположения заключается в том, что сама возбуждающая линия лазера в опытах¹¹ не испытывает одностороннего уширения. Значит, речь может идти о рэлеевском рассеянии стоксовых линий ВКР на возбужденных молекулах криптоцианина, когда реализуются условия для резонанса. Другой аргумент будет рассмотрен позже.

Вся интерпретация результатов, полученных в^{11, 13}, покоится на предположении о скрытой колебательной структуре полосы поглощения криптоцианина, что неоднократно подчеркивалось выше. В свете этого имеет смысл прокомментировать данные исследования хода интенсивности линий СКР при его возбуждении внутри широкой полосы электронного поглощения, описанные в⁶⁷. Авторы этой работы показали, что наибольшая интенсивность линий СКР в спектре паранитрозодиметиланилина соответствует длинноволновому склону полосы поглощения. Полагая, что скрытая колебательная структура — явление весьма распространенное, к этому случаю можно применить анализ, проведенный Крушинским и Шорыгиным, в котором рассматривалось рассеяние внутри дискретной полосы поглощения и было показано, что совокупность колебательных подуровней по их действию на интенсивность СКР можно заменить одним или несколькими эффективными подуровнями на длинноволновом склоне полосы поглощения⁶⁸.

Не исключено, вместе с тем, что иногда частотный ход интенсивности линий СКР и сам механизм процесса правильнее интерпретировать на основе концепции Непорента о четырех уровнях, учитывающей релаксационные процессы перестройки ядерной конфигурации при электронном возбуждении, а в качестве актуального рассматривать промежуточное, неустойчивое состояние этой модели⁶⁹. Последнее находит оправдание в весьма малых временах жизни виртуальных состояний и в том факте, что размытие колебательных подуровней, по-видимому, связано с приобретением молекулой избытка колебательной энергии при электронном возбуждении и с последующим разменом этой энергии по колебательным степеням свободы⁷⁰.

Принимая резонансное ВКР по схеме «сверху вниз» как процесс, наилучшим образом соответствующий наблюдаемым фактам в^{11, 13}, нельзя все же оставить без внимания и другие мыслимые объяснения явлений. На рис. 18 показана схема трехфотонного параметрического резонансного процесса генерации колебательных квантов, который аналогичен

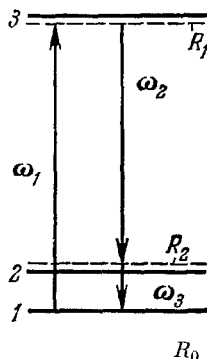


Рис. 18. Схема переходов в случае трехфотонного параметрического резонансного процесса.

предложенному Кирсановым и Селиваненко ⁷¹, но отличается от него тем, что второй промежуточный уровень R_2 также рассматривается как резонансный и соответствующий колебательному возбужденному состоянию нижнего электронного состояния. Как и в любом другом параметрическом процессе, здесь существенно выполнение условия пространственно-временного синхронизма световых векторов всех трех полей. Поскольку в описанных опытах освещение производится сфокусированным светом

