

535.375.5

**СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА
И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА,
НЕЛИНЕЙНООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО И РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

C. A. Ахманов, N. I. Коротеев

Светлой памяти Рема Викторовича Хохлова.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. Классификация методов активной спектроскопии	406
II. Активная спектроскопия комбинационного рассеяния света (АСКР)	414
1. Простая классическая модель электрон-фононной связи. Общие свойства «активных» спектров (414). 2. Когерентная стационарная АСКР в терминах нелинейных восприимчивостей (418). а) Феноменологический подход (418); б) Микроскопическая модель (420); в) Изотропные среды: усреднение по ориентациям (422). 3. Поляризационные эффекты в активной спектроскопии (424). а) Изотропные среды: дисперсия плоскости поляризации сигнала АСКР (424); б) Изотропные среды: устранение недиспергирующего пьедестала в спектрах, получаемых при АСКР (426); в) Определение эллипса поляризации когерентно-рассеянного излучения (когерентная эллипсометрия КР) (428); г) Кристаллы: измерение компонент тензоров (430); д) Спектры КР, получаемые с помощью оптического эффекта Керра (432); е) Фазовая активная спектроскопия (433). 4. Интерференционные явления в активной спектроскопии (435). а) Измерение сечения двухфотонного поглощения с помощью активной спектроскопии (436); б) Интерференция комплексных нелинейных восприимчивостей различных молекул (437); в) Интерференция действительных составляющих нелинейных восприимчивостей (440). 5. Нестационарная АСКР (441). а) Когерентная нестационарная АСКР (442); б) Некогерентная нестационарная АСКР (442); в) Когерентные эффекты (443). 6. Экспериментальная техника АСКР (443). а) Спектрометры стационарной и квазистационарной АСКР (443); б) Требования к спектральной аппаратуре (445); в) Схемы с шумовой накачкой (446); г) Выбор оптимальной фокусировки излучения накачки; искажения «активных» спектров (446); д) Техника нестационарной АСКР; генераторы перестраиваемых сверхкоротких импульсов (447). 7. Физические приложения АСКР (448). а) Активная спектроскопия и традиционные методы спектроскопии (448); б) Прямые измерения времен релаксации (448); в) Прямое зондирование степени возбуждения различных оптических мод (450). 8. Аналитические приложения активной спектроскопии (451). а) Анализ состава газовых смесей и атмосферы (451); б) Диагностика нестационарной плазмы с помощью активной спектроскопии (451); в) Локальный и экспресс-анализ с помощью активной спектроскопии (452); г) О применении АСКР для исследования сложных молекул (452).	453
III. Активная спектроскопия рэлеевского и других типов рассеяния	453
9. Активная спектроскопия упругого (рэлеевского) рассеяния света (453). а) Оптическое паведение фазовых решеток в среде и когерентное рассеяние на них (дифракция и самодифракция) (453); б) Активная спектроскопия рэлеевского рассеяния в кристаллах; оптическая регистрация второго	453

звук (454); в) Активная спектроскопия упругого рассеяния света в полупроводниках и растворах красителей (454). 10. Активная спектроскопия рассеяния света на дипольно-разрешенных переходах (455). а) Генерация когерентных элементарных возбуждений при поглощении света (455); б) Детектирование неравновесных ИК активных возбуждений с помощью рассеяния света (456); в) Активная спектроскопия гиперкомбинационного рассеяния света (457). 11. Активная спектроскопия ангармонических колебаний молекул (458). а) Проявление механической и электрооптической ангармоничности молекулярных колебаний при АСКР (458); б) Генерация гармоник дипольно-запрещенных молекулярных колебаний с помощью двухчастотной накачки (459); в) Прямое возбуждение ангармонических молекулярных колебаний, не подчиняющихся альтернативному запрету (459); г) Параметрическое возбуждение колебаний молекул (460). 12. Активная спектроскопия элементарных возбуждений в нецентросимметричных кристаллах (эффекты, кубичные по полу) (461). а) Когерентная АСКР объемных поляритонов. Спектроскопия в k-пространстве (461); б) Когерентная АСКР поверхностных состояний (462); в) Активная спектроскопия экситонов. Интерференция экситонных и фононных резонансов (463).	
IV. Заключение. Современное состояние четырехфотонной нелинейной спектроскопии	465
Цитированная литература	466

I. ВВЕДЕНИЕ. МЕТОДЫ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ

В СПЕКТРОСКОПИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Открытие нелинейных оптических явлений изменило облик многих разделов физической оптики; в полной мере это относится и к спектроскопии рассеяния света. Вместе с тем следует подчеркнуть, что именно здесь, и в особенности в спектроскопии неупругого рассеяния света, почва для современной нелинейной оптики была наиболее подготовленной. Действительно, само спонтанное неупругое рассеяние света является следствием нарушения принципа суперпозиции: световые волны и оптические (или акустические) колебания среды оказывают взаимное влияние друг на друга. Изучение одной из сторон этого взаимовлияния — модуляции света спонтанными (тепловыми) элементарными возбуждениями — предмет спектроскопии спонтанного рассеяния. Квантовая и классическая картина явления была выяснена в работах, относящихся к 1929—1930 гг.; классическая, «модуляционная» трактовка комбинационного рассеяния (КР) света была дана уже в ранних работах Мандельштама и Ландсберга¹, в которых сообщалось о первых наблюдениях эффекта. Открытие обратного воздействия света на среду, оптической генерации элементарных возбуждений, задержалось почти на 30 лет. Следует подчеркнуть, однако, что для теоретической интерпретации обнаруженного случайно в 1962 г. Будбери и Нга² вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) фактически не потребовалась информации о веществе, выходящей за пределы того, что было известно в спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР). Поэтому уже в том же 1962 г. была дана квантовая теория ВКР^{3,4}, а в 1963—1964 гг. и детальная классическая теория^{5—8}. Ниже соотношение между спонтанным и вынужденным рассеянием обсуждается на основе классической теории ВКР, развитой Р. В. Хохловым.

Классическое описание взаимодействия света с внутримолекулярными движениями основывается на учете зависимости электронной поляризуемости молекул α от ядерной конфигурации, задаваемой координатами ядер Q_i . В простейшем одномерном случае⁹

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (\text{B.1})$$

Член $(\partial\alpha/\partial Q)_0 Q$ описывает модуляцию света молекулярными колебаниями: в наведенной поляризации молекулы появляются новые частотные компоненты, сдвинутые на частоту колебаний ядер:

$$p = \alpha(Q) E = \alpha_0 E + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \right)_0 QE + \dots \quad (\text{B.2})$$

В условиях, когда Q определяется тепловыми движениями в среде, (B.2) описывает спонтанное комбинационное рассеяние.

Зависимость $\alpha = \alpha(Q)$ является одновременно причиной обратного воздействия световых волн на молекулярные колебания. Действительно, энергия взаимодействия молекулы со световой волной выражается с помощью (B.2) в виде $\mathcal{H} = -pE = -\alpha(Q) E^2$, и, следовательно, при $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$ в световом поле возникает сила

$$F_Q = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial Q} = \frac{\partial\alpha}{\partial Q} E^2, \quad (\text{B.3})$$

действующая на молекулярные колебания. Очевидно, что эта сила может привести к их резонансной «раскачке», если поле содержит две спектральные компоненты с частотами ω_1, ω_2 , разность которых близка к собственной частоте молекулярных колебаний Ω : $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$.

В этих условиях на хаотическое внутримолекулярное движение, имеющее флуктуационный характер, накладываются регулярные вынужденные колебания, фазы которых в различных молекулах определяются фазами компонент светового поля (фазирование молекулярных колебаний).

Экспериментально, обратное влияние света на молекулярные колебания, как уже указывалось, впервые было обнаружено в 1962 г. в опытах ^{2,3}. Оно было причиной возникновения неустойчивости интенсивной монохроматической волны в комбинационно-активной среде. При этом вторая компонента светового дублета, необходимого для фазирования колебаний, обеспечивалась за счет спонтанного КР интенсивной волны; сам эффект получил название вынужденного КР (ВКР).

ВКР является пороговым эффектом: неустойчивость возникает, если интенсивность монохроматической волны (частоты ω_1) выше некоторой пороговой величины, $I_1 \geq I_{\text{пор}}$. При этом условии низкочастотная (стоксова) волна с частотой $\omega_2 \approx \omega_1 - \Omega$ экспоненциально нарастает в пределах среды; при $I_2 \ll I_1$

$$I_2 = I_{20} e^{g I_1 z}, \quad (\text{B.4})$$

а коэффициент усиления

$$g = \frac{16\pi^2 c^2}{\hbar \omega_2^2 n^2 \Gamma} N \frac{d\sigma}{do} g' (\omega_1 - \omega_2) \quad (\text{B.5})$$

непосредственно выражается через параметры линии спонтанного рассеяния: $d\sigma/do$ — сечение рассеяния, Γ — ширина линии, N — плотность молекул, $g'(\omega_1 - \omega_2)$ — форм-фактор линии.

При $g I_1 z \gg 1$ исходная волна частоты ω_1 истощается, происходит эффективный энергообмен между волнами. Аналогичная схема лежит в основе теории и других видов вынужденного рассеяния.

Если говорить о состоянии среды, в процессе ВКР возникает фазирование молекулярных осцилляторов во всем объеме, занятом полем, и изменяется разность населенностей их колебательных уровней.

2. Вынужденное рассеяние — одна из важнейших причин неустойчивости мощной световой волны и нелинейной диссипации ее энергии в среде. Этот аспект явления интенсивно изучается и по сей день (см., например, обзоры ¹⁰⁻¹⁴). Предметом же настоящего обзора является другой,

спектроскопический, аспект вынужденных процессов при рассеянии света. Надо сказать, что, хотя эти вопросы привлекали внимание еще авторов первых работ, относящихся к 1963—1966 гг., в полной мере спектроскопические возможности вынужденных процессов были реализованы лишь в последние 4-5 лет, после того как были созданы эффективные перестраиваемые генераторы видимого и ИК диапазонов.

3. Спектроскопические возможности собственно вынужденного рассеяния, наступающего при $I_1 > I_{\text{пор}}$, ограничены. Так, сильная конкуренция различных линий, возникающая в условиях неустойчивости, существенная роль конкурирующих нелинейных процессов (в особенности таких, как самофокусировка и самомодуляция) — все это часто сводит к нулю спектроскопическую информацию, получаемую из спектров ВКР. Это было ясно понято еще на первом этапе изучения ВКР. Поэтому в течение длительного времени усилия исследователей были направлены на поиски метода, который занимал бы промежуточное место

между методами спонтанного и вынужденного КР, сочетаая широкие спектроскопические возможности первого и такие достоинства второго, как фазирование комбинационно-активных колебаний в большом объеме, получение больших чисел заполнения фоновых мод, высокая эффективность рассеяния и т. п.

В 1966—1967 гг. Бломберген и сотр.¹⁶ разработали методику измерения контура линии комбинационного усиления. Здесь, в комбинационно-активной среде, изучается усиление излучения перестраиваемого лазера частоты ω_1 ; в отличие от ВКР, процесс усиления удается контролировать. Авторы¹⁶ детально исследовали контур линии усиления $g = g(\omega_1 - \omega_2)$ в сжатом водороде; полученные данные были использованы для определения сечения КР $d\sigma/d\omega$ (см. формулу (B.5)) и зависимости ширины линии спонтанного рассеяния от давления (рис. 1). Хотя в ряде последующих работ^{18—19} эта методика была применена к твердым телам и жидкостям, широкого распространения она не получила; точные измерения малых усилий трудны, а при больших усилениях возникают проблемы, характерные для режима ВКР *).

Рис. 1. Зависимость ширины колебательно-вращательной линии Q_{01} (1) газообразного водорода от давления в области возбуждения, вызванного столкновениями¹⁶.

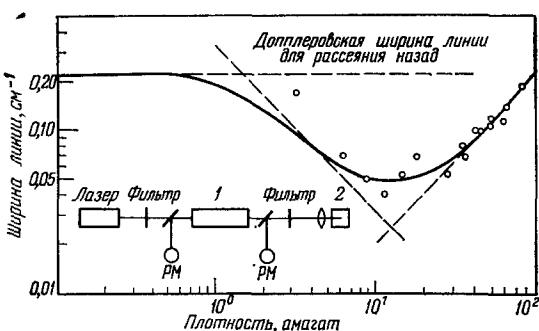
Эта кривая получена с помощью измерения ВКР усиления стоксова луча, получаемого в другой, генераторной кювете с водородом (2), давление в которой изменилось для сканирования частоты стоксова луча.

ра частоты ω_2 в поле интенсивной волны частоты ω_1 процесс усиления удается контролировать. Авторы¹⁶ детально исследовали контур линии усиления $g = g(\omega_1 - \omega_2)$ в сжатом водороде; полученные данные были использованы для определения сечения КР $d\sigma/d\omega$ (см. формулу (B.5)) и зависимости ширины линии спонтанного рассеяния от давления (рис. 1). Хотя в ряде последующих работ^{18—19} эта методика была применена к твердым телам и жидкостям, широкого распространения она не получила; точные измерения малых усилий трудны, а при больших усилениях возникают проблемы, характерные для режима ВКР *).

Сказанное можно отнести также и к технике измерения ослабления антистоксовой волны в поле интенсивной накачки (обращенное КР), хотя здесь имеется ряд успешных экспериментальных работ^{74,78}.

4. Другой подход в использовании методов нелинейной оптики для изучения комбинационно-активных переходов в молекулах, позволяющий избавиться от неконтролируемых неустойчивостей, использовали Мэйкер

*.) Лишь в самое последнее время появились сообщения об успешном развитии этой техники²⁰².



и Терхьюон²⁰ (см. также¹⁸⁹). В поле бигармонической световой волны (частоты ω_1, ω_2) при интенсивностях, меньших порога ВКР, они исследовали четырехчастотный процесс вида

$$\omega_a = \omega_1 + \omega_1 - \omega_2 = 2\omega_1 - \omega_2. \quad (B.6)$$

Когда частоты волн ω_1, ω_2 подбирались так, чтобы $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ (Ω — собственная частота колебаний молекулы), интенсивность I_a сигнала на антистоксовой частоте ω_a резко возрастала. На рис. 2 показаны результаты первых экспериментов Мэйкера и Терхьюона.

Отсутствие лазера с перестраиваемой частотой вынудило авторов²⁰ ограничиться измерениями лишь в нескольких фиксированных точках.

Результаты были интерпретированы в терминах феноменологической теории. Кривые на рис. 2 показывают дисперсию восприимчивости, описывающей процесс (B.9); интенсивность сигнала на частоте ω_a

$$I_a \sim |\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2 I_1^2 I_2 \frac{\sin^2(\Delta k L)/2}{\Delta k^2}. \quad (B.7)$$

Классическая микроскопическая картина явления может быть дана в терминах фазирования молекулярных колебаний в поле бигармонической накачки вида (B.6) при $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ и последующего когерентного рассеяния на них «пробной» волны (здесь ω_1 является одна из возбуждающих волн; см. также рис. 3 и подпись к нему).

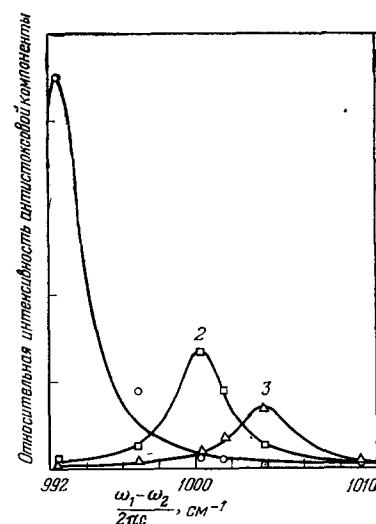


Рис. 2. Результаты первых экспериментов Мэйкера и Терхьюона²⁰ по когерентной АСКР.

Изучается зависимость интенсивности антистоксова сигнала с частотой $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ от разности частот волн накачки, $\Delta = \omega_1 - \omega_2$. Использовались дискретные наборы пар линий ω_1, ω_2 , 1 — бензол (C_6H_6), 2 — бромбензол (C_6H_5Br), 3 — толуол ($C_6H_5CH_3$). Сплошные линии — лоренцовы кривые, наилучше подходящие к полученным экспериментальным точкам (подробнее форма линии сигнала АСКР обсуждается в п. 1, в) гл. II).

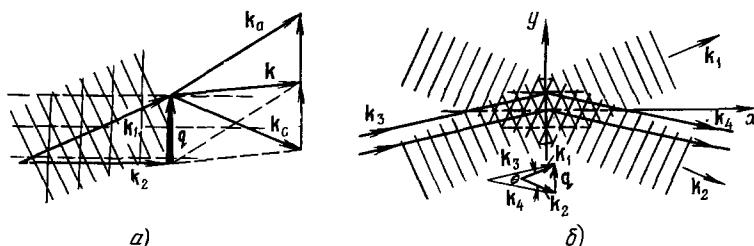


Рис. 3. Активная спектроскопия упругого и неупругого рассеяния света; оптическое наведение бегущих и стоячих дифракционных решеток.

Рис. а) иллюстрирует принцип активной спектроскопии КР света; волны $E(1), E(2)$, разность частот которых близка к частоте оптического фонона, наводят бегущую волну поляризуемости $\alpha(\omega_1 - \omega_2) = \alpha_0 \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t + iqr]$, $q = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$; пробная волна $E(t, r) = E \exp(-i\omega t + ikr)$ дает две компоненты, стоксову (частота $\omega_c = \omega - (\omega_1 - \omega_2)$) и антистоксову (частота $\omega_a = \omega + (\omega_1 - \omega_2)$), которые когерентно рассеиваются при выполнении условий Брэгга $\mathbf{k} - \mathbf{k}_c = \mathbf{k}_a - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. В качестве пробной волны, в частности, может быть использована одна из волн, наводящих бегущую решетку (самодифракция). Рис. б) иллюстрирует принцип активной спектроскопии упругого рассеяния света: две скрещенные волны одинаковой частоты наводят за счет нелинейности показателя преломления стоячую решетку; дифракция на ней пробной волны или самодифракция одной из волн $E(1), E(2)$ может быть использована для статических или динамических измерений оптических наведенных изменений показателя преломления.

Представления о фазировании когерентных молекулярных колебаний и рассеянии на них пробной волны ввели Джордмейн и Кайзер²²

(см. также ²¹). Они наблюдали эффективное стоксово и антистоксово рассеяние относительно слабой второй оптической гармоники рубинового лазера на когерентных колебаниях кристалла кальцита, возбужденных с помощью ВКР основного излучения лазера. Следует подчеркнуть, что эффективное рассеяние пробного луча в этом эксперименте, равно как и практически во всех последующих экспериментах по когерентному рассеянию, является следствием в первую очередь сферизированности вынужденных молекулярных колебаний, а не их большой амплитуды. Оценки, проведенные в ²², показывают, что даже в самых сильных световых полях амплитуды вынужденных колебаний молекул остаются на 2-3 порядка меньше среднеквадратичных отклонений их ядер из положений равновесия в результате теплового движения при $T \approx 300$ °К.

Дальнейшие работы этого направления, относящиеся к 1966—1972 гг. ^{23—27}, ⁵⁵, носили в основном характер демонстраций принципов, выдвинутых еще в первых работах. Исключение составляют исследования Бломбергена, Винна и др. ²⁶, ²⁷, в которых по методу смешения волн типа (В.6) оценивалась дисперсия нелинейной восприимчивости полупроводников, помещенных в магнитное поле.

5. Следует отметить, что примерно в те же годы были выполнены работы ^{28—31}, в которых наблюдалась наведенные светом статические дифракционные решетки в прозрачных или поглощающих средах. Такие решетки образуются в поле мощных стоячих световых волн вследствие пространственной модуляции, например, показателя преломления, зависящего от интенсивности света:

$$n = n_0 + n_2 I(x, y, z). \quad (\text{B.8})$$

Возможно также образование светоиндуцированных дифракционных решеток вследствие пространственной модуляции других параметров среды (коэффициента поглощения и т. п.); см. рис. 3, б.

В дальнейшем было обнаружено, что исследования образования и рассасывания таких наведенных светом решеток с помощью регистрации дифракции на них зондирующего светового луча представляют значительный спектроскопический интерес — фактически речь идет о новых возможностях получения информации, извлекавшейся ранее из спонтанного упругого рассеяния света.

Заканчивая этот краткий обзор ранних работ по спектроскопическим применением вынужденных процессов в рассеянии, укажем на выполненную в 1966 г. работу Де-Мартини и Дюкуэнга ³², в которой техника вынужденного рассеяния использовалась для измерения времени колебательной релаксации комбинационно-активных переходов. Идея состоит в зондировании с помощью рассеяния пробного луча временного хода разности населенностей колебательного перехода, возбужденного за счет ВКР. Надо сказать, что этот метод оказался весьма удобным; он используется и по сей день.

6. Описанные в пп. 4, 5 нелинейно-оптические методы в спектроскопии комбинационного (неупругого) и рэлеевского (упругого) рассеяния света могут быть объединены в рамках концепции активной спектроскопии рассеяния света, отличительной чертой которой является переход от изучения рассеяния света на элементарных возбуждениях среды, имеющих равновесный флуктуационный характер, к изучению рассеяния света в специально «приготовленной» среде, в которой исследуемые внутренние движения предварительно селективно возбуждены в той или иной мере с помощью дополнительных источников света. В зависимости от того, используется или нет когерентность вынужденных элементарных возбуж-

дений, приводящих к рассеянию зондирующего света, можно говорить о когерентной или некогерентной активной спектроскопии рассеяния. В каждом из этих двух вариантов активной спектроскопии могут быть выделены задачи, относящиеся либо к стационарному возбуждению изучаемых внутренних движений, либо, наоборот, к нестационарному их возбуждению, когда существенны переходные и релаксационные процессы. Соответственно, можно говорить о стационарной или нестационарной активной спектроскопии в когерентном или некогерентном варианте. Если говорить об активной спектроскопии комбинационного рассеяния, то здесь в последние годы особенно интенсивно развивается когерентная спектроскопия.

В 1972 г. на Международной конференции по квантовой электронике было доложено несколько работ, в которых для возбуждения молекулярных колебаний были использованы перестраиваемые параметрические генераторы света³³ и лазеры на красителях³⁴ (см. также³⁵). Сейчас уже можно четко сформулировать важные достоинства метода, привлекшие к нему внимание различных исследовательских групп. Это — отсутствие порога по интенсивности и, следовательно, возможность регистрации сигнала при умеренных мощностях волн накачки; возможность изучения полного комбинационного спектра среды; регистрация сигнала в частотном диапазоне, свободном от засветок возбуждающего излучения и паразитных эффектов типа люминесценции; возможность сверхвысокого спектрального разрешения комбинационных переходов и др.

7. О новых возможностях в физических и аналитических приложениях рассеяния света, открываемых методом активной спектроскопии, можно судить, обратившись к рис. 4—8 (см. далее). На рис. 4 представлены взятые из³⁶ спектры комбинационного рассеяния кристалла CaCO_3 в области от 600 до 1500 cm^{-1} . Кривая 1 показывает спектр спонтанного рассеяния, кривые 2 и 3 соответствуют спектрам, измеренным по методике активной спектроскопии. Новая информация, полученная из этих измерений, обсуждается в п. 3, г) гл. II настоящего обзора; здесь же отметим только резкое увеличение интенсивности сигнала и новые возможности измерения разных компонент тензора кубической восприимчивости. На рис. 5 приведен заимствованный из³⁷ спектр Q -ветви полосы КР водорода, полученный за время $\sim 10^{-8}$ сек по методу активной спектроскопии с шумовым возбуждением (см. ^{36, 38} и п. 6, в) гл. II настоящего обзора). Видно, что вся Q -полоса хорошо разрешена за рекордно малое время наблюдения. Эта методика лежит в основе применения активной спектроскопии для анализа динамики комбинационных спектров; открывающиеся здесь возможности представляют значительный интерес для нестационарных сред (взрывы, пламена, струи и т. п.) и для биофизики (например,

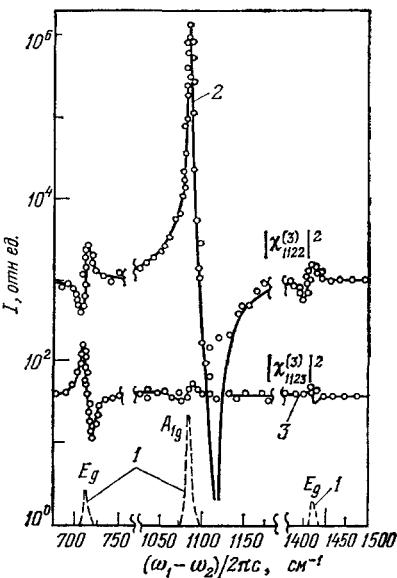


Рис. 4. Спектры КР кристалла кальцита (CaCO_3), полученные с помощью различных методик.

Кривая 1 — спектроскопия спонтанного КР, кривые 2, 3 — активная спектроскопия. Последние кривые получены при различных ориентациях векторов поляризации взаимодействующих волн^{36, 38}.

при исследовании динамики процесса зерения³⁹). Большие отношения сигнал/шум, получаемые в методе активной спектроскопии, позволяют существенно повысить чувствительность определения примесей с помощью АСКР.

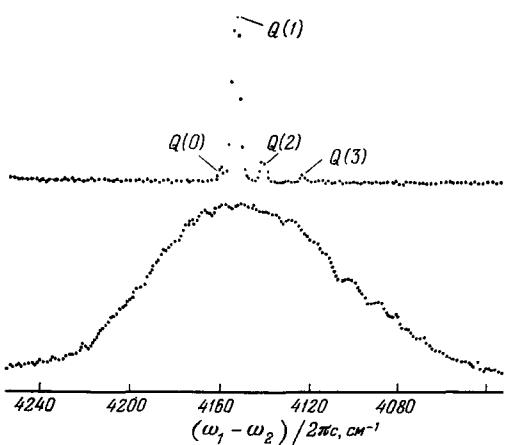


Рис. 5. Экспресс-анализ с помощью АСКР. Полный спектр Q-полосы газообразного воорода получен за время, равное длительности вспышки лазера с модулированной добротностью ($\tau_u \approx 10^{-8} \text{ с}$)³⁷. Внизу показан спектр широкополосной компоненты дублета накачки (подробнее см. в п. 6, в) гл. II).

или ω_2 . Видно, что в условиях двойного резонанса ($\omega_1 = \omega_2 \approx \Omega$ — коле-

Клерентный характер активной спектроскопии открывает совершенно новые возможности изучения резонансного рассеяния; различные резонансные вклады в восприимчивость, в отличие от спектроскопии спонтанного рассеяния, интерферируют. Сказанное иллюстрируется рис. 7 и 8. На рис. 7 приведены «активные» спектры толуола, измеренные в смеси с красителем — родамином 6G, линия поглощения которого совпадает с одной из частот, ω_1 — $\omega_2 \approx \Omega$ — коле-

рентной частоте толуола, $\omega_2 \approx \omega_{0e}$ — частоте электронного перехода в родамине) спектр существенно деформируется. Деформация может быть

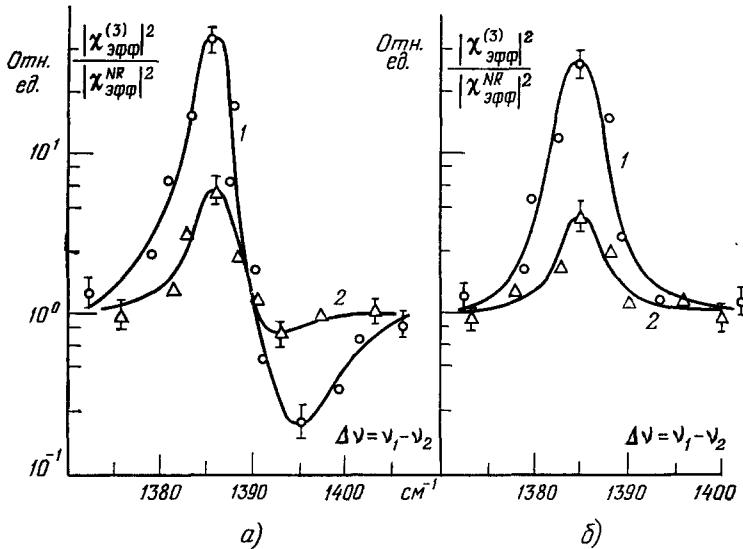


Рис. 6. Определение концентрации примеси углекислого газа в атмосфере азота с помощью АСКР⁴⁰.

Устранение недиспергирующего пьедестала в спектре сигнала АСКР (он дается молекулами буферного газа) с помощью специально подобранных поляризационных условий (кривые 1, 2 на рис. 6) приводит к значительному увеличению чувствительности газового анализа. а) Форма сигнала АСКР от газовой смеси без использования поляризационных измерений; относительная концентрация молекул CO_2 $n = 10^{-2}$ (1) и 10^{-3} (2); б) то же, но с применением поляризационной методики: $n = 10^{-3}$ (1), 10^{-4} (2). Общее давление смеси $P = 22 \text{ атм}$.

Большой частоте толуола, $\omega_2 \approx \omega_{0e}$ — частоте электронного перехода в родамине) спектр существенно деформируется. Деформация может быть

использована для измерения новых спектроскопических параметров, таких как знаки восприимчивостей, а также для разрешения линий, повышения отношения сигнал/шум.

На рис. 8 приведен полученный Бломбергеном и сотр.⁴² «активный спектр» в CuCl в условиях двойного резонанса, когда $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_{\text{фон}}$ — частоте оптического фонона, а $2\omega_1 \approx \Omega_{\text{экс}}$ — частоте экситона (более подробно см. п. 12, б, в) гл. III).

Эксперименты позволили по существу впервые корректно измерить нелинейную восприимчивость, связанную с возбуждением экситонов.

Эксперимент Бломбергена и сотр. в полной мере иллюстрирует одну из интереснейших возможностей, открываемых методом активной спек-

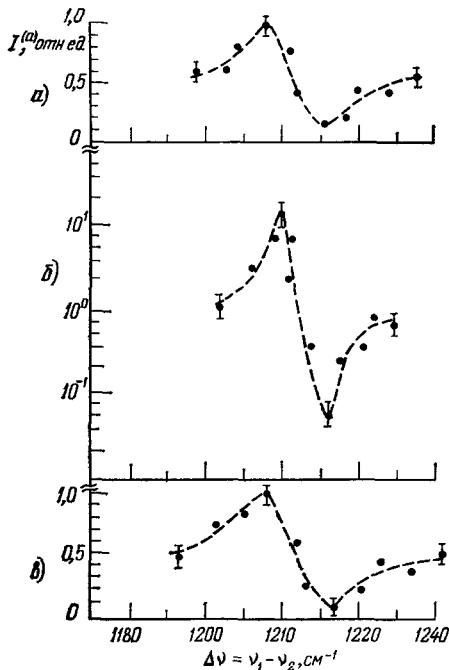


Рис. 7. Деформация контура спектральной линии, получаемой с помощью АСКР в толуоле при подмешивании различных количеств красителя родамина 6G, поглощающего одну из волн пакетки⁴¹.

Деформация происходит вследствие присущей АСКР интерференции нелинейных оптических восприимчивостей различных компонент раствора; для ее проявления не требуется межмолекулярного взаимодействия — фактически интерфеcируют «отпечатки», оставляемые различными молекулами смеси на когерентной волне рассеянного света. N_2 — плотность молекул родамина 6G. а) $N_2 = 0$, б) $N_2 = 0.45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в) $N_2 = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

троскопии, — возможность изучения резонансных процессов в условиях, когда как частоты зондирующих лучей, так и частота регистрируемого излучения лежат в области прозрачности. Ниже приведены и детально обсуждены и другие физические и аналитические приложения метода активной спектроскопии; недавно использование его позволило, в частности, оптически зарегистрировать второй звук⁴³. Представляет интерес и использование метода активной спектроскопии в диагностике плазмы⁴⁴. Завершая же это краткое введение, отметим еще один важный аспект активной спектроскопии — возможность получения сильно неравновесных состояний в фононной подсистеме. Этот вопрос

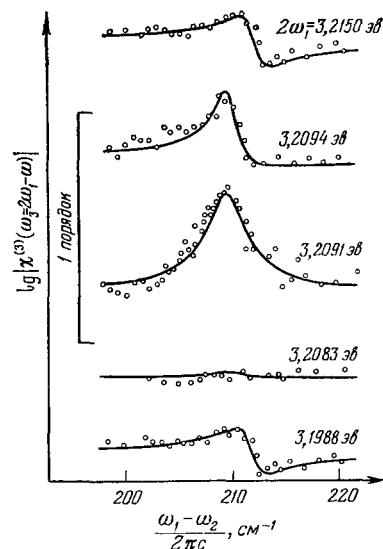


Рис. 8. Интерференционные явления в спектре антистокса сигнала АСКР (ω_a), полученного в кристалле CuCl в условиях двойного экситон-фононного резонанса.

$\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, причем $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_{\text{фон}}$, $2\omega_1 \approx \Omega_{\text{экс}}$ ⁴²; $\Omega_{\text{экс}} = 3,208 \text{ эв}$.

обсуждается уже давно (см. ^{45, 46}, обзор ⁴⁷ и сборник ⁴⁸); попытки обнаружения ангармонических эффектов на возбужденных мощным лазерным дублетом оптических фонах окончились, однако, неудачей. Интерес к явлениям подобного рода сохраняется и по сей день. По-видимому, наиболее перспективное направление здесь — изучение когерентных межмодовых взаимодействий в молекулах в отсутствие столкновений. Оценки показывают, что интенсивности современных лазеров достаточны для наблюдения таких процессов в ряде трехатомных и многоатомных молекул ⁴⁹.

8. В настоящем обзоре главное внимание уделено стационарной когерентной активной спектроскопии и ее применением для изучения элементарных возбуждений в газах, жидкостях и твердых телах. В последние 3-4 года здесь получено много результатов, требующих обобщения и анализа. Когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния (КАСКР) становится одним из наиболее разработанных методов нелинейной лазерной спектроскопии ^{50, 51 *}). Материалы по нестационарной активной спектроскопии носят скорее справочный характер; в последние годы здесь уже опубликован ряд обзоров ^{52, 53}.

II. АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (АСКР)

1. Простая классическая модель электрон-фононной связи.

Общие свойства «активных» спектров

а) Распространение света в изотропной нелинейной среде описывается волновым уравнением для поля \mathbf{E} :

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2},$$

$\mathbf{P}^{(NL)}$ — поляризация, нелинейно зависящая от поля световой волны, n — показатель преломления. Для начала будем считать все участвующие во взаимодействии волны плоскими и монохроматическими:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re} (\mathbf{E}^{(1)} e^{-i\omega_1 t + i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}^{(2)} e^{-i\omega_2 t + i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E} e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}^{(a)} e^{-i\omega_a t + i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}}). \quad (1.1)$$

Амплитуды волн предполагаются всюду ниже медленно меняющимися функциями \mathbf{r} , t , $\omega_a = \omega + (\omega_1 - \omega_2)$; ω — частота пробной волны. Тогда нелинейная поляризация $\mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t)$ также является суперпозицией плоских волн. Укороченное уравнение для амплитуды рассеянной антистоксовой компоненты пробной волны, распространяющейся вдоль оси z , имеет вид

$$\frac{n(\omega_a)}{c} \frac{\partial \mathbf{E}^{(a)}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{E}^{(a)}}{\partial z} = i \frac{2\pi\omega_a}{cn(\omega_a)} \bar{\mathbf{P}}^{(NL)}(\omega_a) e^{-i\mathbf{k}_a z}; \quad (1.2)$$

здесь $\bar{\mathbf{P}}^{(NL)}(\omega_a)$ — спектральная компонента нелинейной поляризации на частоте ω_a . Здесь и всюду в дальнейшем волны $\mathbf{E}^{(1,2)}$ будем считать заданными; этот случай представляет основной интерес для спектроскопии.

*) Этот же метод называют также CARS (аббревиатура английского выражения Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) либо спектроскопией трех- или четырехвольнового смешения. Термин CARS особенно широко распространен в американской литературе.

Рассмотрим простую модель разреженной среды, образованной невзаимодействующими молекулами с единственным невырожденным КР-активным колебанием с частотой Ω . В классической модели гамильтониан молекулы в присутствии поля световой волны имеет вид (векторные и тензорные индексы пока опускаем)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - pE = \mathcal{H}_0 - \frac{1}{2} \alpha(x) EE; \quad (1.3)$$

здесь $\mathcal{H}_0 = T + \Phi(x)$ — гамильтониан невозмущенной молекулы с кинетической энергией T и потенциальной энергией ядер в поле электронов $\Phi(x)$; $\alpha(x)$ — электронная поляризуемость, параметрически зависящая от ядерной конфигурации x ; p — наведенный дипольный момент:

$$p = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E}. \quad (1.4)$$

Световое поле оказывает возмущающее действие на положение ядер, вызывая их смещение из положения равновесия. Если эти смещения невелики, то их можно представить в виде разложения по степеням нормальной координаты Q . Тогда гамильтониан (1.3) приобретает вид (ограничиваемся только первыми членами разложения)

$$\mathcal{H} = T + \frac{1}{2} M\Omega^2 Q^2 - \frac{1}{2} \alpha_0 E^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 QE^2; \quad (1.5)$$

здесь M — приведенная масса, $\alpha_0 = \alpha(0)$ — чисто электронная поляризуемость в равновесном положении ядер; производная $(\partial \alpha / \partial Q)_0$ также берется при $Q = 0$. Последний член в (1.5) описывает электрон-фононную связь. Уравнение для Q легко получается из (1.5):

$$M\ddot{Q} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q}. \quad (1.6)$$

Если в это уравнение феноменологически ввести член, описывающий затухание, то в результате получаем

$$\ddot{Q} + 2\Gamma\dot{Q} + \Omega^2 Q = -\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E^2. \quad (1.7)$$

«Вынужденное» решение (1.7) имеет резонанс при $\omega_1 = \omega_2 \approx \Omega$ (говорят, что в этом случае имеет место когерентная раскачка молекулярных колебаний в бигармоническом световом поле).

В стационарном случае

$$Q = \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E^{(1)} E^{(2)*} \frac{\exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - i(\omega_1 - \omega_2)t]}{\Omega^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\Gamma(\omega_1 - \omega_2)}. \quad (1.8)$$

С помощью (1.4), (1.8) вычисляем выражение для наведенного дипольного момента с частотой $\omega_a = \omega + (\omega_1 - \omega_2)$ и, умножая его на плотность молекул N , получаем макроскопическую поляризацию, кубическую по амплитуде светового поля:

$$P^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = P^{(3)}(\omega_a) e^{-i\omega_a t + ik_p r} = \\ = \frac{N}{4M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \frac{EE^{(1)} E^{(2)*}}{D(\Omega, \omega_1 - \omega_2)} e^{i(-\omega_a t + k_p r)}, \quad (1.9)$$

$$D(\Omega, \omega_1 - \omega_2) = \Omega^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\Gamma(\omega_1 - \omega_2), \quad (1.10)$$

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2.$$

Подстановка (1.9) в уравнение (1.3) в стационарном случае ($\partial/\partial t = 0$) дает

$$\frac{\partial E^{(a)}}{\partial z} = i \frac{\pi \omega_a N}{2c n(\omega_a) M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \frac{EE^{(1)} E^{(2)*} e^{-i\Delta kz}}{D(\Omega, \omega_1 - \omega_2)}; \quad (1.11)$$

здесь $\Delta k = k_{az} - k_z - k_{1z} - k_{2z}$ — фазовая расстройка. Решение (1.11) с нулевыми граничными условиями при $z = 0$ имеет вид

$$E^{(a)}(z) = i \frac{\pi \omega_a N}{c n(\omega_a) M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 D^{-1}(\Omega, \omega_1 - \omega_2) \frac{\sin(\Delta kz/2)}{\Delta k} e^{-i \Delta kz/2} E E^{(1)} E^{(2)*}. \quad (1.12)$$

Отсюда видно, что нарастание поля $E^{(a)}$ идет от нуля, причем наиболее быстрый рост наблюдается в направлении фазового синхронизма $\Delta k = 0$. Однако требования к выставлению пучков во многих случаях оказываются не слишком жесткими. В газах длины когерентного взаимодействия при параллельном распространении пучков составляют $l_{\text{ког}} = \pi/\Delta k \sim 10 - 100 \text{ см}$; в сильно диспергирующих средах значение $l_{\text{ког}} \geq 1 \text{ см}$ легко достигается разведением взаимодействующих пучков на небольшие углы ($\sim 1 - 3^\circ$); наконец, используя жесткую фокусировку коллинеарных взаимодействующих лучей в фокальный объем, имеющий длину $l_{\text{фок}} \ll l_{\text{ког}}$, можно «скомпенсировать» волновую расстройку (подробнее см. п. 6, г) гл. II). Разумеется, во всех случаях остается возможность использования точного синхронизма.

б) Оценим эффективность рассеяния пробного луча в схеме когерентной АСКР по сравнению с эффективностью его спонтанного рассеяния. Последняя характеризуется сечением КР, которое для схемы рассеяния «вперед» связано с молекулярными параметрами следующей формулой *):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_c^4}{c^4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \frac{\hbar}{2M\Omega}. \quad (1.13)$$

Мощность рассеянного в телесный угол до пробного излучения (стоксова компонента) дается выражением

$$P_{\text{спонт}}^c = \frac{d\sigma}{d\Omega} l N P \delta\Omega; \quad (1.14)$$

здесь N — плотность молекул, l — длина освещенного образца, P — мощность пробного луча.