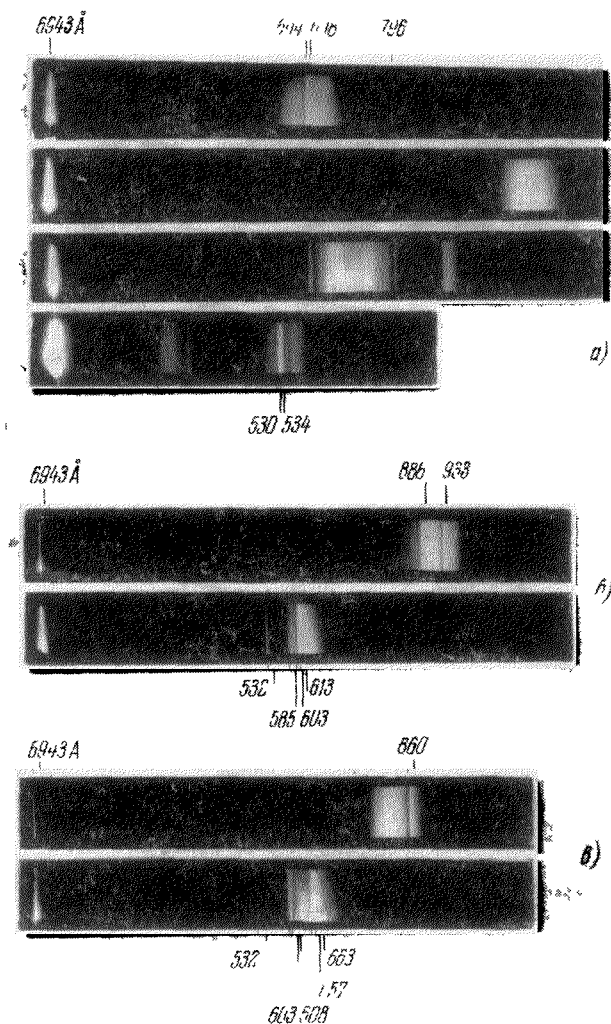


Рис. 19. Участки спектров закристаллизованных растворов DKJ: а) в ацетоне, б) тетрагидрофуране, в) диметилформамиде.

Концентрация убывает сверху вниз.

и рассеянный свет имеет значительную апертуру, всегда можно найти пучки, удовлетворяющие названному условию. Кроме того, для запуска такого генератора в начальный момент времени должны быть кванты $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$. Первые дает полоса генерации красителя, вторые могут рассматриваться как шумы. Обязательное условие заключается в том, чтобы

каждый из переходов $R_1 \rightarrow R_2$ и $R_2 \rightarrow R_0$ был разрешен. Это означает, что такой процесс может рождать кванты света, одновременно активные в комбинационном рассеянии и ИК поглощении. Таким образом, центросимметричные системы, на которые распространяется альтернативный запрет, не будут работать по такому механизму. Так же как и для обычного двухфотонного резонансного комбинационного рассеяния, здесь имеется затруднение, состоящее в том, что возбуждающая линия в первоначальный момент времени (в случае криптоцианина) попадает на коротковолновый склон полосы поглощения. Следовательно, стоковые линии должны сильно поглощаться. К тому же такой процесс может быть ответственным только за проявление колебательных уровней нижнего электронного состояния. Эффективность процесса требует точных теоретических оценок.

Дальнейшее свое развитие исследование резонансного ВКР получило в работе¹². В качестве объектов был выбран по-прежнему криптоцианин (DKJ) и родственное ему соединение — 4,4'-диэтил-2,2'-дикарбоцианинидийодид (DDJ), закристаллизованные в различных матрицах: ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде. Имелось в виду, что применение кристаллизующихся растворителей, по сравнению со стеклюющимися, должно привести к еще большему сужению колебательных уровней, благоприятствующему генерации ВКР. Кроме того, считалось, что при вариации растворителей в спектрах проявится специфика кристаллического поля. Предполагалось также сравнить структуру линий рассеяния, возбужденных в разных условиях окружения.

Как и прежде, одновременно с дискретной частью спектра ВКР в¹² наблюдаются более или менее широкие полосы генерации красителя. Образцы типичных спектров представлены на рис. 19 и 20. Полностью данные приведены в табл. II*).

Видно, что полученные спектры содержат чрезвычайно узкие линии разной интенсивности. Сравнение данных для DKJ показывает, что эти линии по своему положению в основном хорошо совпадают с более широкими линиями, свойственными застеклованным образцам¹³. Вместе с тем оказалось, что спектры последних заметно богаче линиями и простираются вплоть до колебательных частот $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. Это может быть связано с уже отмечавшейся стереоизомерией возбужденных молекул, поскольку при кристаллизации и накачке раствора не может образоваться энергетически менее устойчивый изомер. В результате спектр ВКР упрощается.

Положение линий ВКР исследованных красителей в зависимости от использованных кристаллических матриц в разной степени меняется.

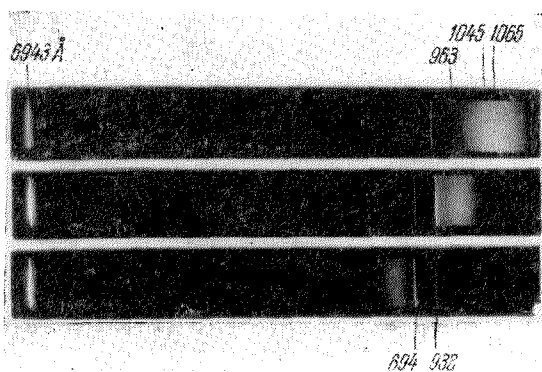


Рис. 20. Участки спектров закристаллизованных растворов DDJ в тетрагидрофуране.

Концентрация убывает сверху вниз.

*) Облучение матрицы мощным сверхкоротким импульсом лазера по-прежнему приводило к исчезновению узких линий спектра. Полоса генерации красителя сохранялась.

Спектры ВКР DKJ и DDJ, закристаллизованных в различных растворителях

DKJ			DDJ		
в ацетоне	в тетрагидрофуране	в диметилформамиде	в ацетоне	в тетрагидрофуране	в диметилформамиде
290 сл., оч. диф.	510 сл., диф.	532 ср., диф.	800 ср., резк.	835 оч. сл., резк.	870 оч. инт., резк.
530 ср., шир.	532 инт., диф.				
534 инт., резк.	585 сл., резк.				
560 сл., диф.	603 } инт., резк.				
604 } инт., резк.	613 }	603 } ср., диф.	848 ср., диф. 875 сл., диф. 913 ср., диф.	894 оч. инт., резк.	870 оч. инт., резк.
608 }	665 сл., резк.	608 }			
	695 сл., диф.	657 } оч. инт., резк.			
	835 сл., резк.	663 }			
695 сл., диф.	877 оч. сл., резк.	860 оч. инт., резк.	932 оч. инт., резк. 963 сл., резк. 1045 инт., резк. 1065 сл., резк.	926 } оч. сл., резк. 935 }	945 оч. сл., резк.
796 ср., резк.	886 оч. инт., резк.				
	933 оч. инт., резк.				
		1030 сл., диф.			
		1040 сл., диф.			

Примечание. Числа — частоты линий в см^{-1} ; оч. инт. — очень интенсивная, инт. — интенсивная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, резк. — резкая, диф. — диффузная, оч. диф. — очень диффузная, шир. — широкая.

Появляются новые линии, а некоторые линии расщепляются *). Особенно разительно поведение линии около 530 см^{-1} в спектре DKJ. Будучи сравнительно диффузной в системе с тетрагидрофураном и диметилформамидом, она расщепляется на две компоненты в системе с ацетоном (рис. 21). Это свидетельствует о различиях в кристаллическом поле матрицы.

Очень интересно, что с «антистоксовой» стороны к некоторым линиям излучения примыкает линия или полоса поглощения. Природу этого явления можно понять, если учесть неоднородное уширение колебательных уровней нижнего состояния, обусловленное наличием разных центров свечения. Картина в утрированном виде показана на рис. 22. Видно, что комбинационное рассеяние происходит, как только стрелка, имитирующая люминесцентный переход, достигает верхней компоненты неоднородно уширенного колебательного уровня, потому что при этом реализуется острый резонанс, а комбинационное рассеяние происходит за чрезвычайно короткий промежуток времени. В дальнейшем система релаксирует, причем неравновесно заселяется нижняя компонента рассматриваемого уровня, с которой и происходит поглощение света. Таким образом, смещение линии испускания относительно примыкающей к ней линии поглощения характеризует ширину колебательного уровня, само же поглощение возникает в результате индуцированного процесса.

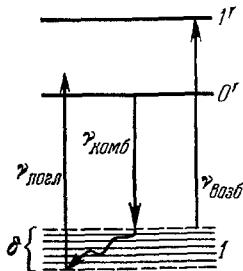


Рис. 22. Схема переходов, поясняющая появление поглощения с коротковолновой стороны от линий ВКР.

Для простоты не показано уширение колебательных уровней возбужденного состояния. δ — мера неоднородного уширения нижнего уровня.

бавленных кристаллических растворах даже в полярных растворителях и размытие дискретных спектров Шпольского в условиях, когда концентрация вещества ниже некоторой оптимальной. Одновременное действие обоих явлений может в рассматриваемом случае привести к тому, что

*) В некоторых случаях компоненты расщепления могут быть приписаны «аномальному» рассеянию по Вайскопфу, рассмотренному ранее.

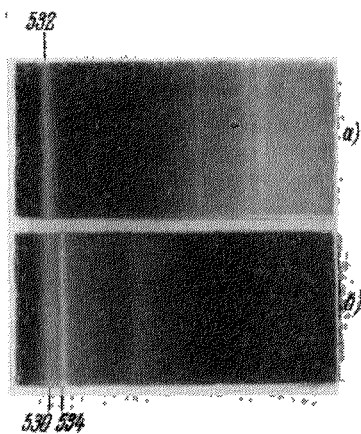


Рис. 21. Участки спектров закristализованных растворов DKJ: а) в тетрагидрофуране, б) в ацетоне.

Видно расщепление линии на две компоненты.