Полную мощность когерентно-рассеянного излучения можно найти из (1.12) с учетом (1.13), считая попеченные распределения всех взаимодействующих пучков гауссовыми с одинаковыми радиусами w (по-прежнему считаем фазовые фронты всех волн плоскими):

$$P_{\text{АСКР}}^{(a)} \approx \left(l N \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^2 \cdot \frac{2^6 \pi^2 c^4}{\omega_c^8 (\hbar \Gamma)^2 n^4} \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k l}{2} \right) \frac{P P_1 P_2}{w^4}; \quad (1.15)$$

здесь $\operatorname{sinc} x = \sin x/x$, P , P_1 , P_2 — полные мощности пучков с частотами ω , ω_1 , ω_2 соответственно.

Сравнивая (1.15) и (1.14), получаем следующее выражение для превышения по мощности сигнала антистоксова рассеяния луча в схеме АСКР над уровнем спонтанного рассеяния того же пробного луча:

$$\eta = \frac{P_{\text{АСКР}}^{(a)}}{P_{\text{спонт}}^c} \approx l N \frac{d\sigma}{d\Omega} \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k l}{2} \right) \cdot \frac{2^6 \pi^2 c^4}{\omega_c^8 \hbar^2 \Gamma^2 n^4} \frac{P_1 P_2}{w^4} \frac{1}{\delta\Omega}. \quad (1.16)$$

Оценки по формуле (1.16), подтвержденные многими экспериментами ^{33, 36, 54} (см. также ⁹⁸), показывают, что при $\Delta k = 0$, используя должным образом сфокусированные пучки накачки мощностью $P_{1,2} \sim 10 - 100 \text{ кВт}$, нетрудно получить в конденсированных средах для хорошо выраженных линий КР величину $\eta \sim 10^3 - 10^6$. Аналогичное превышение достигается

* Более точное выражение, учитывающее особенности молекулярного тензора КР и усреднение по ориентациям, приведено в п. 2, г) гл. II, формула (2.21).

в газообразных средах при использовании пучков накачки мощностью $P_{1,2} \sim 1-10 \text{ Mвт}$.

Это обстоятельство обеспечивает значительное превосходство когерентной АСКР над спектроскопией спонтанного КР по величине отношения сигнала к шуму.

Отметим, что из (1.16) видна возможность абсолютного измерения сечения КР $d\sigma/d\omega$ по измерению относительного возрастания мощности рассеяния пробного луча при включении когерентной «подкачки» (см. §3, §6).

в) Сканирование разности частот накачки $\omega_1 - \omega_2$ вблизи Ω дает возможность изучать форму линии молекулярного резонанса; форма спектральной линии сильно отличается, однако, от линии спонтанного рассеяния [35, 36].

Наиболее существенным здесь оказывается то обстоятельство, что даже в случае уединенной линии, в отличие от сигнала спонтанного рассеяния, сигнал АСКР при $|\omega_1 - \omega_2| \gg \Gamma$ не обращается в нуль. Действительно, в этих условиях

$$P^{(3)}(\omega_a) = \chi^{(3)E} E E^{(1)} E^{(2)*}, \quad (1.17)$$

где $\chi^{(3)E}$ — нерезонансная кубическая восприимчивость, обусловленная электронным вкладом. Введя с помощью (1.9) и формулы вида (1.17) резонансную кубическую восприимчивость

$$\chi^{(3)R} = \frac{N}{4M} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 D^{-1}(\Omega, \omega_1 - \omega_2) \approx \frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{-\omega - \Delta},$$

где

$$\bar{\chi}^{(3)R} = \frac{N}{8M\Omega\Gamma} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2, \quad \Delta = \frac{-\Omega + (\omega_1 - \omega_2)}{\Gamma},$$

для $P^{(3)}$ при произвольных $\omega_1 - \omega_2$ имеем

$$P^{(3)} = (\chi^{(3)R} + \chi^{(3)E}) E E^{(1)} E^{(2)*}, \quad (1.18)$$

и дисперсия интенсивности антистоксова сигнала в условиях резонанса определяется выражением

$$I_a(\omega) \sim |\chi^{(3)R} + \chi^{(3)E}|^2 I_1 I_2. \quad (1.19)$$

Формы соответствующих резонансных кривых приведены на рис. 9. Изменяя отношение I_{\max}/I_{\min} при сканировании $\omega_1 - \omega_2$, а также частоту, соответствующую минимуму сигнала, и ширину резонанса, можно измерить все параметры, определяемые в спектроскопии СКР. Отметим, что в случае использования в активной спектроскопии узкополосных перестраиваемых лазеров (у лучших образцов непрерывных лазеров ширина линии генерации не превышает 10 кГц [115, 116]) появляется возможность сверхвысокого спектрального разрешения комбинационных переходов, определяемого только ширинами используемых линий ω_1, ω_2 [111-114].

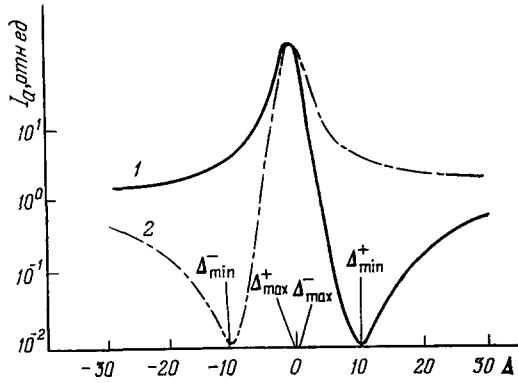


Рис. 9. Общий вид частотной зависимости интенсивности антистоксова сигнала АСКР, рассчитанный по формуле (1.19).

Значения параметров следующие: $\alpha = |\bar{\chi}^{(3)R}| / |\chi^{(3)E}| = 10$, $\text{sign } \bar{\chi}^{(3)R} = \text{sign } \chi^{(3)E}$ (кривая 1), $\text{sign } \bar{\chi}^{(3)R} = -\text{sign } \chi^{(3)E}$ (кривая 2); $\Delta_{\max}^{\pm} = (\alpha/2) \mp \sqrt{1 + (\alpha/2)^2}$, $\Delta_{\min}^{\pm} = (\alpha/2) \pm \sqrt{1 + (\alpha/2)^2}$.

Спектр $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ может быть получен и без сканирования частот ω_1, ω_2 за одну вспышку лазера: для этого линия ω_2 должна иметь возможно более широкий спектр, «накрывающий» всю линию КР^{36, 38}. Тогда форма комбинационного резонанса получается нормированной спектра $I_a(\omega_a)$ на спектр широкополосной компоненты накачки (ω_2) (подробнее см. п. 6, в) гл. II, рис. 5).

Вместе с тем из спектра интенсивности может быть получена и дополнительная информация, включающая знаки восприимчивостей. С другой стороны, наличие нерезонансного пьедестала может быть использовано в качестве эталона при абсолютных измерениях.

Разумеется, спектр интенсивности несет лишь часть информации о рассеивающей среде. Существенно дополняют ее данные по дисперсии поляризации и дисперсии фазового набега (см. ниже, п. 3). Поэтому в настоящее время быстро развиваются фактически три вида активной спектроскопии:

1) *Амплитудная активная спектроскопия, оперирующая с дисперсией интенсивности рассеянного сигнала.*

2) *Поляризационная активная спектроскопия, оперирующая с дисперсией поляризации рассеянного сигнала.*

3) *Фазовая активная спектроскопия, оперирующая с фазовым набегом рассеянного сигнала.*

Классическая картина, простейший вариант которой описан в этом пункте, достаточна для описания практически всех эффектов когерентной АСКР. Лишь в п. 5 мы введем квантовые уравнения, учитывающие движение населеностей (см. также¹⁰⁰).

2. Когерентная стационарная АСКР в терминах нелинейных восприимчивостей

Процессы, происходящие при когерентной АСКР в центросимметричной среде, как мы видели в п. 1, могут быть описаны в рамках феноменологического разложения нелинейной поляризации членом, кубическим по полю. В этом пункте мы несколько более подробно остановимся сначала на феноменологическом описании АСКР, затем обсудим вопросы, связанные с микроскопическим расчетом тензора 4-го ранга кубической восприимчивости, а также рассмотрим ограничения, налагаемые симметрией среды. Далее будет рассмотрено соответствие между компонентами этого тензора и параметрами, фигурирующими в теории спонтанного КР.

а) *Феноменологический подход.* Электрическую поляризацию, наведенную в стационарной однородной нелинейной среде полем световой волны $E(r, t)$, кубическую по напряженности электрического поля *), можно представить в виде⁷

$$P_i^{(3)}(r, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^t dt''' \chi_{ijkl}^{(3)}(r, t-t', t-t'', t'''-t'') \times \\ \times E_j(r, t') E_k(r, t'') E_l(r, t'''). \quad (2.1)$$

В дальнейшем мы будем использовать соотношение (2.1) в фурье-представлении. Электрическое поле в среде в соответствии с (1.2) представляет собой суперпозицию четырех плоских световых волн: волны накачки с частотами ω_1 и ω_2 , пробной волны частоты ω и антистоксовой ***) рассеянной волны частоты $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$.

*) Тем самым мы ограничиваемся дипольным приближением и не учтываем эффекты, связанные с квадрупольными и магнитодипольными членами разложения, а также с пространственной дисперсией.

**) Для определенности мы ограничиваемся только случаем антистоксова рассеяния, так как случай стоксова рассеяния ($\omega_c = \omega - (\omega_1 - \omega_2)$) рассматривается аналогично.

Спектральная компонента $P_i^{(3)}$ с частотой ω_a имеет вид

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega_a) = & \sum_{j, k, l} \{ \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E_j E_k^{(1)*} E_l^{(2)*} + \\ & + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, -\omega_2, \omega_1) E_j E_k^{(2)*} E_l^{(1)} + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega, -\omega_2) E_j^{(1)*} E_k E_l^{(2)*} + \\ & + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, -\omega_2, \omega) E_j^{(1)*} E_k^{(2)*} E_l + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; -\omega_2, \omega, \omega_1) E_j^{(2)*} E_k E_l^{(1)} + \\ & + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; -\omega_2, \omega_1, \omega) E_j^{(2)*} E_k^{(1)*} E_l \}; \end{aligned} \quad (2.2)$$

здесь

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = & \frac{1}{4} \int_0^\infty d\tau' \int_0^\infty d\tau'' \int_0^\infty d\tau''' \chi_{ijkl}^{(3)}(\tau', \tau'', \tau''') \exp[-i(\omega\tau' + \omega_1\tau'' - \omega_2\tau''')] \end{aligned} \quad (2.3)$$

и т. п. Множитель $1/4$, как обычно^{20, 58}, введен в определение спектральной компоненты тензора кубической восприимчивости (2.3) с той целью, чтобы в уравнение (2.2) не входили численные коэффициенты.

Очевидно, что, когда в качестве зондирующего луча используется одна из компонент накачки, т. е. когда, например, $\omega = \omega_1$, число членов под знаком суммы в (2.3) должно быть уменьшено вдвое^{*)}. В соответствии с определениями (2.1) и (2.3) в выражении для $\chi^{(3)}$ можно обменивать местами последние три частотных аргумента при одновременной перестановке соответствующих тензорных индексов.

Используя это, выражению (2.3) можно придать следующий вид:

$$P_i^{(3)}(\omega_a) = \mathcal{D} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E_j E_k^{(1)*} E_l^{(2)*}; \quad (2.4)$$

здесь множитель $\mathcal{D} = 6$, если все частоты $\omega, \omega_1, -\omega_2$ различны, и $\mathcal{D} = 3$ при двукратном вырождении одной из частот, например, когда $\omega = \omega_1$ (по повторяющимся индексам — суммирование).

Поскольку уравнение (2.4) должно оставаться инвариантным по отношению к тем пространственно-симметричным операциям, которые преобразуют среду самое в себя, то это приводит к дополнительным условиям на компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$, так что не все из его 81 компоненты оказываются независимыми, а часть компонент обращается в нуль. В^{56, 57} приведен список отличных от нуля компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ для всех кристаллических классов и изотропных сред.

В частности, в изотропных средах отлична от нуля 21 компонента тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$, из которых только 3 независимы:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{3333}^{(3)}, \\ \chi_{1122}^{(3)} &= \chi_{1133}^{(3)} = \chi_{2211}^{(3)} = \chi_{3311}^{(3)} = \chi_{2233}^{(3)} = \chi_{3322}^{(3)}, \\ \chi_{1212}^{(3)} &= \chi_{2121}^{(3)} = \chi_{1313}^{(3)} = \chi_{3131}^{(3)} = \chi_{2323}^{(3)} = \chi_{3222}^{(3)}, \\ \chi_{1221}^{(3)} &= \chi_{2112}^{(3)} = \chi_{1331}^{(3)} = \chi_{3113}^{(3)} = \chi_{3332}^{(3)} = \chi_{3223}^{(3)}, \\ \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1313}^{(3)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

Частотные аргументы у всех компонент считаются одинаковыми. Используя последнее из соотношений, для вектора $P_i^{(3)}(\omega_a)$ в изотропной среде можно записать следующее выражение, являющееся следствием (2.4):

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega_a) = & \mathcal{D} [\chi_{1122}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E(E^{(1)*} E^{(2)*}) + \\ & + \chi_{1212}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E^{(1)}(E E^{(2)*}) + \chi_{1313}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E^{(2)*}(E E^{(1)})]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

В том случае, когда распространение световых волн и их нелинейное взаимодействие не приводят к возбуждению внутренних движений в среде (реальных электронных переходов, раскачке ионов и т. п.), т. е. в среде без потерь, существует дополнительный класс пространственно-частотных преобразований, оставляющих инвариантными компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$. В таких средах величина $\chi_{ijkl}^{(3)}$ не изменяется при перестановке пары любых индексов (а не только трех последних), если одновре-

^{*)} В выражении (2.2) мы удержали только члены, описывающие процессы смешения частот: $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$, характерные для АСКР; другие члены, описывающие эффекты ВКР или обращенного КР ($\omega_a = \omega_a + \omega - \omega$) либо оптического эффекта Керра ($\omega_a = \omega_a + \omega_a - \omega_a$, $\omega_a = \omega_a + \omega_{1,2} - \omega_{1,2}$), опущены как несущественные.

менно соответствующим образом переставляются частоты^{56, 58}. Если при этом можно пренебречь частотной дисперсией в области частот ω_a , ω , ω_1 , — ω_2 , то получаются простые соотношения симметрии, которые по аналогии с соотношениями для тензора 3-го ранга принято называть соотношениями Клейнмана^{8, 59}. При этом допущении можно переставлять любые тензорные индексы (при сохранении порядка частот) без изменения значения восприимчивости. Соотношения Клейнмана еще больше сокращают число ненулевых независимых компонент $\chi_{ijkl}^{(3)}$. Справедливость соотношений Клейнмана для тензоров нелинейной восприимчивости 4-го ранга неоднократно проверялась в экспериментах типа генерации третьей гармоники и нелинейного смешения трех волн^{60, 61} в условиях, когда ни одна из частот ω_1 , ω_2 , ω_3 волн, участвующих в нелинейном взаимодействии, и ни одна из их комбинаций ($\omega_1 + \omega_2$; $\omega_1 - \omega_3$; $2\omega_1$; $\omega_2 \pm \omega_3$; $2\omega_2$ и т. д.) не совпадали ни с одним резонансом среды.

Но именно последнее требование и не выполняется в экспериментах по АСКР. Поэтому соотношения Клейнмана не могут применяться к тем членам в выражении для $\chi_{ijkl}^{(3)}$, которые обусловлены вкладами «резонансной» динамической подсистемы среды (в данном случае — подсистемой колеблющихся ядер молекул; см. ниже, п. 2, в)).

На этом мы закончим чисто феноменологическое рассмотрение нелинейных восприимчивостей и перейдем к их вычислению на основе микроскопических моделей.

б) Микроскопическая модель. В однородных средах, образованных из одинаковых элементов (атомы и молекулы в газах и жидкостях, элементарные ячейки в кристаллах), обычно вводят наряду с макроскопическими нелинейными восприимчивостями $\chi_{ijkl}^{(3)}$ также нелинейные поляризуемости отдельных элементов, или гиперполяризуемости γ_{ijkl} . Их средние определяются с помощью соотношения

$$\langle \gamma_{ijkl}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) \rangle = \frac{1}{NL^4} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2);$$

здесь N — плотность первичных элементов, образующих среду. Угловые скобки означают усреднение по их ориентациям. В случае кристаллической среды эти скобки можно опустить; $L = (n^2 + 2)/3$ — фактор Лоренца коррекции на внутреннее поле *). Соответственно, можно ввести и среднюю поляризацию такого элемента (для определенности будем говорить о молекуле)

$$\langle p_i^{(3)}(\omega_a) \rangle = \mathcal{D} \langle \gamma_{ijkl}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) \rangle L^4 E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*}. \quad (2.7)$$

В соответствии со сказанным в п. 1, а) представим гамильтониан молекулы, находящейся в световом поле, в виде разложения по степеням поля и степеням нормальных колебательных координат Q_σ ⁵⁶:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathcal{E}, \{x\}) = & \mathcal{H}_0\{x\} - \mu_i(\{x\}) \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij}(\{x\}) \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \\ & - \frac{1}{3} \beta_{ijk}(\{x\}) \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k - \frac{1}{4} \gamma_{ijkl} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l \dots = T_1 + \frac{1}{2} M \Omega_\sigma^2 Q_\sigma^2 + \\ & + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial Q_\sigma \partial Q_{\sigma'} \partial Q_{\sigma''}} \right) Q_\sigma Q_{\sigma'} Q_{\sigma''} + \dots - \mu_{0i} \mathcal{E}_i - \\ & - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_\sigma} \right)_0 Q_\sigma \mathcal{E}_i - \dots - \frac{1}{2} \alpha_{ij}^E \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 Q_\sigma \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \\ & - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma \partial Q_{\sigma'}} \right)_0 Q_\sigma Q_{\sigma'} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j - \frac{1}{3} \beta_{ijk}^E \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k - \\ & - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \beta_{ijk}}{\partial Q_\sigma \partial Q_{\sigma'}} \right)_0 Q_\sigma \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k - \frac{1}{4} \gamma_{ijkl}^E \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l \dots; \end{aligned} \quad (2.8)$$

*). Строго говоря, вместо L^4 следует писать $L_a L_1 L_2$, где, например, $L_a = (n^2(\omega_a) + 1)/3$ и т. п. Однако в оптически прозрачной на всех частотах ω , ω_1 , ω_2 среде учет этого обстоятельства несуществен.

здесь $\mu_i(\{x\})$ — дипольный момент молекулы; $\alpha_{ij}^e(\{x\})$, $\beta_{ijk}^e(\{x\})$, $\gamma_{ijkl}^e(\{x\})$ — тензоры электронной линейной, квадратичной и кубической поляризуемости молекулы для произвольной конфигурации ядер $\{x\}$; \mathcal{E}_i — внутреннее поле, действующее на ионы; α_{ij}^E , β_{ijk}^E , γ_{ijkl}^E — чисто электронные поляризуемости молекулы 1-го, 2-го и 3-го порядков соответственно в равновесном положении ядер, $Q_\sigma = 0$. Производные также берутся в положении равновесия $Q_\sigma = 0$. В (2.8) подразумевается суммирование по повторяющимся тензорным индексам i, j, k, l и по индексам σ, σ', \dots , нумерующим нормальные моды.

Используя (2.8), с помощью (1.4) получаем

$$\begin{aligned} p_i = -\frac{\partial \mathcal{H}(\mathcal{E}_i, \{x\})}{\partial \mathcal{E}_i} &= \mu_{0i} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_\sigma} \right)_0 Q_\sigma + \alpha_{ij}^E \mathcal{E}_j + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 Q_\sigma \mathcal{E}_j + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma \partial Q_{\sigma'}} \right)_0 Q_\sigma Q_{\sigma'} \mathcal{E}_j + \beta_{ijk}^E \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \left(\frac{\partial \beta_{ijk}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k Q_\sigma + \gamma_{ijkl}^E \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

Уравнения движения для Q_σ получаются из (2.8) с помощью соотношения

$$M \ddot{Q}_\sigma = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_\sigma}. \quad (2.10)$$

Система уравнений (2.9), (2.10) описывает все эффекты, обсуждаемые в настоящей работе. Однако анализ этой системы в общем виде является громоздким и неэффективным. Вместо этого мы будем учитывать лишь отдельные ее члены, руководствуясь каждый раз качественными физическими соображениями.