Концентрационный ход смещения полосы генерации DKJ, растворенного в тетрагидрофуране и диметилформамиде, обычен: при уменьшении концентрации вещества полоса сдвигается в коротковолновую область. В поведении ацетонового раствора наблюдается своеобразие. При понижении концентрации, начиная от максимальной, смещение полосы вначале происходит в длинноволновую сторону, а затем меняет свой знак. При низких концентрациях, кроме основной полосы, обнаруживается сравнительно узкий спутник с длинноволновой или с коротковолновой стороны. Последний удален от линии лазера всего на 250 см^{-1} (см. рис. 19).

Аномальное смещение полосы генерации DKJ в ацетоновых растворах можно попытаться истолковать следующим образом. Примем во внимание два известных из литературы наблюдения — некоторое сужение полос поглощения вещества в его раз-

первоначально разбавление DKJ ацетоном за счет уширения полосы увеличивает поглощение в области излучения лазера, а затем верх берет процесс разбавления, и поглощение начинает убывать. Соответственно этому полоса генерации смещается не монотонно.

Как уже отмечалось, DDJ родственно по строению DKJ и отличается от него только длиной цепи метиленовых групп и характером ее присоединения к хинолиновым ядрам. Поэтому спектры обоих веществ близки, хотя частоты линий в точности и не совпадают (см. табл. II). По-прежнему

заметно влияние растворителей на спектр ВКР. Аналоги линий спектра ВКР имеются в ИК спектре этого же вещества. Например, линиям ВКР в области $870\text{--}895\text{ см}^{-1}$ соответствует ИК полоса средней интенсивности 902 см^{-1} , группе линий $913\text{--}932\text{ см}^{-1}$ — слабая полоса 950 см^{-1} и т. д. Более высокие значения частот «аналогов» в ИК спектре, как и ранее, естественно связать с тем, что последние относятся к нормальному электронному состоянию. Положение полосы генерации красителя в зависимости от концентрации не обнаруживает аномалий.

Примечательно, что в спектре ВКР DDJ, застеклованном в спирте, имеются две слабые диффузные линии с частотами 835 и 913 см^{-1} , такие же, как и в закристаллизованной матрице, но отсутствуют очень интенсивные линии, типичные для последней.

Рис. 23. Участки спектров: а) закристаллизованного раствора DKJ в тетрагидрофуране, б) застеклованного раствора DKJ в глицерине. Видно одностороннее уширение линии в последнем случае.

Определенный интерес представляет изучение совместных растворов разных красителей. Оно было проведено в ¹² на примере кристаллической матрицы в тетрагидрофуране с введенными в нее в разных отношениях DKJ и DDJ. При относительном содержании этих красителей $4 : 1$ и $8 : 1$ соответственно проявились в виде очень интенсивных только линии второго вещества (894 и 932 см^{-1}) и его полоса генерации, хотя концентрация DKJ и положение полосы генерации DDJ, казалось бы, благоприятствовали возбуждению линии DKJ 886 см^{-1} . В том случае, когда содержание DKJ в растворе значительно преобладало ($40 : 1$), соответствующие ему линии ~ 610 и 796 см^{-1} проявились как слабые, а линия 894 см^{-1} , принадлежащая DDJ, была очень интенсивной и резкой. Очевидно, что эти результаты, во-первых, свидетельствуют о существовании конкуренции между красителями (один краситель мешает генерации другого*) и, во-вторых, об отсутствии широкополосного усиления линий в полосе генерации. Тем самым подтверждаются соображения о роли полосы генерации в явлении, изученном в цитированных выше работах ¹¹⁻¹³.

Обратимся опять к вопросу об одностороннем уширении линий ВКР в спектрах застеклованного криптоцианина. Оно было интерпретировано как проявление резонансного рэлеевского рассеяния. Если это верно, то эффект, очевидно, должен отсутствовать в закристаллизованных матрицах ввиду жесткого закрепления молекул в решетке. В полном согласии с ожиданиями, крыло в стоксовых линиях ВКР таких систем действительно отсутствует, что хорошо видно на рис. 23.

*) DDJ отличается очень высоким коэффициентом преобразования излучения в жидких растворах (данные Т. К. Разумовой).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Типы взаимодействий мощного излучения с веществом весьма разнообразны. Огромное научно-познавательное и чисто утилитарное значение приобрели многоквантовые процессы и среди них ВКР. До сих пор было известно и интенсивно изучалось экспериментально только ВКР в области прозрачности молекулярных систем. В данном обзоре излагаются первые результаты, относящиеся к другому случаю ВКР, когда частота возбуждающей радиации приближается к области собственного поглощения вещества. И хотя эксперимент показывает, что резонансные условия возбуждения не приводят к резкому снижению порога генерации — к эффекту, который получил бы ценное практическое применение, такие исследования все же представляют немалый интерес в связи с проверкой и дальнейшим развитием теории этого явления и для расширения и углубления наших знаний о сопутствующих процессах. Чрезвычайно важную и уникальную информацию о колебательных переходах и свойствах молекул, находящихся в возбужденных электронных состояниях, могут дать резонансные спектры ВКР, генерируемые в результате нетривиальных квантовых переходов через нижнее, промежуточное (виртуальное) состояние, что и пытались показать авторы настоящего обзора.

Примечание при корректуре. В докладе на интернациональном симпозиуме в Дрездене сообщаются теоретические и экспериментальные результаты по резонансному ВКР (K. Lenz, A. J. Weigman, M. Pfeiffer, A. Lau, W. Werncke, P. Gadow, Int. Tagung «Laser u. ihre Anwendung», Deutsche Akad. d. Wiss zu Berlin, Inst. f. Opt. u. Spektroskopie, Тезисы докладов, 1970 г., стр. 62). В жидкой фазе вещества дискретные спектры наблюдались И. К. Квитошвили, М. В. Мелишук, Е. А. Тихоновым и М. Т. Шлаком (V Всесоюзная конференция по нелинейной оптике, Кишинев, ноябрь 1970 г. Тезисы докладов, стр. 89).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Успехи химии **19**, 419 (1950); Pure a. Appl. Chem. **4**, 87 (1962).
2. П. А. Апанасевич, Д. Н. Ордабаев, Ж. прикл. спектроскопии **4**, 134 (1966).
3. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, Оптика и спектроскопия **28**, 112 (1970).
4. M. Rokni, S. Yatsiv, Phys. Lett. **24A**, 277 (1967); IEEE J. Quantum Electron. **3**, 329 (1967).
5. P. P. Sorokin, N. S. Shiren et al., Appl. Phys. Lett. **10**, 44 (1967).
6. S. Yatsiv, M. Rokni, S. Barak, IEEE J. Quantum Electron. **4**, 900 (1968).
7. М. Е. Мовсесян, Н. Н. Бадалян, В. А. Ирадян, Письма ЖЭТФ **6**, 631 (1967).
8. Н. Н. Бадалян, В. А. Ирадян, М. Е. Мовсесян, Письма ЖЭТФ **8**, 518 (1968).
9. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, УФН **95**, 45 (1968).
10. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, Оптика и спектроскопия **26**, 1060 (1969).
11. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, Письма ЖЭТФ **11**, 85 (1970).
12. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, Оптика и спектроскопия **28**, 474 (1970).
13. А. В. Борткевич, Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская, Оптика и спектроскопия **28** (4), 688 (1970).
14. G. Placzek, Marx Handbuch d. Radiologie, Bd. 6, T1.2 (1934), S. 205.
15. V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23 (1931).
16. V. Weisskopf, Zs. Phys. **85**, 451 (1933).
17. М. М. Сущинский, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, «Наука», Гл. ред. физ.-матем. лит-ры, 1969.
18. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, УФН **83**, 197 (1964).
19. В. Т. Платоненко, Нелинейная оптика, Тр. 2 Всесоюзного симпозиума по нелинейной оптике, Новосибирск, «Наука», СО, 1968, стр. 251.
20. L. Bernard, R. Dapreugat, J. chim. phys. et phys. chim. biolog. **65**, 410 (1968).
21. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969.
22. H. Sponer, E. Teller, Rev. Mod. Phys. **13**, 75 (1941).