В настоящем разделе нас будет интересовать в первую очередь член справа в (2.10), аналогичный правой части (1.7); удерживая только этот член, получаем

$$\ddot{Q}_\sigma + 2\Gamma \dot{Q}_\sigma + \Omega^2 Q_\sigma = -\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_\sigma} \right) \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l. \quad (2.11)$$

После подстановки решения (2.11) в (2.8) нетрудно получить выражение для спектральной компоненты нелинейной поляризации одной частицы, которая обусловлена резонансным вкладом нормальной моды Q_σ (эта часть поляризации описывается в (2.9) членом, пропорциональным $(\partial \alpha_{ij}/\partial Q_\sigma)$). Соответствующий член в макроскопической поляризации получается усреднением по ориентациям:

$$\begin{aligned} P_i^{(3)R(\sigma)}(\omega_a) = \frac{N}{8M} \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \left[\left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{lk}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \right] \right\rangle \times \\ \times D^{-1}(\Omega_\sigma, \omega_1 - \omega_2) L^4 E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

$D(\Omega_\sigma, \omega_1 - \omega_2)$ определено в (1.10). В области прозрачности тензор КР $(\partial \alpha_{ij}/\partial Q)_0$ полносимметричных колебаний всегда симметричен. Однако неполносимметрические колебания, «смешивающие» различные электронные состояния, могут характеризоваться значительной антисимметрической частью тензора КР⁶⁸. Тем не менее в дальнейшем, если не оговорено обратное, мы будем считать тензор КР симметрическим. Таким образом, полная нелинейная макроскопическая поляризация на частоте ω_a с учетом чисто электронного вклада и резонансных комбинационных вкладов ионной подсистемы может быть записана в виде

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega_a) = P_i^{(3)E}(\omega_a) + P_i^{(3)R}(\omega_a) = \mathcal{D} \chi_{ijkl}^{(3)E}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*} + \\ + \sum_{\sigma} \frac{N}{8M} \cdot 2 \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \right\rangle D^{-1}(\Omega_\sigma, \omega_1 - \omega_2) L^4 E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*} = \\ = \mathcal{D} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Выражению (2.13) мы придали форму, аналогичную феноменологическому представлению (2.4), путем введения тензора нелинейной оптической восприимчивости среды $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$, учитывающего вклады электронной и ионной подсистем среды и обладающего свойствами симметрии феноменологически введенного тензора кубической восприимчивости. Для этого необходимо произвести симметризацию членов, отвечающих резонансным ионным вкладам (2.12), по трем последним индексам:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = & \chi_{ijkl}^{(3)E}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) + \\ & + \sum_{\sigma} \chi_{ijkl}^{(3)R(\sigma)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2), \end{aligned} \quad (2.14)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)R(\sigma)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = & \frac{NL^4}{24M} \left[\left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle D^{-1}(\Omega_{\sigma}, \omega_1 - \omega_2) + \right. \\ & + \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{jl}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle D^{-1}(\Omega_{\sigma}, \omega - \omega_2) + \\ & \left. + \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{il}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{kj}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle D^{-1}(\Omega_{\sigma}, \omega + \omega_1) \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

в) Изотропные среды: усреднение по ориентациям. В изотропной среде, образованной свободно ориентирующимися молекулами (газ, жидкость), тензор (2.15) имеет только три независимые компоненты (см. (2.5)), а при $\omega = \omega_1$, вследствие дополнительного условия симметрии $\chi_{1122}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{1212}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$, число независимых компонент сокращается до двух и условие изотропности (2.5) принимает вид

$$\begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)R(\sigma)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = & \\ = & 2\chi_{1122}^{(3)R(\sigma)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) + \chi_{1221}^{(3)R(\sigma)}(\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_2). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Соотношения Клейнмана для случая изотропной среды сводятся к равенству

$$\chi_{1111}^{(3)E}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = 3\chi_{1122}^{(3)E}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2). \quad (2.17)$$

Усредненные по ориентациям произведения $\langle (\partial \alpha_{ij}/\partial Q_{\sigma})_0 (\partial \alpha_{kl}/\partial Q_{\sigma})_0 \rangle$ можно выразить через инварианты тензора $(\partial \alpha_{ij}/\partial Q_{\sigma})_0$,

$$b_{\sigma} = \frac{1}{3} \text{Sp} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right] = \frac{1}{3} (\alpha_{1,\sigma} + \alpha_{2,\sigma} + \alpha_{3,\sigma})$$

— средняя поляризуемость, определяющая скалярное (изотропное) комбинационное рассеяние, и

$$\begin{aligned} g_{\sigma}^2 = \frac{3}{2} \left[\text{Sp} \left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0^2 - 3b_{\sigma}^2 \right] = & \\ = & \frac{1}{2} \left[(\alpha_{1,\sigma} - \alpha_{2,\sigma})^2 + (\alpha_{1,\sigma} - \alpha_{3,\sigma})^2 + (\alpha_{2,\sigma} - \alpha_{3,\sigma})^2 \right] \end{aligned}$$

— анизотропия, с которой связано квадрупольное (анизотропное) КР; здесь $\alpha_{1,\sigma}, \alpha_{2,\sigma}, \alpha_{3,\sigma}$ — главные значения тензора $(\partial \alpha_{ij}/\partial Q_{\sigma})_0$. В результате усреднения получаем^{5, 36}

$$\left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle = b_{\sigma}^2 + \frac{4}{45} g_{\sigma}^2, \quad (2.18)$$

$$\left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{22}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle = b_{\sigma}^2 - \frac{2}{45} g_{\sigma}^2, \quad (2.19)$$

$$\left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{12}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{12}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{12}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{21}}{\partial Q_{\sigma}} \right)_0 \right\rangle = b_{\sigma}^2 + \frac{1}{15} g_{\sigma}^2. \quad (2.20)$$

Следует иметь в виду, что с помощью инвариантов тензора КР b^2 и g^2 выражаются также дифференциальное сечение спонтанного КР $d\sigma/do$ и степень деполяризации рассеянного излучения ρ . В частности, для рассеяния «вперед», возбуждаемого линейно-поляризованным излучением, в предположении симметричности тензора КР имеют место следующие соотношения:

$$\frac{d\sigma}{do} = \frac{\hbar\omega_1^4}{2M\Omega c^4} \left(b^2 + \frac{7}{45} g^2 \right), \quad (2.21)$$

$$\rho = \frac{3g^2}{45b^2 + 4g^2}.$$

В табл. I приведены в явном виде ненулевые компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ для изотропной среды, имеющей уединенный комбинационный резонанс с частотой $\Omega \approx \omega_1 - \omega_2$, а также выражения, представляющие

Таблица I

Схема АСКР с пробным лучом—невырожденные частоты $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$	
$\chi_{1111}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma} \frac{b^2 + (4/45) g^2}{-i - \Delta}$
$\chi_{1122}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma} \frac{b^2 - (2/45) g^2}{-i - \Delta} = (1 - 2\rho) \chi_{1111}^{(3)R}$
$\chi_{1221}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) =$ $= \chi_{1212}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma} \frac{(1/15) g^2}{-i - \Delta} = \rho \chi_{1111}^{(3)R}$
$P^{(3)}(\omega_a) = 2\chi_{1111}^{(3)E} [E(E^{(1)}E^{(2)*}) + E^{(1)}(EE^{(2)*}) + E^{(2)*}(EE^{(1)})] +$ $+ 6 [\chi_{1122}^{(3)R} E(E^{(1)}E^{(2)*}) + \chi_{1212}^{(3)R} E^{(1)}(EE^{(2)*}) + \chi_{1221}^{(3)R} E^{(2)*}(EE^{(1)})]^*$	
Схема АСКР с вырожденными частотами $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ ($\omega = \omega_1$)	
$\chi_{1111}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{24M\Omega\Gamma} \frac{b^2 + (4/45) g^2}{-i - \Delta}$
$\chi_{1122}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) =$ $= \chi_{1212}^{(3)R}(\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{24M\Omega\Gamma} \frac{(1/2) b^2 + (1/90) g^2}{-i - \Delta} = \frac{1 - \rho}{2} \chi_{1111}^{(3)R}$
$\chi_{1221}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	$\frac{NL^4}{24M\Omega\Gamma} \frac{(1/15) g^2}{-i - \Delta} = \rho \chi_{1111}^{(3)R}$
$P^{(3)}(\omega_a) = \chi_{1111}^{(3)E} [2E^{(1)}(E^{(1)}E^{(2)*}) + E^{(2)*}(E^{(1)}E^{(1)})] +$ $+ 3 [2\chi_{1122}^{(3)R} E^{(1)}(E^{(1)}E^{(2)*}) + \chi_{1221}^{(3)R} E^{(2)*}(E^{(1)}E^{(1)})]^*$, $\Delta = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega}{\Gamma}$	
*) Для компонент $\chi_{ijkl}^{(3)E}$ считаются выполненными правила Клейнмана.	

в векторной форме связь между амплитудами взаимодействующих полей и нелинейной поляризации. Из табл. I видно, в частности, что

$$\rho = \frac{\chi_{1221}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)}{\chi_{1111}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)}. \quad (2.22)$$

3. Поляризационные эффекты в активной спектроскопии

Поляризационные измерения в спектрах спонтанного КР дают богатую информацию об исследуемой среде (см., например, ⁶²⁻⁶⁴). Возможность таких измерений обусловлена тензорным характером спонтанного рассеяния. Ранг тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, измеряемого при АСКР, в два раза выше ранга тензора КР $(\partial \alpha_{ij}/\partial Q)_0$, поэтому, вообще говоря, возможности для поляризационных измерений здесь шире.

Вследствие когерентности процесса рассеяния при АСКР проявляется несколько эффектов, не имеющих аналога в СКР, таких как дисперсия плоскости поляризации рассеянного сигнала при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ через область комбинационного резонанса ⁶⁰, или эффект устранения когерентного фона ⁶⁶.

а) Изотропные среды: дисперсия плоскости поляризации сигнала АСКР. Зависимость интенсивности сигнала АСКР от поляризаций взаимодействующих световых волн дается в случае изотропной среды выражением (2.13), которое определяет нелинейный источник в уравнении (1.3) для когерентно-рассеянного сигнала (см. также табл. I).

Для определенности ограничимся рассмотрением случая АСКР с вырожденными частотами ($\omega = \omega_1$).

Используя данные табл. I, а также (2.17), (2.22), можем записать следующее выражение для нелинейного источника на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$:

$$\frac{P^{(3)}(\omega_a)}{(E^{(1)})^2 E^{(2)*}} = \chi_{1111}^{(3)E} P_E + \chi_{1111}^{(3)R} P_R, \quad (3.1)$$

где

$$P_E = 2e_1(e_1e_2^*) + e_2^*(e_1e_1), \quad (3.2)$$

$$P_R = 3(1-\rho)e_1(e_1e_2^*) + 3\rho e_2^*(e_1e_1), \quad (3.3)$$

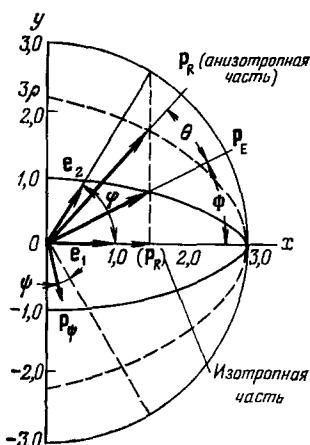


Рис. 10. Взаимное расположение ортов поляризации волн накачки (e_1, e_2), резонансной (P_R) и нерезонансной электронной (P_E) составляющих нелинейного источника и вектора R_f , задающего плоскость колебаний, пропускаемых анализатором.

а) В том случае, когда вещественные компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)E}$ не связаны соотношениями Клейнмана (2.17),

$$\Phi = \arctg \left\{ \left[\frac{\chi_{1221}^{(3)E}}{(2\chi_{1122}^{(3)E} + \chi_{1221}^{(3)E})} \right] \operatorname{tg} \varphi \right\}.$$

нитные оси даются выражениями

$$(\mathbf{P}_R)_x = 3 \cos \varphi, \quad (\mathbf{P}_R)_y = 3\rho \sin \varphi, \quad (3.4)$$

так что

$$|\mathbf{P}_R|^2 = 9 [\cos^2 \varphi + \rho^2 \sin^2 \varphi]. \quad (3.5)$$

Это — снова уравнение эллипса; его полуоси равны 3 и 3ρ . На рис. 10 он показан штриховой линией для случая деполяризованной линии КР ($\rho = 3/4$). Когда исследуемая линия полностью поляризована ($\rho = 0$), этот эллипс вырождается в прямую, параллельную \mathbf{e}_1 . Угол θ между векторами \mathbf{P}_R и \mathbf{P}_E можно определить по формуле

$$\operatorname{tg}(\theta) = \frac{(-1+3\rho) \sin 2\varphi}{(3+\rho)+(3-\rho) \cos 2\varphi}; \quad (3.6)$$

здесь принято, что угол θ положителен при повороте вектора \mathbf{P}_E по направлению к \mathbf{P}_R против часовой стрелки. Нетрудно видеть, что угол θ максимальен при $\varphi = \varphi_m$, где

$$\cos 2\varphi_m = -\frac{3-\rho}{3+\rho}. \quad (3.7)$$

В частности, при $\rho = 3/4$ $\varphi_m = \arccos(\sqrt{5}/5) \approx 63^\circ 25'$ и $\theta_{\max} = \arctg(5/12) \approx 22^\circ 40'$.

Тот факт, что приведенные в табл. I значения ненулевых компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ изотропной среды выражаются через линейные комбинации квадратов инвариантов молекулярного тензора КР и не содержат их перекрестных произведений, свидетельствует о возможности разложения тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ на неприводимые тензорные множества порядка 0 (скалярная часть) и 2 (квадрупольная часть). Это можно показать и прямым вычислением^{67 *)}. Соответственно, вектор $\mathbf{P}^{(3)R}(\omega_a)$ можно разложить на части, отвечающие скалярному и квадрупольному рассеянию**):

$$[\mathbf{P}^{(3)R}(\omega_a)]^{[0]} = [\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[0]} + [\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[2]}, \quad (3.8)$$

где

$$[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[0]} = b^2 [3\mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2^*)] \frac{NL^4}{24M\Omega\Gamma} \frac{(E^{(1)})^2 E^{(2)*}}{-i-\Delta}, \quad (3.9)$$

$$[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[2]} = \frac{4g^2}{45} \left[\frac{3}{4} \mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2^*) + \frac{9}{4} \mathbf{e}_2^*(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1) \right] \frac{NL^4 (E^{(1)})^2 E^{(2)*}}{24M\Omega\Gamma (-i-\Delta)}. \quad (3.10)$$

Из (3.9) видно, что поляризация скалярной (изотропной) части нелинейного источника $\mathbf{P}^{(3)R}(\omega_a)$ совпадает по направлению с \mathbf{e}_1 , поляризация квадрупольной (анизотропной) части $\mathbf{P}^{(3)R}(\omega_a)$ на диаграмме рис. 10 параллельна вектору \mathbf{P}_R ($\rho = \pm 1/4$).

*) При вычислении угловой зависимости антостоксова сигнала, порожденного квадрупольной частью тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, авторы⁶⁷, по-видимому, допустили ошибку — ср. формулу (3.10) настоящей работы.

**) В том случае, когда тензор КР асимметричен, в разложение (3.8) должно быть добавлено слагаемое $[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[1]}$, отвечающее антисимметричному (магнито-дипольному) рассеянию. Можно показать, используя таблицу коэффициентов нелинейной связи четырехвольнового взаимодействия для изотропной среды из³⁶, стр. 1313, что выражение для $[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[1]}$ через инвариант антисимметричной части тензора КР

$$\begin{aligned} g_a^2 &= -\frac{1}{4} \operatorname{Sp} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial Q} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_{ki}}{\partial Q} \right)_0 \right]^2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{12}}{\partial Q} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_{21}}{\partial Q} \right)_0 \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{13}}{\partial Q} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_{31}}{\partial Q} \right)_0 \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{23}}{\partial Q} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_{32}}{\partial Q} \right)_0 \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.11)$$

имеет следующий вид:

$$[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[1]} = \frac{g_a^2}{2} \{ \mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2^*) - \mathbf{e}_2^*(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1) \} \frac{NL^4 (E^{(1)})^2 E^{(2)*}}{24M\Omega\Gamma}. \quad (3.11a)$$

Таким образом, вектор $[\mathbf{P}_R(\omega_a)]^{[1]}$ перпендикулярен вектору \mathbf{e}_1 .

При $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ вектор поляризации источника $P^{(3)}(\omega_a)$ имеет значительную мнимую часть и соответственно рассеянное излучение эллиптически поляризовано. Однако при $|\chi^{(3)R}| \gg \chi^{(3)E}$ практически во всей области дисперсии эллиптичность будет незначительной, так что всегда можно выделить направление преимущественной поляризации (см. п. 3, в)). Из-за того, что векторы P_E и P_R , вообще говоря, неколлинеарны при неколлинеарных e_1 , e_2 , при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ через область резонанса плоскость поляризации рассеянной волны будет испытывать дисперсию — тем более заметную, чем больше отличается от единицы отношение $\max |\chi^{(3)R}| / \chi^{(3)E}$. На рис. 11 представлена экспериментальная

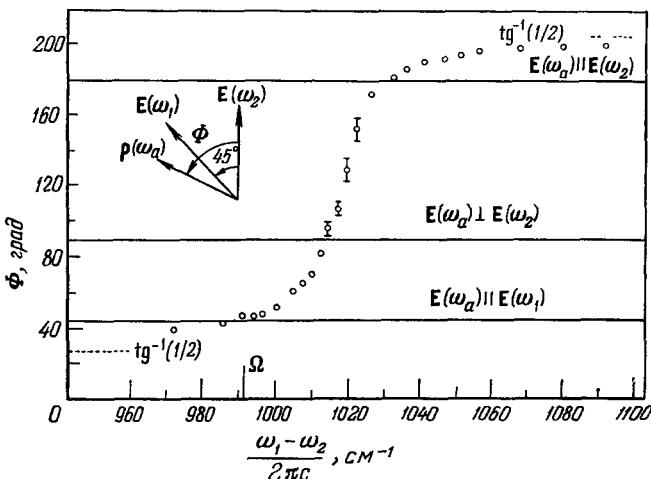


Рис. 11. Поворот плоскости поляризации волны антистоксовой компоненты (ω_a), генерируемой в бензоле при сканировании разности частот волн накачки $\omega_1 - \omega_2$ через область комбинационного резонанса с полносимметричным колебанием его молекулы (угол Φ') ($\Omega/2\pi = 992 \text{ см}^{-1}$) ${}^{\circ}$ (на рисунке угол Φ' обозначен через Φ).

зависимость угла Φ' между $P^{(3)}$ и e_2 для когерентного антистоксова сигнала АСКР из бензола при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ вблизи интенсивной линии КР 992 см^{-1} ${}^{\circ}$. Угол φ между векторами e_1 , e_2 равен $\pi/4$.

б) Изотропные среды: устранение недиспергирующего пьедестала в спектрах, получаемых при АСКР. Наличие обусловленного когерентными нерезонансными процессами относительно высокого пьедестала в дисперсионных кривых $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$, как уже говорилось в п. 1, является основной причиной, затрудняющей применение АСКР для разрешения слабых линий рассеяния первого и особенно высших порядков, а также для анализа смесей молекул.

Дисперсия плоскости поляризации антистоксова сигнала позволяет сильно подавить когерентный фон путем регистрации специально поляризованных компонент рассеянного излучения. Для сред, характеризуемых не слишком сильными оптическим эффектом Керра и двухфотонным поглощением, этот метод является, по-видимому, наиболее универсальным из всех известных методов устранения недиспергирующего пьедестала «активных» спектров (см. также п. 3, г) и п. 4, б).

Эффект достигается при использовании линейно-поляризованных лучей накачки, плоскости поляризаций которых повернуты друг относительно друга на определенный угол φ (см. рис. 10). В когерентно-рас-

сиянний антистоксов луч вносится анализатор, и пусть \mathbf{P}_Φ — единичный вектор, задающий плоскость пропускаемых им колебаний; угол ψ отсчитывается от нормали к вектору \mathbf{P}_E . Проекция вектора поляризации нелинейного источника (3.1) на плоскость колебаний, задаваемую вектором \mathbf{P}_Φ , имеет вид

$$\frac{\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)\mathbf{P}_\Phi}{(E^{(1)})^2 E^{(2)*}} = \chi_{1111}^{(3)E} \sin \psi \sqrt{8 \cos^2 \varphi + 1} + \frac{3\chi_{1111}^{(3)R}}{2\sqrt{8 \cos^2 \varphi + 1}} \times \\ \times \{(1 - 3\rho) \sin 2\varphi \cos \psi + [(3 + \rho) + (3 - \rho) \cos 2\varphi] \sin \psi\}. \quad (3.12)$$

Из (3.12) следует, что в антистоксовом излучении, пропускаемом анализатором при $\psi = 0$, отсутствует компонента, порожденная составляющей \mathbf{P}_E нелинейного источника $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)$. При этом

$$\frac{\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)\mathbf{P}_{\psi=0}}{(E^{(1)})^2 E^{(2)*}} = \\ = \frac{3 \sin 2\varphi}{\sqrt{8 \cos^2 \varphi + 1}} [\chi_{1122}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) - \chi_{1221}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)]. \quad (3.13)$$

(Напомним, что связь между компонентами тензора $\hat{\chi}^{(3)}$ и степенью деполяризации ρ приведена в табл. I.)