23. M. S. Child, H. C. Lonquet-Higgins, *Phil. Trans.* 254A, 259 (1961).
24. W. R. Thorson, *J. Chem. Phys.* 29, 938 (1958).
25. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР* 121, 70 (1958); *Оптика и спектроскопия* 15, 176 (1963).
26. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, *Оптика и спектроскопия* 18, 206 (1965).
27. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, *ДАН СССР* 154, 571 (1964).
28. P. Schorugin, L. Kruschinski, *Ber. Buns. Geselsch.* 72, 495 (1968).
29. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *Оптика и спектроскопия* 15, 176 (1963).
30. W. Heinkelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Lett.* 4, 20 (1969).
31. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, *ДАН СССР* 87, 935 (1952).
32. Э. В. Шпольский, *УФН* 68, 51 (1959); 71, 215 (1960); 77, 321 (1962); 80, 255 (1963).
33. Р. Н. Нурмухаметов, *Успехи химии* 36, 1629 (1967).
34. С. И. Боровицкий, Ю. М. Грязнов, А. А. Частов, *Ж. прикл. спектроскопии* 5, 609 (1966).
35. В. Г. Абрамов, О. В. Константинов, Н. Н. Костин, В. А. Ходовой, *ЖЭТФ* 53, 822 (1967).
36. А. В. Борткевич, Я. С. Бобович, *Оптика и спектроскопия* 29, 895 (1970).
37. В. А. Зубов, Г. В. Перегудов, М. М. Сушинский, В. А. Чирков, И. К. Шувалов, *Письма ЖЭТФ* 5, 188 (1967).
38. D. Roess, *Zs. Naturforsch.* 20a, 696 (1965).
39. B. H. Soffer, B. B. McFarland, *Appl. Phys. Lett.* 8, 166 (1966).
40. M. L. Spoeth, D. P. Bortfeld, *Appl. Phys. Lett.* 9, 179 (1966).
41. F. Gires, F. Compaud, *J. de phys.* 26, 325 (1965).
42. M. F. Kosonocky, S. E. Harrison, R. Stander, *J. Chem. Phys.* 43, 831 (1965).
43. J. A. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 36, 471 (1965).
44. M. L. Spaeth, W. R. Sooy, *IEEE J. Quantum Electron.* 2, No. 4 (1966).
45. F. Gires, *IEEE J. Quantum Electron.* 2, 624 (1966).
46. W. Kosonocky, S. E. Harrison, *J. Appl. Phys.* 37, 4789 (1966).
47. H. OPOWER, W. Kaiser, *Phys. Lett.* 21, 638 (1966).
48. C. R. Guiliano, L. D. Hess, *Appl. Phys. Lett.* 9, 196 (1966).
49. V. Degiorgio, *Appl. Phys. Lett.* 10, 175 (1967).
50. B. H. Soffer, B. B. McFarland, *Appl. Phys. Lett.* 10, 266 (1967).
51. M. Bass, T. F. Deutsch, *Appl. Phys. Lett.* 11, 89 (1967).
52. Л. Д. Деркачева, А. И. Соколовская, *Оптика и спектроскопия* 25, 447 (1968).
53. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, *Оптика и спектроскопия* 24, 456 (1968).
54. W. E. K. Gibbs, H. A. Kellock, *IEEE J. Quantum Electron.* 4, 293 (1968).
55. M. Bass, J. I. Steinfeld, *IEEE J. Quantum Electron.* 4, 53 (1968).
56. G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan, *Appl. Phys. Lett.* 12, 136 (1968).
57. M. Hercher, W. Chu, D. L. Stockman, *IEEE J. Quantum Electron.* 4, 954 (1968).
58. M. J. Weber, M. Bass, *IEEE J. Quantum Electron.* 5, 175 (1969).
59. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий, *Оптика и спектроскопия* 22, 979 (1967); 25, 77 (1968).
60. С. А. Ахманов, А. П. Ковригин, Н. К. Кулакова, А. К. Романюк, М. М. Струков, Р. В. Хохлов, *ЖЭТФ* 48, 1202 (1965).
61. J. Kohlmannsperger, *Zs. Naturforsch.* 24a, 1547 (1969).
62. И. Брандмюллер, Г. Мозер, *Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света*, М., «Мир», 1964.
63. W. West, S. Pearce, F. Grum, *J. Chem. Phys.* 71, 1316 (1967).
64. S. Damartin, B. Oksengorn, B. Vodar, *Compt. rend.* 261, 3767 (1965).
65. Д. И. Маш, В. В. Морозов, В. С. Струков, И. Л. Фабелинский, *Письма ЖЭТФ* 2, 41 (1965).
66. М. А. Большов, Ю. И. Голяев, В. С. Днепровский, И. И. Нурминский, *ЖЭТФ* 57, 346 (1969).
67. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, *Оптика и спектроскопия* 16, 417 (1964).
68. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Оптика и спектроскопия* 11, 24 (1961).
69. Б. С. Непорент, *ЖФХ* 36, 1048 (1956); *Тр. ГОИ* 25, вып. 150, 3 (1957).
70. В. П. Клочков, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 32, 1525 (1968).
71. В. П. Кирсанов, А. С. Селиваненко, *Оптика и спектроскопия* 23, 455 (1967).