Нетрудно убедиться, что модуль проекции максимальен при $\varphi = \pi/3$: в этом случае

$$\max \left| \frac{\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)\mathbf{P}_{\psi=0}}{(E^{(1)})^2 E^{(2)*}} \right| = \frac{3}{2} |\chi_{1122}^{(3)R} - \chi_{1221}^{(3)R}| = \frac{NL^4}{16M\Omega\Gamma} \left| \frac{(1/2)b^2 - (1/18)g^2}{-i - \Delta} \right|. \quad (3.14)$$

В полученных описанным способом спектрах будут представлены как поляризованные ($g^2 = 0$), так и деполяризованные ($b^2 = 0$) линии КР, однако будут отсутствовать те линии, степень деполяризации которых $\rho = 1/3$.

Процессами, мешающими полному устраниению недиспергирующего пьедестала спектров АСКР, оказываются те, которые приводят к деполяризации волн накачки и рассеянной компоненты. К их числу относятся, во-первых, оптический эффект Керра, за счет которого поле на частоте ω_2 наводит двулучепреломление на частоте ω_1 , и, наоборот, во-вторых, напряжения в окнах кюветы, содержащей исследуемую жидкость или газ, в-третьих, наличие двухфотонного поглощения на одной из волн накачки (или обеих вместе), приводящее к появлению у $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ мнимой части, и др.

Представление об эффективности описанного способа подавления когерентного «фона» можно получить из рис. 12, 13, 6, взятых из⁶⁶. Все дисперсионные кривые $|\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}|^2$, так же как и приведенные для сравнения кривые дисперсии $|\chi_{1111}^{(3)}|^2$, нормированы на свои значения на крыльях, вдали от комбинационного резонанса. Следует иметь в виду, что уровень недиспергирующего сигнала АСКР на крыльях кривых $|\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}|^2$ в 10^3 — 10^4 раз ниже уровня сигнала на крыльях соответствующих кривых $|\chi_{1111}^{(3)}|^2$ при прочих равных условиях. Неполное «вычитание» когерентного фона связано с частичной деполяризацией излучения, обусловленного, по-видимому, оптическим эффектом Керра.

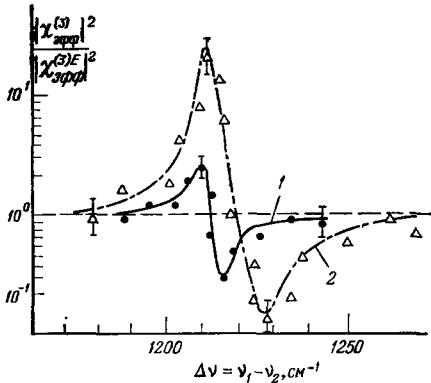


Рис. 12. Дисперсионные кривые $|\chi_{1111}^{(3)}(\omega_a)|^2$ и $|\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}|^2$ толуола (1 и 2 соответственно) в районе комбинационного резонанса с колебанием A_1 , $v_{A_1} = 1209 \text{ см}^{-1}$.

Комбинационный резонанс $\nu = 1164 \text{ см}^{-1}$ мезитилены, характеризующийся малым значением сечения спонтанного КР, более чем в 100 раз отличающимся от сечения полносимметричной линии КР $\nu = 999 \text{ см}^{-1}$ ⁷³, не виден в спектре $|\chi_{1111}^{(3)}|^2$ и становится заметным лишь благодаря применению поляризационной методики, т. е. в спектре $|\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{2221}^{(3)}|^2$ (см. рис. 13).

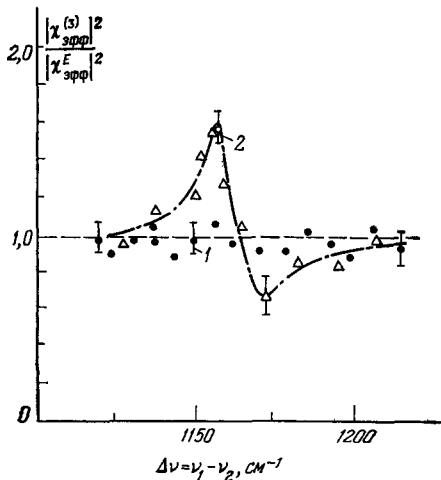


Рис. 13. Дисперсионные кривые $|\chi_{1111}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ и $|\chi_{1122}^{(3)}(\omega_a) - \chi_{2221}^{(3)}(\omega_a)|^2$ (1 и 2 соответственно) мезитилены (1, 3, 5-метилбензола) в районе комбинационного резонанса со слабой линией симметрии E_g ($\nu_{E_g} = 1164 \text{ см}^{-1}$)⁶⁶.

Укажем, наконец, на интересную возможность формирования контура линии сигнала АСКР путем подбора угла ψ , задающего ориентацию вносимого в когерентно-рассеянный антистоксов луч анализатора.

Нетрудно убедиться, что, когда $0 \leq \psi \leq |\theta|$ (θ определен в (3.6)), знак отношения резонансного и нерезонансного членов в (3.12) противоположен знаку этого отношения при значениях ψ вне указанного интервала. В спектре это обстоятельство проявляется в том, что минимумы в зависимости интенсивности антистоксова сигнала от частотной отстройки $\omega_1 - \omega_2$ располагаются в этих двух случаях по разные стороны от максимума. Это обстоятельство может быть использовано, в частности, для разрешения частично перекрывающихся линий разной симметрии *).

Когда в АСКР используется схема с невырожденными частотами, $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$, пьедестал «активного» спектра можно устраниить путем выбора ортогональных поляризаций волн ω , ω_1 ; при этом вектор поляризации e_2 волны ω_2 должен образовываться с каждым из векторов e , e_1 угол $\sim 45^\circ$ ⁷¹. В такой схеме можно компенсировать не только действительную часть недиспергирующей составляющей нелинейного источника, но и мнимую, обусловленную резонансными электронными переходами. Для этого необходимо использовать эллиптически поляризованные пучки со специально подобранными ориентацией и эксцентриситетом эллипса. Однако в дальнейшем изложении, за исключением пп. 4, а) и б), мы не будем учитывать эффектов, связанных с мнимой частью $\chi^{(3)E}$, полагая ее равной нулю.

в) Определение эллипса поляризации когерентно-рассеянного излучения (когерентная эллипсометрия КР). Мы уже отмечали в п. 3, а), что при настройке разности частот линейно-поляризованных волн накачки на комбинационно-активный резонанс сигнал АСКР становится, вообще говоря, эллиптически поляризованным. Для этого необходимо, чтобы векторы поляризаций волн накачки были бы неколлинеарными. Здесь мы хотим обратить внимание на то, что аккуратное измерение дисперсии параметров поляризации когерентно-рассеянного излучения при перестройке $\omega_1 - \omega_2$ может существенно дополнить измерение дисперсии его интенсивности. Это обстоятельство, не имеющее аналога в СКР, помимо чисто теоретического интереса, представляет большой практический интерес: интенсивность сигнала АСКР, будучи нелинейной функцией интенсивностей волн накачки (см. (1.15)), испытывает сильные флуктуации даже в том случае,

*.) Это обстоятельство было использовано нами для разрешения неоднородно уширившейся полосы КР $\Omega/2\pi \approx 1305 \text{ см}^{-1}$ в азотной кислоте²⁰³.

Отметим вообще, что использование указанного приема позволяет разрешить с помощью техники АСКР как угодно близко расположенные линии разной симметрии.

когда флуктуации интенсивностей накачки относительно малы; это значительно ограничивает точность измерения контура кривой дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$. С другой стороны, флуктуации поляризации когерентно-рассеянного сигнала АСКР, определяемые только флуктуациями поляризаций волн накачки, могут быть сделаны как угодно малыми, поскольку поляризации можно надежно контролировать. Кроме того, существующие методы эллипсометрии отличаются чрезвычайно высокой точностью. Поэтому возможность измерения параметров линий комбинационного рассеяния методами эллипсометрии при высоком уровне регистрируемого сигнала, характерного для АСКР, является весьма привлекательной.

Анализировать состояние поляризации монохроматических волн удобно с помощью так называемой сферы Пуанкаре⁶⁵ (см. рис. 14). Каждой волне с эллиптической поляризацией, задаваемой углом ориентации большой оси эллипса ψ и степенью эллиптичности $\chi = \pm \arctg(b/a)$ (b, a — малая и большая полуоси эллипса поляризации соответственно), ставится в соответствие точка на сфере Пуанкаре со сферическими координатами $2\psi, 2\chi$; значение $\chi > 0$ приписывается эллипсу с правым вращением, $\chi < 0$ — эллипсу с левым вращением.

Если поместить начало сферических координат ($2\psi = 0, 2\chi = 0$) в точку, соответствующую ориентации вектора P_E поляризации недиспергирующей составляющей нелинейного источника (см. п. 3, а)), то эллипс поляризации антистоксова сигнала АСКР вблизи уединенного комбинационного резонанса можно задать уравнениями

$$\sin 2\chi = \frac{2\alpha \sin \theta}{\Delta^2 - 2\Delta \alpha \cos \theta + 1 + \alpha^2}, \quad (3.15)$$

$$\operatorname{tg} 2\psi = 2\alpha \sin \theta \frac{\alpha \cos \theta - \Delta}{\Delta^2 - 2\Delta \alpha \cos \theta + 1 + \alpha^2 \cos^2 2\theta}; \quad (3.16)$$

здесь $\alpha = |\chi_{1111}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)E}| / |P_R| / |P_E|$; угол θ определен в (3.6); $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/\Gamma$, $\chi_{1111}^{(3)R} = \chi_{1111}^{(3)E}$ ($\Delta = 0$).

Путем исключения из (3.15), (3.16) параметра Δ и преобразования системы сферических координат с помощью поворота вокруг оси на угол $\gamma = (\pi/2) - \chi_{\max}$, где

$$\sin 2\chi_{\max} = \frac{2\alpha \sin \theta}{1 + \alpha^2 \sin^2 \theta}, \quad (3.17)$$

нетрудно убедиться, что соотношения (3.15), (3.16) определяют окружность на сфере Пуанкаре, касающуюся «экватора» и имеющую центр в точке с координатами

$$2\chi = \chi_{\max}, \quad 2\psi = 0.$$

На рис. 14 сферы линией 1 показана эта окружность для случая относительно слабого комбинационного резонанса, $\alpha \sin \theta < 1$; цифрой 2 помечена эта же кривая для случая $\alpha \sin \theta \gg 1$.

Отметим, что расположение этой кривой в «северном» ($\chi > 0$) или «южном» ($\chi < 0$) полушариях сферы Пуанкаре обусловлено знаком произведения $\alpha \sin \theta$; знак этот различен для скалярной и квадрупольной составляющих источника $P^{(3)}$, и соответственно направления вращения эллипсов поляризации этих составляющих противоположны. Сказанное в равной мере справедливо и по отношению к направлениям вращения эллипсов поляризации антистоксовых компонент когерентного рассеяния на поляризованных и полностью деполяризованных линиях КР (см. п. 3, а)).

Равенство (3.17) определяет максимальную эллиптичность сигнала АСКР, достигаемую при $\Delta = \alpha \cos \theta$; при этом $2\psi = 0$ либо π . Если $\alpha \sin \theta \leqslant 1$, то максимальный угол поворота большой оси эллипса $2\psi_{\max}$, определяемый из уравнения

$$\pm \sin 2\psi_{\max} = \alpha \sin \theta, \quad (3.18)$$

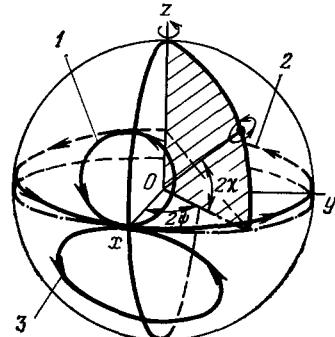


Рис. 14. Изображение с помощью сферы Пуанкаре состояния поляризации «активного» сигнала при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ через область уединенного комбинационного резонанса.

1 — $\alpha \sin \theta = 0,3$; 2 — $\alpha \sin \theta = 10$;

3 — $\alpha \sin \theta = -0,45$.

достигается при $\Delta = \alpha \cos \theta \pm \sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2 \theta}$. При $\alpha \sin \theta > 1$ большая полуось эллипса совершают полный оборот.

На рис. 15 в качестве иллюстрации представлена экспериментальная кривая ¹⁹⁶, показывающая ход дисперсии параметров эллиптичности антистоксова сигнала АСКР в концентрированной азотной кислоте в районе широкой линии КР с частотой $\Omega/2\pi c = 1304 \text{ см}^{-1}$.

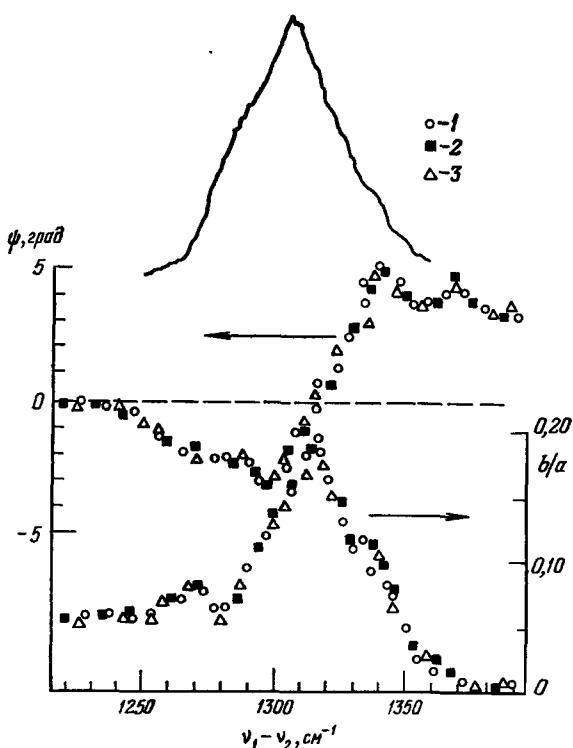


Рис. 15. Дисперсия параметров эллиптической поляризации сигнала АСКР из концентрированной HNO_3 .

Значками 1—3 отмечены экспериментальные точки, полученные в разных сериях измерений. Отчетливо видна тонкая структура линии, не проявляющаяся в спектре спонтанного КР (верхняя кривая). Интегральные параметры этой линии КР, определенные с помощью когерентных поляризационных

спектров: $\rho = 0,08$, $\chi_{1111}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)E} = 0,32$, $2\Gamma/2\pi c = 57 \text{ см}^{-1}$.

г) Кристаллы: измерение компонент тензоров. В отличие от газов и жидкостей, где интенсивности линий КР зависят от инвариантов тензора рассеяния, в случае кристаллов интенсивность рассеянного света зависит непосредственно от компонент тензора КР. Соответственно от компонент тензора КР зависят и компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$.

В этом случае в выражении (2.15) следует опустить угловые скобки, обозначающие усреднение по ориентациям.

В качестве лабораторной системы координат целесообразно выбирать систему, связанную с кристаллом и отвечающую его симметрии ⁷⁶. В случае вырождения колебания, дающего вклад в $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ и соответственно расщепления тензора КР, в правую часть (2.15) добавляются члены аналогичной структуры, соответствующие каждой компоненте расщепленного тензора КР.

Классификация КР-активных колебаний и вид соответствующих тензоров КР для кристаллов всех классов хорошо известны (см., например, ⁷⁸). В качестве примера в табл. II приведены выражения для коэффициентов нелинейной связи четырехфотон-

Таблица II

Вид коэффициентов нелинейной связи
четырехволнового процесса в кристаллах класса $\bar{3}m$

Поляризация взаимодействующих волн	$o_1 o_2 o \rightarrow e_a$	$o_1 o_2 e \rightarrow o_a$
Вид коэффициента нелинейной связи	$o_4 o_2 o \rightarrow o_a$	
Полносимметричные колебания A_{1g} , $\lambda_R / \frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma}$	a^2	0
Дважды вырожденные колебания E_g , $\lambda_R / \frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma}$	c^2	$cd \sin \theta \cos 3\varphi$
λ_E	$\chi_{1111}^{(3)R}$	$\chi_{1123}^{(3)E} \sin \theta \cos 3\varphi$
Поляризация взаимодействующих волн	$o_1 o_2 e \rightarrow e_a$	$e_1 e_2 o \rightarrow e_a$
Вид коэффициента нелинейной связи	$e_1 e_2 o \rightarrow o_a$	$e_1 e_2 e \rightarrow o_a$
Полносимметричные колебания A_{1g} , $\lambda_R / \frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma}$	$a^2 \cos^2 \theta + ab \sin^2 \theta$	0
Дважды вырожденные колебания E_g , $\lambda_R / \frac{NL^4}{48M\Omega\Gamma}$	$-c^2 \cos^2 \theta + cd \sin 2\theta \sin 3\varphi$	$-3cd \sin \theta \cos^2 \theta \cos 3\varphi$
λ_E	$\chi_{1122}^{(3)E} \cos^2 \theta + \chi_{1133}^{(3)E} \sin^2 \theta + \chi_{1123}^{(3)E} \sin 2\theta \sin 3\varphi$	$-3\chi_{1123}^{(3)E} \sin \theta \times \cos^2 \theta \cos 3\varphi$

ных взаимодействий различных типов в кристалле, принадлежащем к точечной группе $\bar{3}m$ (исландский шпат):

$$\lambda_{R,E} = \sum_{ijkl} \chi_{ijkl}^{(3)R,E} e_i^{(a)} e_j e_k^{(1)} e_l^{(2)};$$

здесь $e_i^{(a)}$, e_j , и т. д.— декартовы компоненты ортов поляризаций взаимодействующих волн.

Явный вид тензоров КР для полносимметричных колебаний A_{1g} следующий:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix};$$

для дважды вырожденных колебаний E_g

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)'_{E_g} = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)''_{E_g} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}.$$

Поляризация взаимодействующих лучей может соответствовать либо обыкновенной (σ), либо необыкновенной (ϵ) волнам; θ, ϕ — полярный угол и азимут, задающие направление коллинеарных волновых векторов. Значения ненулевых компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)E}$ взяты из ⁷⁷. Из табл. II видно, что путем надлежащего подбора поляризаций взаимодействующих волн можно измерять различные компоненты тензора КР, сравнивая $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ с величинами соответствующих компонент тензора электронной кубической восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)E}$ ^{36,38}. В кристалле исландского шпата аккуратно измерены величины и знаки некоторых компонент $\chi_{ijkl}^{(3)E}$ ¹⁷³, что наряду с использованием данных АСКР для относительных величин λ_R/λ_E ^{36,38} позволяет произвести оценку величин и знаков соответствующих компонент тензоров КР (см. табл. III).

Таблица III

Экспериментальные значения некоторых компонент тензора комбинационной восприимчивости кальцита, измеренные с помощью АСКР по известным из других экспериментов величинам компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)E}$

Тип нормального колебания, его частота	$\omega_1 \circ e \rightarrow \omega_a, \lambda_R/\lambda_E$	$\omega_1 \circ e \rightarrow \omega_a, \lambda_R/\lambda_E$	$\chi_{1122}^{(3)R} \text{ *}, 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрз}$	$\chi_{1123}^{(3)R} \text{ **}, 10^{-15} \text{ см}^3/\text{эрз}$	c/d для линий E_g
$E_g, 712 \text{ см}^{-1}$	-0,5	+1,5	-0,2	-0,9	2,2
$A_{1g}, 1086 \text{ см}^{-1}$	36	-0,2	13,1	+0,12	—
$E_g, 1436 \text{ см}^{-1}$	$\leq 0,1$	+0,8	$\leq 0,04$	-0,72	$\leq 0,5$

*) $\chi_{1122}^{(3)E} = 0,25 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрз}$, $\chi_{1133}^{(3)E} = 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрз}$ ¹⁷³.

**) $\chi_{1123}^{(3)E} = -0,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{эрз}$ ¹⁷³.

д) Спектры КР, получаемые с помощью оптического эффекта Керра. Кривые дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ в области комбинационных резонансов можно получать не только из спектров когерентного рассеяния, но и с помощью измерения состояния поляризации излучения, пропшедшего через оптически возбужденную среду без изменения частоты. Это явление получило название оптического эффекта Керра, индуцированного комбинационным резонансом (Raman-induced Kerr-effect) ⁷².

Для наблюдения эффекта в среду направляются два луча с частотами ω_1, ω_2 , разность которых можно сканировать вблизи частоты Ω КР-активного молекулярного колебания. Регистрируется состояние поляризации слабой зондирующей волны на частоте ω_1 , которое возмущается нелинейным источником:

$$P_i^{(3)}(\omega_1) = 6\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2) E_j^{(2)} E_k^{(1)} E_l^{(2)*}. \quad (3.19)$$

Эта нелинейная добавка испытывает резонансное изменение, когда $|\omega_1 - \omega_2| \approx \Omega$. Вследствие анизотропности добавки это приводит к изменению состояния поляризации волны на частоте ω_1 , которое можно обнаружить, если на выходе из среды поставить анализатор, скрепленный с плоскостью поляризации невозмущенного зондирующего луча.

Частотная зависимость интенсивности сигнала на выходе анализатора, как функция $\omega_1 - \omega_2$, совпадает с дисперсионной кривой $|\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2)|^2$ и отражает комбинационный спектр среды.

Резонансное поведение нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$ имеет ту же природу, что и поведение рассматриваемой до сих пор восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$ при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ вблизи комбинационных резонансов. Аналогия становится полной, если в качестве одного из частотных аргументов послед-

ней восприимчивости взять $\omega = \omega_2$. Поэтому выражению (3.19) для нелинейного источника в изотропной среде (газ, жидкость) можно придать вид (2.6).

Важным достоинством описанной схемы измерения дисперсии величины $|\chi^{(3)}|^2$ является отсутствие необходимости в осуществлении специальных мер для обеспечения фазового синхронизма (условие $k_1 = k_1 + k_2 - k_2$ выполняется тождественно). Поэтому направление распространения зондирующего излучения по отношению к излучению накачки может быть произвольным, например, встречным.

Эффект не имеет порога по интенсивности, как и любой другой четырехволновой параметрический процесс. Для его наблюдения с хорошим значением отношения сигнала к шуму необходимо использовать сфокусированные пучки от импульсных

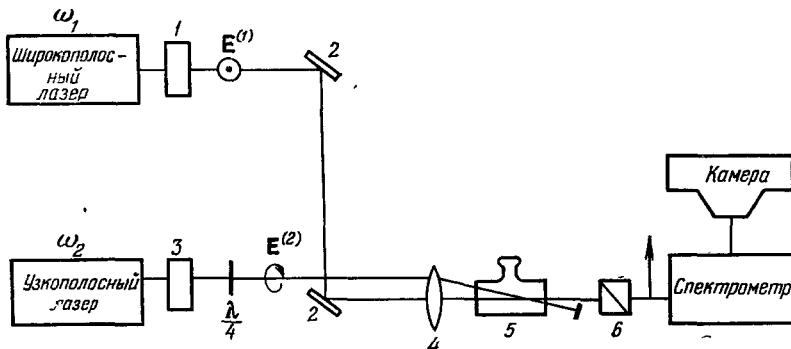


Рис. 16. Схема эксперимента Хеллуорта и др.⁷² по наблюдению эффекта Керра, индуцированного комбинационным резонансом.

1, 3 — поляризаторы, 2 — зеркала, $\lambda/4$ — четвертьволновая пластинка, 4 — линза, 5 — кювета с исследуемой жидкостью, 6 — анализатор, скрещенный с поляризатором 1.

лазеров с модулированной добротностью. При этом требуемые интенсивности все еще оказываются значительно ниже порогов вынужденного КР и самофокусировки.

Здесь, так же как и в КАСКР, возможно использование в качестве зондирующего луча как монохроматического, так и широкополосного «шумового» излучений (см. п. 6, в) и рис. 16).

Применение циркулярно-поляризованного излучения накачки позволяет избавиться от «фонового» пропускания анализатора, обусловленного обычным оптическим эффектом Керра, в том числе и на электронной нелинейности^{72, 79}.

После анализатора, «скрещенного» с плоскостью поляризации пробного луча, интенсивность $I^{(1)}$ сигнала на частоте ω_1 , как функция разности частот, в этом случае выражается

$$I^{(1)}(\omega_1 - \omega_2) \sim \frac{|E^{(2)}|^2}{4} |\chi_{1122}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, -\omega_2, \omega_1) - \chi_{1212}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, -\omega_2, \omega_2)|^2. \quad (3.20)$$

На рис. 16 представлена схема эксперимента Р. Хеллуорта и др.⁷² по наблюдению оптического эффекта Керра, индуцированного комбинационным резонансом, а на рис. 17 показаны образцы спектров, получаемых с его помощью.

Использование описанной схемы для измерения параметров комбинационных резонансов изотропных сред может быть особенно плодотворным в тех случаях, когда линейная дисперсия среды препятствует получению значительных когерентных длин $l_{\text{ког}} = \pi/\Delta k$ в обычной схеме АСКР, например, в плазме (см. п. 8, г)). К недостаткам этой схемы следует отнести довольно высокий уровень некогерентного фона (в основном из-за паразитных засветок на частоте регистрируемого сигнала ω_1) и необходимость работы с пучком накачки, строго поляризованным по кругу. В противном случае «фоновое» пропускание анализатора, вызванное обычным оптическим керр-эффектом, будет давать слишком высокий пьедестал, маскирующий дисперсию комбинационной составляющей нелинейной восприимчивости. Последнее обстоятельство ограничивает доступные для измерения этим методом комбинации компонент тензора χ_{ijkl}^R единственной (см. (3.20)). Недавно эта техника использовалась для исследования КР-активных мод в кристаллах²⁰¹.

е) Фазовая активная спектроскопия. К оптическому эффекту Керра, индуцированному комбинационным резонансом, тесно примыкает обнаруженный Оуонгтом эффект фокусировки и дефокусировки слабого пробного луча (частота ω_1) в присутствии интенсивной накачки (частота ω_2) при настройке разности $\omega_1 - \omega_2$

на частоту Ω КР-активного молекулярного колебания⁸⁰. Здесь накачка индуцирует изменение показателя преломления на частоте ω_1 за счет нелинейной поляризации (3.19) (см. ⁸¹),

$$n(\omega_1) = n_0 + n_2 |E^{(2)}|^2, \quad (3.21)$$

где

$$n_2 = \frac{4\pi}{n_0} \operatorname{Re} \chi_{1111}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, -\omega_2, \omega_1),$$

а n_0 — невозвущенное значение показателя преломления.

Величина и знак нелинейной добавки к показателю преломления (3.20) являются функциями $\omega_1 - \omega_2$, когда эта разность перестраивается вблизи Ω . Оценки показывают⁸⁰, что в бензоле величина n_2 меняется от значения $n_2' = 4,32 \cdot 10^{-12}$ CGSE

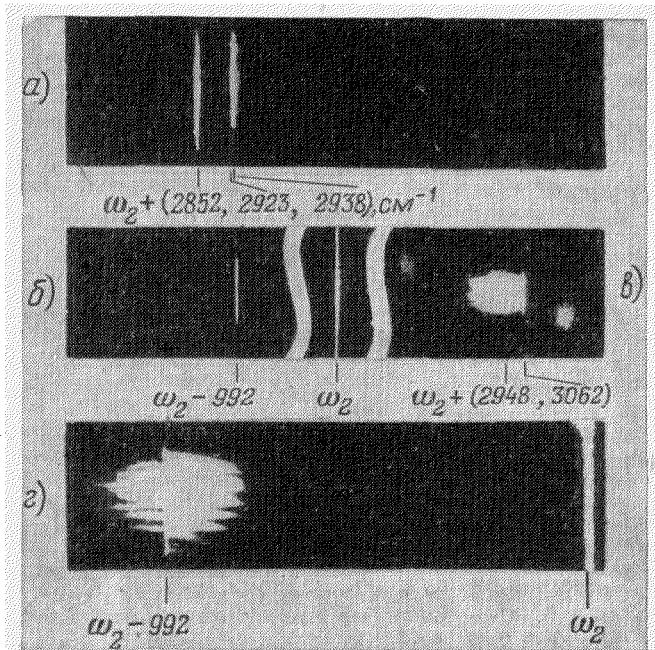


Рис. 17. Спектрограммы, получаемые с помощью эффекта Керра, индуцированного комбинационным резонансом.

а) Пиклогексан (анализатор полностью скрещен с плоскостью поляризации пробного луча); б, в) бензол (спектрограммы в стоксовой и антистоксовой областях соответственно); г) спектрограмма в том случае, когда анализатор не полностью скрещен с плоскостью поляризации пробного луча (стоксова область, бензол).

при $(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/2\pi c = -1,9 \text{ см}^{-1}$ до значения $n_2'' = -0,81 \cdot 10^{-12}$ CGSE при $(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/2\pi c = +1,9 \text{ см}^{-1}$ ($\Omega/2\pi c = 992 \text{ см}^{-1}$ — частота наиболее интенсивной линии КР).

Нелинейную добавку к показателю преломления $n(\omega_1)$ можно регистрировать либо по изменению расходности пробного пучка (пучок накачки согласно (3.21) наводит фокусирующую или дефокусирующую линзу), либо интерферометрически.

Эксперимент⁸⁰, проведенный в 10-сантиметровой кювете с бензолом с использованием основного излучения рубинового лазера в качестве накачки и излучения перестраиваемого лазера на красителе в качестве зондирующего луча, показал изменение расходности последнего пучка более чем на 30% при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ на $3,8 \text{ см}^{-1}$ в области резонанса. При этом усиление зондирующего луча за счет ВКР поддерживалось на умеренном уровне (менее e^2 , в центре линии).

Применение классического двухлучевого интерферометра (типа Жамена) для измерения нелинейной добавки к показателю преломления (3.21) позволяет произвести абсолютную калибровку $\chi_{1111}^{(3)}$ по надежно измеренной величине постоянной Керра в низкочастотном электрическом поле^{82,197}. Этим методом, являющимся одним из наиболее точных методов абсолютного измерения величины нелинейной оптической восприимчивости, удалось измерить $\chi_{1111}^{(3)}$ бензола и CS_2 с точностью лучше 20%.

4. Интерференционные явления в активной спектроскопии

Вид спектров, получаемых при когерентной АСКР, существенно отличается от спектров спонтанного КР. Это отличие, как показано в п. 1, на языке нелинейных восприимчивостей объясняется тем, что при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ в когерентной АСКР регистрируется дисперсия

$$|\chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)|^2 = [\operatorname{Re} \chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)]^2 + [\operatorname{Im} \chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)]^2,$$

тогда как в спонтанном КР измеряется спектр $\operatorname{Im} \chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)$.

В соответствии с (2.15) и табл. I структура $\chi^{(3)}$ вблизи уединенного комбинационного резонанса с частотой Ω имеет вид

$$\chi^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \chi^{(3)E} + \frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{-i - \Delta}, \quad (4.1)$$

где, например,

$$\bar{\chi}_{1111}^{(3)R} = \frac{NL^4}{24M\Omega\Gamma} \left(b^2 + \frac{4}{45} g^2 \right), \quad \Delta = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega}{\Gamma}.$$

Анализировать интерференционные эффекты при АСКР удобно при помощи геометрического представления кубической восприимчивости $\chi^{(3)} = \operatorname{Re} \chi^{(3)} + i \operatorname{Im} \chi^{(3)}$ на комплексной плоскости [41, 84, 204].

На рис. 18 отдельно показаны вклады, соответствующие различным членам в (4.1). Случаю, когда $\operatorname{Im} \chi^{(3)E} = 0$, соответствует сплошная кривая. При сканировании Δ от $-\infty$ до $+\infty$ комплексный вектор $\chi^{(3)}$ описывает окружность, проведенную сплошной линией. Нетрудно показать, что

$$|\chi_{\max}^{(3)}| |\chi_{\min}^{(3)}| = (\bar{\chi}^{(3)E})^2. \quad (4.2)$$

Отсюда и из (4.1) следует выражение, связывающее частотное расстояние между точками максимального и минимального значений $|\chi^{(3)}|$ (ω_{\max} и ω_{\min} соответственно) с относительной величиной ядерного и электронного вкладов $\bar{\chi}^{(3)R}/\chi^{(3)E}$:

$$|\omega_{\max} - \omega_{\min}| = 2\Gamma \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{2\chi^{(3)E}} \right)^2}. \quad (4.3)$$

Кроме того, измерение положения точки взаимной компенсации электронного и ядерного вкладов позволяет определить знак этих вкладов:

$$\operatorname{sign} \frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{\chi^{(3)E}} = \pm \operatorname{sign} (\omega_{\min} - \omega_{\max}); \quad (4.4)$$

здесь верхний знак относится к случаю регистрации антистоксова сигнала ($\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$), а нижний — стоксова сигнала ($\omega_a = 2\omega_2 - \omega_1$).

«Контраст» k дисперсионной кривой $|\chi^{(3)}(\omega_a)|^2$, т. е. отношение максимального антистоксова сигнала $I_{\max}^{(a)}$ к минимальному $I_{\min}^{(a)}$, можно определить по формуле

$$k = \frac{I_{\max}^{(a)}}{I_{\min}^{(a)}} = \frac{|\chi_{\max}^{(3)}|^2}{|\chi_{\min}^{(3)}|^2} = \left[\left(\frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{2\chi^{(3)E}} \right) + \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{\chi}^{(3)R}}{2\chi^{(3)E}} \right)^2} \right]^4. \quad (4.5)$$

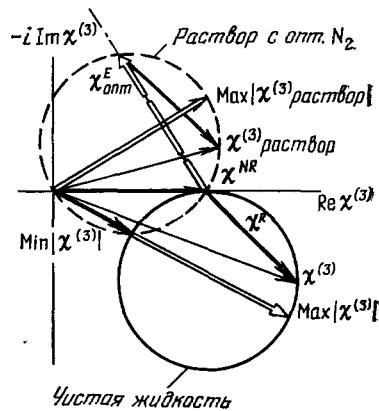


Рис. 18. Представление кубической восприимчивости среды $\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)E}$ на комплексной плоскости. При сканировании $\omega_1 - \omega_2$ через область комбинационного резонанса конец комплексного вектора $\chi^{(3)}$ среды, имеющей чисто действительную электронную восприимчивость $\chi^{(3)NR}$, описывает окружность, показанную сплошной линией. Когда у электронной восприимчивости появляется комплексная составляющая $\chi^{(3)E}$, окружность, как цепое трансформируется на этот комплексный вектор (штриховая окружность) [41].

а) Измерение сечения двухфотонного поглощения с помощью активной спектроскопии. До сих пор мы рассматривали ситуацию, когда электронная составляющая кубической восприимчивости $\chi^{(3)E}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ являлась чисто действительной величиной. На самом деле у нее может быть и мнимая часть. Например, в том случае, когда имеет место двухфотонный электронный резонанс: $2\omega_1 \approx \Omega_E$, Ω_E — частота резонансного перехода.

Хорошо известно, что это обстоятельство проявляется в эффекте двухфотонного поглощения (ДФП), сечение которого в расчете на один элемент среды (молекула, элементарная ячейка) можно выразить формулой⁸⁵

$$d\sigma_{11}^{\text{ДФП}}(2\omega_1) = \frac{1}{N} \frac{24\pi\omega_1}{cn_1} \operatorname{Im} \chi_{1111}^{(3)E}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2), \quad (4.6)$$

N — плотность элементов, $n_1 = n(\omega_1)$ — показатель преломления.

Наличие мнимой части у $\chi^{(3)E}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ оказывается также и на виде спектра $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$. Характер деформации можно понять, снова обратившись к рис. 18. При $\chi^{(3)E''} = \operatorname{Im} \chi^{(3)E}(\omega_a) \neq 0$ действительная ось больше не является касательной к окружности — геометрическому месту концов комплексных векторов $\chi^{(3)}$ при сканировании Δ (ω_1 считается фиксированной). Эта окружность показана на рис. 18 штриховой линией. Соотношение (4.2) изменяется и приобретает вид

$$|\chi_{\max}^{(3)}| |\chi_{\min}^{(3)}| = |\chi^{(3)E}|^2 \left(1 + \frac{\chi_0^{(3)R''}}{|\chi^{(3)E}|} \operatorname{sign} \gamma \right); \quad (4.7)$$

здесь $\gamma = \arctg(\chi^{(3)E''}/\chi^{(3)E'})$, $\chi_0^{(3)R''} = \operatorname{Im} \chi^{(3)R}$ при $\Delta = 0$.

Выражение для контраста дисперсионной кривой $|\chi^{(3)}|^2$ также модифицируется:

$$k = \frac{|\chi_{\max}^{(3)}|^2}{|\chi_{\min}^{(3)}|^2} = \left(\frac{1+\delta}{1-\delta} \right)^2, \quad (4.8)$$

где

$$\delta = \frac{\chi^{(3)R}}{2} \left[\sqrt{\left(\chi^{(3)E''} - \frac{\chi_0^{(3)R''}}{2} \right)^2 + (\chi^{(3)E'})^2} \right]^{-1}.$$

При $\gamma \ll 1$ для определения $\chi^{(3)E''}$ можно воспользоваться формулой

$$\chi^{(3)E''} \approx \frac{|\chi^{(3)E}|^2 - |\chi_{\max}^{(3)}| |\chi_{\min}^{(3)}|}{\chi^{(3)R}}. \quad (4.9)$$

При $|\chi^{(3)E''}| \ll |\chi^{(3)E'}|$ наиболее «чувствительной» к величине $\chi^{(3)E''}$ частью кривой дисперсии $|\chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)|^2$ является область вблизи минимума, поскольку в этой области $\operatorname{Re} \chi^{(3)} \approx 0$. Появление у $\chi^{(3)E}$ мнимой части приводит к частотному сдвигу в положении провала на кривой $|\chi^{(3)}|^2$ и к его «измельчанию» (при $\operatorname{sign} \chi_0^{(3)R''} = \operatorname{sign} \chi^{(3)E''}$) либо, наоборот, к углублению (при $\operatorname{sign} \chi^{(3)E''} = -\operatorname{sign} \chi_0^{(3)R''}$). Можно изменить знак $\chi^{(3)E''}/\chi_0^{(3)R''}$ на противоположный, если перейти от регистрации антистоксова сигнала АСКР на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ к регистрации сигнала в стоксовой области, $\omega_c = 2\omega_2 - \omega_1$. При этом знак $\chi^{(3)E''}$ не изменяется, а $\chi_0^{(3)R''}$ умножается на (-1) вследствие того, что в выражении (2.9) для нелинейного источника на частоте $\omega_c = 2\omega_2 - \omega_1 = \omega_2 - (\omega_1 - \omega_2)$ следует удержать член вида $(\partial\alpha/\partial Q)_0 E^{(2)} Q^*$; тогда, как и в выражении для $P^{(3)}(\omega_a)$, аналогичный член имеет вид $(\partial\alpha/\partial Q)_0 E^{(1)} Q$. Это обстоятельство позволяет наблюдать в одном и том же эксперименте как «конструктивную» (приводящую к углублению «провала»), так и «де-

структуривную» (уменьшающую глубину «провала») интерференцию мнимых частей различных резонансных вкладов в суммарную нелинейную восприимчивость среды $\chi^{(3)}$ ⁸⁷.

Измерение параметров двухфотонного поглощения по спектрам когерентной АСКР (см. также п. 4, б)) обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами изучения этого явления. В частности, здесь для определения сечения ДФП не требуется точного знания временного и пространственного распределения используемых лазерных излучений, неточность в определении которых является основным источником погрешностей в измерении этого параметра по прямому наблюдению нелинейного поглощения или по измерению люминесценции или фототока, возникающих при ДФП⁸⁸. Абсолютная калибровка измерений в АСКР производится либо по величине сечения КР, которое может быть измерено с точностью лучше 15%⁸⁹⁻⁹¹, либо по величине $\chi^{(3)E'}$, которая в ряде случаев известна с точностью до 20%⁹².

б) Интерференция комплексных нелинейных восприимчостей различных молекул. В силу когерентности процесса рассеяния в активной спектроскопии вклады от различных молекул среды в интенсивность рассеянного сигнала не суммируются, а интерферируют. Это находит свое выражение в том, что макроскопическая нелинейная восприимчивость среды, образованной различными молекулами, складывается из нелинейных восприимчостей каждого сорта молекул:

$$\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = L^4 [N_1 \langle \gamma_1(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \rangle + N_2 \langle \gamma_2(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \rangle + \dots]; \quad (4.10)$$

здесь N_1, N_2, \dots — плотности молекул, обладающих гиперполяризуемостями $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ соответственно; $L = (\varepsilon + 2)/3$ — фактор Лоренца коррекции на внутреннее поле. Измеряемым параметром в АСКР является $|\chi^{(3)}|^2$, поэтому интерференция сигналов АСКР от молекул различных сортов будет описываться «перекрестными» членами типа $2N_1 \langle \gamma_1 \rangle N_2 \langle \gamma_2 \rangle$ и т. п. В частности, наличие в растворе компоненты, поглощающей излучение накачки (например, частоты ω_1), ведет к деформации контура линий когерентного рассеяния прозрачной компоненты раствора^{41, 89}. Это обстоятельство может быть использовано, с одной стороны, для моделирования процессов, происходящих при резонансном КР (когда однофотонный электронный и комбинационный резонансы локализованы на одной и той же молекуле), и, в частности, для повышения контрастности кривых дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ в районе относительно слабых линий рассеяния, а с другой стороны, для измерения резонансных комплексных гиперполяризуемостей молекул поглощающей компоненты⁴¹.

Кубическую восприимчивость среды, образованной невзаимодействующими молекулами указанных двух сортов, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \\ = L^4 \left(N_1 \langle \bar{\gamma}_{1111}^{NR} \rangle + N_2 \langle \bar{\bar{\gamma}}_{1111}^{NR} \rangle + \frac{N_1 \langle \bar{\gamma}_{1111}^R \rangle}{-i - \Delta} + N_2 \langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle + i N_2 \langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle \right); \quad (4.11) \end{aligned}$$

здесь N_1, N_2 — плотности КР-активных молекул прозрачной компоненты и молекул красителя, поглощающего излучение накачки, соответственно; $\langle \bar{\gamma}_{1111}^{NR} \rangle, \langle \bar{\bar{\gamma}}_{1111}^{NR} \rangle$ — их нерезонансные (электронные) поляризуемости; $\langle \bar{\gamma}_{1111}^R \rangle = [b^2 + (4/45) g^2]/24M\Omega\Gamma$ (см. табл. I); $\langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle, \langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle$ — связанные

соотношением Крамерса — Кронига⁸ действительная и мнимая части резонансной гиперполаризуемости молекул поглащающей компоненты раствора.

Для вычисления контраста кривой дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ в районе комбинационного резонанса ($\Delta \approx 0$) можно воспользоваться соотношением (4.8), где следует положить

$$\bar{\chi}^{(3)R} = L^4 N_1 \langle \gamma_{1111}^R \rangle, \quad \chi^{(3)E'} = L^4 N_2 \langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle, \quad \chi^{(3)E''} = L^4 N_2 \langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle.$$

Контраст максимальен при $\delta = 1$ ($k \rightarrow \infty$) или, что то же, при выполнении условия

$$-\bar{\chi}_{1111}^{(3)R} \chi_{1111}^{(3)E''} = (\chi_{1111}^{(3)E''})^2 + (\chi_{1111}^{(3)E'} + \chi_{1111}^{(3)NR})^2, \quad (4.12)$$

где

$$\chi_{1111}^{(3)NR} = L^4 (N_1 \langle \gamma_{1111}^{NR} \rangle + N_2 \langle \gamma_{1111}^{NR} \rangle).$$

Это условие может быть удовлетворено подбором концентрации N_2 молекул красителя, если $\chi_{1111}^{(3)R}, \chi_{1111}^{(3)E''} \leqslant 0$; в противном случае величина k

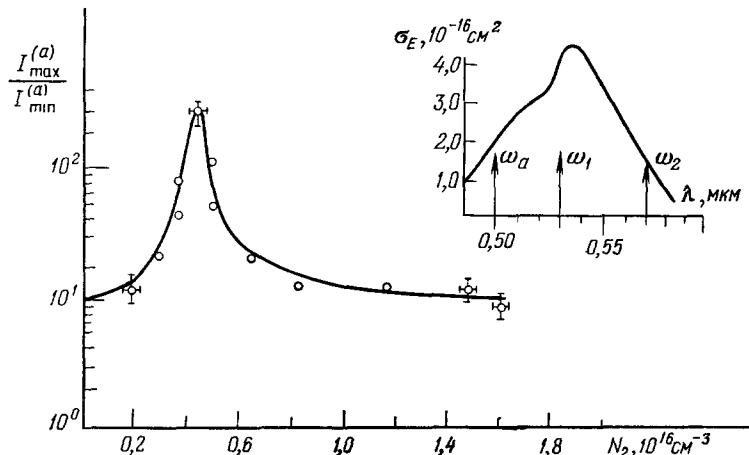


Рис. 19. Экспериментальная зависимость величины контраста «активного» спектра толуола $k = I_{\max}^{(a)}/I_{\min}^{(a)}$ линии КР $\nu = 1209 \text{ см}^{-1}$ от концентрации молекул родамина на 6G.

Справа вверху показан контур линии поглощения молекулы родамина 6G в толуоле и относительное расположение линий накачки и когерентно-рассеянного антистоксова сигнала⁴¹.

максимальна при максимальном δ , чего опять-таки можно добиться подбором N_2 . На рис. 7, 19 определены результаты эксперимента по измерению контраста дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ толуола вблизи линии КР с частотой $\nu = 1209 \text{ см}^{-1}$ при растворении в нем красителя родамина 6G, поглощающего излучение второй гармоники лазера на Nd : YAG; последнее служит одной из волн накачки в АСКР⁴²). Для интерпретации этих результатов можно снова воспользоваться рис. 18. При сканировании ω_2 конец комплексного вектора $\chi^{(3)}$ чистой жидкости описывает окружность, нарисо-

⁴¹) В последнее время эксперименты подобного типа были проведены в условиях, когда оба резонанса на частотах ω_1 и $\omega_2 - \omega_1$ имеют место в одной молекуле¹⁹³⁻²⁰⁰. Речь идет, таким образом, о полном аналоге резонансного спонтанного рассеяния в АСКР.

Интерпретация указанных экспериментов полностью аналогична приведенной выше (см. также^{70, 205} и п. 8, б) этого раздела).

ванную сплошной линией. Добавление красителя приводит к тому, что окружность транслируется как целое на комплексный вектор $\chi^{(3)E} = L^4 N_2 (\langle \gamma^{E'} \rangle + i \langle \gamma^{E''} \rangle)$ (длина вектора трансляции пропорциональна N_2). Окружность, показанная штриховой линией, соответствует оптимально подобранный концентрации красителя, так как в этом случае $k \rightarrow \infty$. С помощью этой диаграммы и рис. 19 можно установить, что при $N_2 \approx 0,45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $|\chi_{1111}^{(3)E}| = \chi_{1111}^{(3)NR} = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}^{41}$, так что $\langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle + i \langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle = (0,3 - i \cdot 0,7) \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{эрг}$.

Другой возможностью повышения контрастности спектров когерентного рассеяния является компенсация нерезонансной электронной восприимчивости КР-активных молекул жидкости или газа путем подмешивания к ним молекул, обладающих отрицательной реальной составляющей $\langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle$ при $\langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle = 0$ ⁴¹.

В том случае, когда обе компоненты смеси прозрачны, а молекулы каждой из них имеют линии КР с частотами Ω_{R1} , Ω_{R2} соответственно, то в АСКР можно наблюдать интерференцию их комбинационных восприимчивостей, если использовать схему с пробным лучом, т. е. если регистрировать процесс, идущий по схеме $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$ ^{93, 94}.

Интерференция в спектре АСКР возникает при настройке $\omega_1 - \omega_2$ на комбинационный резонанс молекул одной компоненты раствора, $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_{R1}$, а разность $\omega - \omega_2$ — на комбинационный молекулярный резонанс другой компоненты, $\omega - \omega_2 \approx \Omega_{R2}$.

На рис. 20 показана деформация кривой дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ раствора циклогексана в бензole в районе комбинационного резонанса $v_{R1} = 802 \text{ см}^{-1}$ циклогексана (сканируется $\omega_1 - \omega_2$) при перестройке разности частот $\omega - \omega_2$ в окрестности линии КР $v_{R2} = 992 \text{ см}^{-1}$ бензола⁹⁴. Видно, что подбором $\omega - \omega_2$ можно добиться как значительного увеличения контрастности дисперсионной кривой $|\chi^{(3)}|^2$ раствора, так и его уменьшения.

Явление интерференции также может быть использовано для калибровки интенсивности одного типа резонанса по известной интенсивности другого.

Особенно удобной в экспериментальном плане является абсолютная калибровка параметров двухфотонного поглощения молекул, находящихся в растворе по значению сечения спонтанного КР молекул растворителя (см. также п. 4, а)). Поскольку сечения наиболее интенсивных линий КР таких растворителей, как бензол, сероуглерод, хлороформ, известны

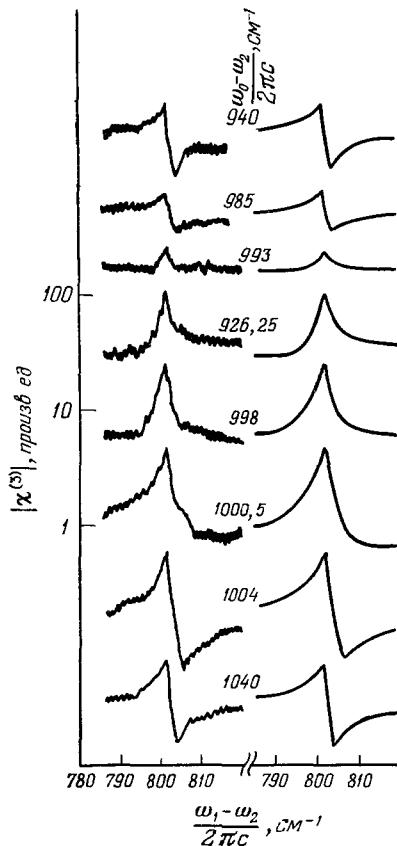


Рис. 20. Экспериментальные результаты (слева) и расчетные кривые (справа), показывающие влияние интерференции комбинационных восприимчивостей двух компонент смеси бензола с циклогексаном.

Изменение $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_0, \omega_1, -\omega_2)|$ показано при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ в области резонанса $v_{R1} = 802 \text{ см}^{-1}$ циклогексана, тогда как $\omega_0 - \omega_2$ перестраивается вблизи линии $v_{R2} = 992 \text{ см}^{-1}$ бензола^{93, 94}.

Явление интерференции также может быть использовано для калибровки интенсивности одного типа резонанса по известной интенсивности другого.

с хорошей точностьюю (лучше 20%), а интерференционная методика обладает большой чувствительностью и не содержит в себе дополнительных источников погрешностей, то здесь абсолютные сечения ДФП могут быть измерены с точностью не хуже 30%⁸⁶.

в) Интерференция действительных составляющих нелинейных восприимчивостей. Наличие недиспергирующего пьедестала в спектре «активного» сигнала дает общий для всех линий КР уровень отсчета, что позволяет сравнивать интенсивности различных линий и, в частности, использовать нерезонансный сигнал от смеси газов в качестве опорного сигнала при измерении концентрации одной из компонент смеси по интенсивности характерных линий КР ее молекул в «активном» спектре.

При относительно больших концентрациях измеряемой компоненты ($\max N_1 |\langle \gamma^R \rangle| > (N_1 \langle \bar{\gamma}^E \rangle + N_2 \langle \bar{\bar{\gamma}}^E \rangle)$) интенсивность антистоксова сигнала $I^{(a)}$ в центре линии КР квадратично зависит от плотности молекул измеряемой компоненты N_1 , так как из (4.10) имеем

$$I^{(a)} \propto |\chi^{(a)}|^2 =$$

$$= N_1^2 |\langle \gamma^R \rangle|^2 + (N_1 \langle \bar{\gamma}^{NR} \rangle + N_2 \langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle)^2 + 2N_1 \langle \gamma^R \rangle (N_1 \langle \bar{\gamma}^{NR} \rangle + N_2 \langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle) \quad (4.13)$$

и в точном резонансе ($\omega_1 - \omega_2 = \Omega$) $\langle \gamma^{R'} \rangle = 0$. При малых концентрациях N_1 ($\max N_1 |\langle \gamma^R \rangle| \ll N_2 \langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle$) для повышения чувствительности выгоднее отстроиться от центра линии на полуширину линии: $\omega_1 - \omega_2 = \Omega \pm \Gamma$, поскольку в этом случае первым членом справа в (4.13) можно пренебречь и зависимость интенсивности сигнала АСКР от N_1 становится линейной⁵⁴. Порядок величины минимальной концентрации молекул примеси $N_{1\min}$, которая еще может быть надежно измерена данным методом, определяется соотношением

$$\frac{N_{1\min}}{N_2} = \frac{\langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle}{\langle \bar{\gamma}^R \rangle} \approx \frac{24M\Omega\Gamma \langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle}{b^2}. \quad (4.14)$$

Величина $\langle \bar{\bar{\gamma}}^{NR} \rangle$ для обычных буферных газов, таких как азот, метан, воздух и др., имеет порядок величины $10^{-37} \text{ см}^6/\text{эрз}^{127}$. Величина b^2 для большинства простых молекул примерно постоянна и имеет порядок 10^{-32} см^4 . Поэтому оценка (4.14) минимальна для тех линий, у которых минимальна ширина линии Г. В области относительно низких давлений буферного газа, когда влияние ударного уширения незначительно, величина Г для чисто колебательных переходов (Q -линий) определяется в основном колебательно-вращательным взаимодействием и лежит в диапазоне от 10^{-1} до 1 см^{-1} . Таким образом, для минимально обнаружимых концентраций получаем оценку⁹⁵

$$\frac{N_{1\min}}{N_2^{\text{буф}}} \approx 10^{-5} - 10^{-3},$$

причем нижняя цифра относится только к $Q_{01}(1)$ -линии водорода, имеющей аномально узкую ширину, $\Gamma/2\pi c \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Дальнейшего повышения чувствительности можно достичь на путях уменьшения нерезонансного «пьедестала» линий в активной спектроскопии (см. п. 3, б) и 4, б), либо переходя к регистрации чисто вращательных компонент, обладающих одновременно большими сечениями КР и малыми ширинами линий⁸³.

Интерференция действительных частей $\chi^{(3)E}$ при АСКР используется также для измерения электронной составляющей нелинейной добавки к показателю преломления n_2 (см. (3.21)) при условии, что ее частотной дисперсией можно пренебречь, т. е. если можно положить

$$\chi^{(3)E}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi^{(3)E}(\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2).$$

Как правило, в области прозрачности это условие выполняется с достаточной точностью.

Метод «составных образцов», предложенный М. Левенсоном ⁹⁷, состоит в сравнении $\chi^{(3)E}(\omega_a)$ измеряемого образца с никовой величиной комбинационной восприимчивости $\bar{\chi}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ стандартного эталона, имеющего уединенную достаточно интенсивную линию КР (кальцит — линия КР $v = 1086 \text{ см}^{-1}$, бензол — линия КР $v = 992 \text{ см}^{-1}$). В принципе метод применим как к жидким и газообразным, так и к твердым прозрачным веществам *). В последнем случае тонкая пластиинка ($0,1\text{--}0,3 \text{ м.м.}$) исследуемого образца прижимается к тонкому эталонному образцу (кальцит), после чего производится снятие «активного» спектра в районе сильного комбинационного резонанса эталонного вещества. Дисперсия интенсивности сигнала АСКР описывается соотношением

$$\begin{aligned} I^{(a)}(\omega_a) &\propto |\chi_1^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) l_1 + \chi_2^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) l_2|^2 = \\ &= |\chi_{\text{эфф}}^{(3)E}|^2 l_1^2 \left[1 + \frac{(\bar{\chi}_1^{(3)R}/\chi_{\text{эфф}}^{(3)E})^2}{1 + \Delta^2} - \frac{2\bar{\chi}_1^{(3)R}/\chi_{\text{эфф}}^{(3)E}}{1 + \Delta^2} \Delta \right], \end{aligned} \quad (4.15)$$

где l_1, l_2 — длины эталонного и исследуемого образцов соответственно, $\chi_1^{(3)}, \chi_2^{(3)}$ — их кубические восприимчивости. Для $\chi_1^{(3)}$ справедливо представление (4.1), а для $\chi_{\text{эфф}}^{(3)E}$ имеем

$$\chi_{\text{эфф}}^{(3)E} = \chi_1^{(3)E} + \chi_2^{(3)E} \frac{l_2}{l_1}. \quad (4.16)$$

Из (4.15) видно, что влияние исследуемого образца на «активный» спектр эталона состоит в эффективном изменении его недиспергирующей составляющей. Величина $\chi_{\text{эфф}}^{(3)E}$ калибруется по известной величине $\bar{\chi}_1^{(3)R}$, а затем по формуле (4.16) вычисляется $\chi_2^{(3)E}$. Интерференция сигналов АСКР из обоих образцов, описываемая соотношением (4.15), имеет место лишь в том случае, когда процесс в обоих средах является синхронным, что достигается при неколлинеарном распространении пучков накачки и использовании малых величин длин l_1, l_2 (порядка нескольких сотен микрон).

5. Нестационарная АСКР

Базирующаяся на нелинейных восприимчивостях теория АСКР, развитая в предыдущих пунктах, является вполне адекватной для случаев, когда используются лазеры непрерывного действия. Разумеется, она применима и тогда, когда в АСКР используются импульсные лазеры, длительность импульса которых значительно превышает все характерные времена установления и релаксации в изучаемой системе. В частности, формулы, выписанные в предыдущих пунктах, в случае конденсированных сред осатаются справедливыми для импульсов с длительностями вплоть до $10^{-8}\text{--}10^{-9} \text{ сек.}$

Вместе с тем, начиная приблизительно с 1970 г., в АСКР проводятся эксперименты с импульсами, длительность которых τ_p не превышает времен «продольной» (T_1) и «шоперечной» (T_2) релаксации. Эти эксперименты открывают возможность прямого измерения времен T_1, T_2 (см. п. 7, б)).

Естественно, что теория, развитая в пп. 1—4, здесь неприменима и необходимо непосредственно обращаться к микроскопическим уравнениям.

В простом случае не слишком сильных световых полей речь идет об использовании для молекулярных колебаний уравнения (1.7). Однако, если напряженности

*). В ²⁰⁸ этот метод применен к жидким кристаллам.

световых волн достаточно велики, классический подход, оперирующий только с амплитудами Q (недиагональный элемент матрицы плотности), неприменим: необходимо учитывать и движение населенностей колебательных уровней.

Ниже кратко приводятся результаты такого анализа, позволяющего дать теорию нестационарных явлений при АСКР с помощью ультракоротких импульсов^{98,99} (см. также обзоры^{50,52,53}).

Вначале мы рассмотрим случай, когда колебательный переход возбуждается дублетом заданных импульсов накачки $E^{(1)}(t)$, $E^{(2)}(t)$.

Для двухуровневой системы укороченные уравнения для амплитуды недиагонального элемента матрицы плотности Q и разности населенностей n имеют вид^{52,98,99}

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{2T_2} = \frac{i}{4M\Omega} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E^{(1)}(t) E^{(2)*}(t) (1 - 2n) e^{i(k_1 - k_2)z}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{n}{T_1} = \frac{i}{8\hbar} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 (E^{(1)} E^{(2)*} Q^* - E^{(1)*} E^{(2)} Q). \quad (5.2)$$

К этим уравнениям следует добавить еще уравнение для амплитуды антистоксовой волны

$$\frac{\partial E^{(a)}}{\partial z} + \frac{1}{v_a} \frac{\partial E^{(a)}}{\partial t} = \frac{i\pi\omega_a^2 N}{c^2 k_a} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q E e^{i\Delta kz}, \quad (5.3)$$

v_a — групповая скорость. Пользуясь этими уравнениями, можно рассмотреть два варианта нестационарной АСКР.

а) Когерентная нестационарная АСКР. В этом варианте фазовая расстройка Δk играет определяющую роль. На рис. 21, а представлен рассчитанный с помощью (5.1), (5.2) временной ход квадрата амплитуды Q^2 в случае

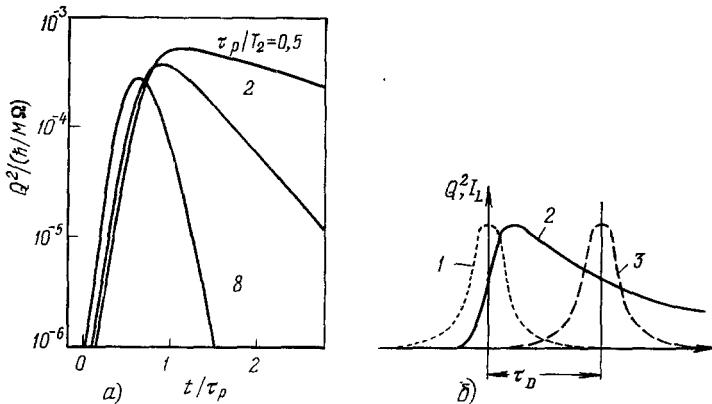


Рис. 21. а) Зависимость интенсивности когерентных молекулярных колебаний, возбужденных при ВКР короткого лазерного импульса (длительность его τ_p ; эта зависимость рассчитана с помощью (5.1), (5.2); параметром кривых служит отношение τ_p/T_2 ; $\tau_p/T_2 = 2$ — для второй сверху кривой); б) схема, поясняющая принцип нестационарной АСКР (1 — импульс накачки, 2 — импульс вынужденных молекулярных колебаний, 3 — задержанный на время τ_D импульс пробного излучения⁵²).

возбуждения молекулярных колебаний дублетом импульсов гауссовой формы с одинаковыми длительностями, равными τ_p . С точки зрения спектроскопии наибольший интерес представляют не нарастающие участки кривых, а затухающие со временем T_2 . Зондирование этих участков возможно в полном соответствии с ранее сказанным с помощью задержанных импульсов пробного излучения (рис. 21, б), рассеивающих с изменением частоты вдоль направления синхронизма $\Delta k = 0$.

б) Некогерентная нестационарная АСКР. В сильных полях значительно изменяется и разность населенностей n , причем нарастание n может идти за времена, значительно более короткие, чем T_1 (очевидно, аналогичная ситуация имеется и в случае установления Q ; см. рис. 21, а).

Уменьшение n после прекращения возмущения происходит за времена $\sim T_1$. Процесс, лежащий в основе зондирования $n(t)$, тождествен процессу спонтанного

антистоксова рассеяния. Это означает, что спонтанное антистоксово рассеяние зондирующего импульса на оптически-индуцированных изменениях населенности практически изотропно. Интенсивность антистоксова сигнала может быть рассчитана с помощью формул, описывающих антистоксово рассеяние в обычном, спонтанном варианте КР. Однако здесь, и в этом отличие от случая СКР, мы имеем дело с регулярным временным ходом $n(t)$, который может быть установлен с помощью линии задержки, вводимой в тракт зондирующего импульса.

Подчеркнем, что в некогерентной АСКР $I_a \sim z$, а не z^2 , как в когерентном варианте, причем реально трудно создавать большие изменения n (в конденсированных средах $\Delta n = (N_2 - N_1)/(N_2 + N_1) \ll 10^{-3}$, N_1, N_2 — населенности нижнего и верхнего уровней соответственно *). Эти обстоятельства обуславливают значительно более низкий уровень сигнала в некогерентной АСКР по сравнению с когерентным вариантом.

В экспериментах по прямому измерению T_1, T_2 наряду с возбуждением колебательного перехода дублетом для достаточно сильных линий часто пользуются ВКР. Здесь использование ВКР, в отличие от стационарной спектроскопии, не является нежелательным. Разумеется, за техникой дублета перестраиваемых линий остаются все преимущества сканирования полного спектра колебательных мод (см. п. 6, д)).

в) Когерентные эффекты. До сих пор при обсуждении распространения в комбинационно-активной среде двух ультракоротких импульсов с частотами ω_1, ω_2 ($\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$) речь шла о заданном световом поле и о перекачке небольшой доли энергии волн в энергию молекулярных колебаний, которая затем трансформируется в тепло. Действительно, во всех экспериментах по измерению T_1, T_2 дело обстоит именно так. Однако, если длительности обоих импульсов $\tau_{p1}, \tau_{p2} \ll T_2$, а их интенсивности удовлетворяют определенным соотношениям, возможно сильное когерентное взаимодействие этих импульсов с молекулярной системой^{101, 102}, аналогичное эффекту, имеющему место при самоиндексированной прозрачности¹⁰⁴. Причина эффекта состоит в том, что энергия, которая забирается молекулярной системой, отдается ею без остатка назад в оптическое поле¹⁰¹. Можно ожидать, что техника исследования когерентных эффектов для комбинационных переходов будет иметь такие же приложения, как и эффект самоиндексированной прозрачности для одноквантовых переходов^{103, 104}.

6. Экспериментальная техника АСКР

а) Спектрометры стационарной и квазистационарной АСКР. Процесс когерентного рассеяния, лежащий в основе АСКР, — существенно нелинейно-оптический процесс. Поэтому для его осуществления необходимы источники света лазерного типа, обладающие высокой спектральной яркостью, монохроматичностью, пространственной когерентностью и интенсивностью.

Перестраиваемый лазер должен перестраиваться в достаточно широком интервале, обеспечивая в паре с линией фиксированной частоты перекрытие всего спектрального диапазона, в котором расположены интересующие экспериментатора линии КР.

Первые эксперименты по АСКР были выполнены с использованием дискретного набора пар линий от лазеров с модулированной добротностью и их компонент ВКР в различных органических жидкостях^{20, 23, 24}. Параметрический генератор света (ПГС) с накачкой от второй гармоники частотного лазера на Nd : YAG был первым плавно перестраиваемым источником, примененным в АСКР³³. Излучение такого ПГС перестраивается в широком диапазоне в ближней ИК области (от 0,7 до 2,5 $\mu\text{мм}$ и далее) и вместе с основной гармоникой задающего лазера ($\lambda = 1,06 \mu\text{м}$) обеспечивает пару волн накачки в АСКР (рис. 22). Важными достоинствами ПГС являются предельно широкий диапазон перестройки, который не обусловлен какими-либо резонансами вещества, а также высокая пиковая мощность — до десятков мегаватт — и возможность работы с очень

*) Правда, в газах и криогенных жидкостях (таких, как сжиженные N_2, O_2 и др.) при интенсивностях $I_1, I_2 \sim 10^2 \text{ Мвт/см}^2$ величина Δn может достигать десятков процентов.

большой частотой следования импульсов генерации (до 10 кгц при накачке наносекундными импульсами¹⁰⁵). Излучение пакетки ПГС, не преобразованное в перестраиваемые линии, используется в качестве зондирующего луча, с тем чтобы регистрация спектров осуществлялась в видимой области.

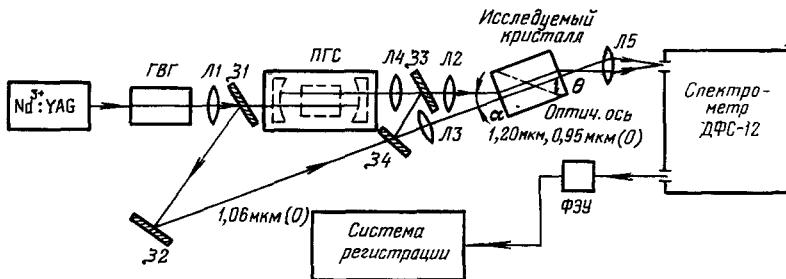


Рис. 22. Блок-схема спектрометра АСКР на основе параметрического генератора света ПГС.

Регистрируется стоково рассеяние пробного луча ($\lambda = 0,53 \text{ мкм}$) на когерентно-возбуждаемых колебаниях кристалла в поле бигармонической накачки ($\lambda_1 \approx 0,95 \text{ мкм}$ (перестраиваемое излучение ПГС), $\lambda_2 = 1,06 \text{ мкм}$). ГВГ — генератор второй гармоники на кристалле LiNbO₃, L1—L5 — фокусирующие линзы, Z1—Z4 — зеркала, ФРУ — фотоэлектронный умножитель³³.

С точки зрения получения больших длин когерентного взаимодействия при коллинеарном распространении волн более удобной и широко применяемой в настоящее время является схема, в которой обе линии

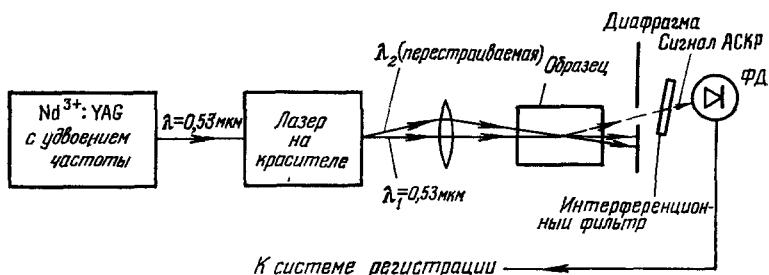


Рис. 23. Блок-схема спектрометра на основе перестраиваемого лазера на красителе. Дискриминация хорошо коллимированного сигнала АСКР от излучений накачки осуществляется с помощью непрозрачного экрана с диафрагмой, куда проходит только луч полезного сигнала. Монокроматор использовать не обязательно⁶⁴.

накачки АСКР находятся в видимом диапазоне, а регистрируется либо антистоково когерентное рассеяние ($\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$), либо стоково рассеяние ($\omega_s = 2\omega_2 - \omega_1$) одной из них.

В качестве источников пары линий может использоваться вторая гармоника частотного лазера на Nd : YAG и возбуждаемый ею лазер на красителе^{35, 54, 66, 72} (см. рис. 23) либо два лазера на красителе, возбуждаемые одним и тем же азотным лазером^{60, 97, 98}. Возможны и другие комбинации источников¹⁰⁶⁻¹⁰⁹.

В том случае, когда не обязательно получение возможно больших интенсивностей рассеянной компоненты, а требуется разрешить тонкую структуру линий, точно измерить частоту молекулярных колебаний²⁰⁹ или перенести комбинационный спектр в антистокову область, свободную от засветок и обычной люминесценции, возможно применение непрерывных лазеров в качестве источников накачки при КАСКР^{110-114, 207, 208}.

(рис. 24). Спектральное разрешение в этом случае определяется шириной линии перестраиваемого лазера *) (лучшие из непрерывных лазеров на красителях имеют ширину линии уже 10 кГц ¹¹⁵). Для получения антистоксова сигнала, сравнимого по интенсивности со стоксовым сигналом спонтанного КР, требуется, как правило, использовать жестко сфокусированные пучки мощностью порядка сотен милливатт¹¹¹. При анализе

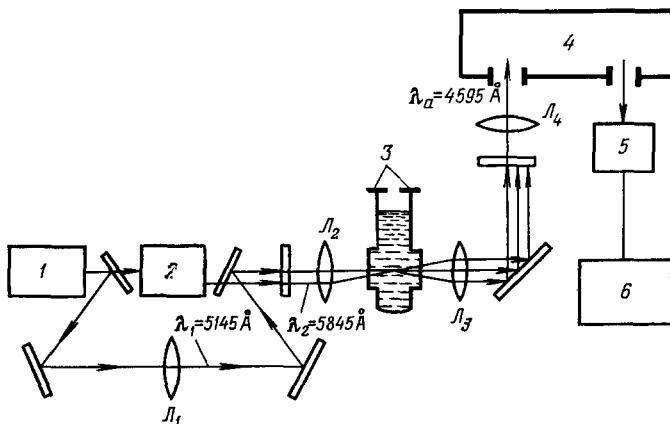


Рис. 24. Блок-схема эксперимента по АСКР в поле лазеров непрерывного действия. 1 — одномодовый лазер на ионизированном аргоне ($P_1 \approx 2 \text{ мВт}$), 2 — перестраиваемый лазер на красителе ($P_2 \approx 150 \text{ мВт}$), 3 — дьюар с жидким азотом, 4 — монохроматор ДФС-24, 5 — фотоумножитель, 6 — усилитель и самописец, L_1 — L_4 — линзы¹¹¹.

по АСКР с помощью непрерывных лазеров газовых сред хорошие результаты получаются при помещении исследуемых образцов внутрь резонатора лазера накачки¹¹⁴.

б) Требования к спектральной аппаратуре. При регистрации сигналов АСКР от больших концентраций веществ, обладающих хорошо выраженнымми линиями КР, в том случае, когда мощности линий накачки лежат в диапазоне $50\text{--}100 \text{ кВт}$, можно вообще обойтись без монохроматора, ограничившись лишь пространственной дискриминацией с помощью экрана, пропускающего коллимированное излучение рассеянной компоненты и блокирующего прямые лучи накачки. Чтобы предотвратить попадание на фотодетектор некогерентно-рассеянного света накачки, обычно дополнительно используют интерференционный фильтр, настроенный на частоту антистоксовой компоненты (см. рис. 23).

Если для накачки при АСКР используются две перестраиваемые линии и скорость перестройки низкочастотной компоненты дублета (ω_2) вдвое выше скорости перестройки другой компоненты (ω_1), то частота сигнала АСКР $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ остается неизменной, так что при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ можно не заботиться о перестройке интерференционного фильтра.

В остальных случаях необходимо использование одинарного или двойного монохроматора, особенно тогда, когда для накачки применяются лазеры непрерывного действия. Основной характеристикой, определяющей пригодность монохроматора для его использования в АСКР, является малый уровень паразитных засветок выходной щели прибора; как правило, достаточным является уровень дискриминации порядка $10^{-9}\text{--}10^{-10}$.

*) Ширина линии фиксированной частоты может быть без труда сделана значительно уже линии перестраиваемого лазера¹¹⁶.

Поскольку луч сигнала АСКР является коллимированным и пространственно-когерентным, то используемый спектральный прибор не должен быть светосильным, а светочувствительный слой фотодетектора может иметь малую площадь.

Назначение и режим работы спектрального прибора в схеме АСКР могут быть различными в зависимости от того, какая из двух модификаций этого метода используется — АСКР с узкополосным возбуждением или АСКР с широкополосной накачкой.

в) Схемы с шумовой накачкой.) В варианте АСКР с широкополосной накачкой^{36, 38} биения различных спектральных компонент широкополосного (шумового) перестраиваемого источника с монохроматической линией фиксированной частоты возбуждают молекулярные колебания сразу в широком спектральном интервале. Запись «активного» спектра происходит при сканировании монохроматора, как и в спектроскопии спонтанного КР:

$$|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2 \propto \frac{S^{(a)}(\omega_a)}{|S^{(2)}(\omega_2)|};$$

здесь $S^{(a)}(\omega_a)$ — спектральная плотность антистоксова сигнала с частотой $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, $S^{(2)}(\omega_2)$ — спектральная плотность широкополосной компоненты накачки, ω_1 — частота фиксированной линии.

Важным достоинством этой модификации АСКР является возможность получения кривой дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ в широком участке спектра в течение одной вспышки лазера за времена 10^{-8} — 10^{-11} сек (см. рис. 5). В этом случае изображение спектра когерентно-рассеянной компоненты, формируемое спектральным прибором, должно быть либо сфотографировано, либо зарегистрировано с помощью стробированного многоканального приемника на основе электронно-оптического преобразователя и (или) передающей телевизионной трубы (см., например,¹¹⁷).

Особенно перспективным представляется использование этой модификации АСКР для экспресс-анализа быстротекущих химических реакций и взрывных процессов, а также для диагностики нестационарной плазмы.

г) Выбор оптимальной фокусировки излучения накачки; иска жение «активных» спектров. Для получения возможно-большей мощности сигнала АСКР при заданных мощностях лучей накачки последние обычно фокусируют внутрь исследуемого образца с помощью системы ахроматических линз. Теория четырехволновых нелинейных взаимодействий в сфокусированных пучках развивалась в работах^{118–120}. Используя результаты этих расчетов, нетрудно показать, что в изотропных средах в процессах смещения частот типа АСКР не существует оптимальной степени фокусировки гауссовых пучков накачки, при которой мощность сигнала АСКР была бы максимальной. В условиях фазового синхронизма, $\Delta k = 0$, полная мощность сигнала АСКР увеличивается при увеличении степени фокусировки лишь до тех пор, пока так называемый «конфокальный» параметр сфокусированных пучков $b = kw_0^2$ ($k = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор, w_0 — радиус фокального пятна) не сравняется с длиной исследуемого образца. При дальнейшем увеличении степени фокусировки (уменьшении b) мощность сигнала АСКР «насыщается» и вообще перестает зависеть от b . В этом случае мощность сигнала АСКР можно вычислить по формуле¹²⁰

$$P_a = \frac{26\pi^4 w_0^4}{c^6} |\Im \chi_{1111}^{(3)}|^2 P_1^2 P_2, \quad (6.1)$$

где P_1, P_2 — мощности пучков накачки; последние считаются имеющими гауссов профиль интенсивности (ср. (1.15)). Однако применение предельно «жесткой» фокусировки оправдано тогда, когда по каким-либо причинам невозможно обеспечить строгое выполнения условий фазового синхронизма на всей длине образца, т. е. когда $\Delta k \neq 0$. Основной вклад в сигнал АСКР дает область вблизи фокуса пучков накачки, имеющая характерный размер порядка b ; поэтому, выбирая $b \ll l_{\text{ког}} = \pi/\Delta k$, можно

эффективно «скомпенсировать» фазовую расстройку Δk , т. е. получить настолько же интенсивный сигнал АСКР, как и в случае точного фазового синхронизма. Полная мощность антистоксова сигнала АСКР в этом случае снова может быть рассчитана по формуле (6.1). Естественный предел увеличению плотности потока энергии волны накачки с помощью фокусировки кладет оптический пробой и другие процессы, ведущие к повреждению исследуемой среды. Кроме того, чтобы избежать искажений спектров, получаемых с помощью АСКР, необходимо поддерживать интенсивности волны накачки на уровне, не превышающем пороговые значения для возбуждения вынужденного КР и других нелинейно-оптических процессов²⁰⁴. В частности, в работе¹²¹ обсуждаются искажения «активных» спектров, возникающие под действием обращенного КР линий накачки.

Для увеличения интенсивности регистрируемого сигнала в АСКР весьма эффективным оказывается применение оптических волокон²¹¹ либо — при исследовании газов при низких давлениях — тонких полых диэлектрических волноводов²¹².

д) Техника нестационарной АСКР; генераторы перестраиваемых сверхкоротких импульсов. Основным элементом спектрометра нестационарной АСКР является задающий генератор сверхкоротких импульсов. Если изучаются оптические моды среды, которые нестационарно возбуждаются за счет вынужденного КР, то необходимость во втором генераторе ультракоротких импульсов с плавно перестраиваемой частотой отпадает. Большинство экспериментов по нестационарной АСКР выполнены к настоящему времени именно с помощью техники ВКР.

В качестве задающего генератора обычно используется лазер на неодимовом стекле с самосинхронизацией продольных мод; из цуга пичков генерации с помощью быстродействующей ячейки выделяется одиночный импульс, который усиливается, и часть его преобразуется во вторую гармонику. ВКР возбуждается импульсом основной частоты, а зондирование возбужденной оптической моды осуществляется с помощью импульса второй гармоники, подаваемого в исследуемую среду с приемлемой временной задержкой.

Кроме описанной схемы, применяемой В. Кайзером и сотрудниками, существует схема нестационарной АСКР, использующая когерентное одно- и двухфотонное возбуждение исследуемых оптических мод с помощью перестраиваемых генераторов сверхкоротких импульсов. В качестве последних могут применяться перестраиваемые лазеры на красителях¹²² либо параметрические генераторы света^{123, 124}. Оба типа перестраиваемых лазеров возбуждаются сверхкороткими импульсами излучения лазеров с синхронизованными модами или их гармониками. Имеется возможность получения синхронизации мод перестраиваемого лазера на красителе с помощью насыщающегося фильтра, помещаемого внутрь резонатора лазера¹²⁵. Наиболее удобной схемой параметрического генератора ультракоротких импульсов является двухкристальная схема: в первом (генераторном) кристалле возбуждается широкополосная параметрическая сверхлюминесценция, которая усиливается во втором кристалле-усилителе. Для обуждения спектра излучения между генераторным и усилительным кристаллами помещается диафрагма, блокирующая излучение параметрической сверхлюминесценции, порожденное неколлинеарными взаимодействиями. Аналогичного эффекта можно достичь, располагая кристалл-усилитель на достаточном удалении от кристалла-генератора.

В недавней работе¹²⁶ двухкристальная схема на кристаллах LiNbO_3 была использована для создания генератора пикосекундных импульсов, перестраиваемого в диапазоне до 4,6 $\mu\text{м}$. Использование специального, так называемого 47°-ного кристалла позволило при накачке от пикосекундного лазера на YAG ($\lambda \approx 1,06 \mu\text{м}$) получить к.п.д. преобразования в перестраиваемое излучение до 10%.

7. Физические приложения АСКР

а) Активная спектроскопия и традиционные методы спектроскопии. Круг приложений АСКР во многом определяется широкими возможностями, которые имеет лежащее в его основе явление комбинационного рассеяния света. Наибольшего эффекта от применения АСКР следует ждать там, где принципиальные возможности спонтанного рассеяния не могут быть реализованы в полной мере из-за слабости сигнала или высокого уровня фона, обусловленного более эффективными процессами (например, люминесценцией).

В этих случаях успех применения АСКР обуславливается такими ее достоинствами, как на много порядков больший уровень сигнала и возможность его регистрации в антистоксовой области, свободной от фоновых засветок люминесценции, высокое спектральное разрешение, точно определенные геометрические условия.

Однако, как мы видели выше, спектроскопическая информация, получаемая с помощью АСКР, является более богатой; весьма информативными являются также поляризационные измерения в АСКР.

Это позволяет ставить и решать совершенно новые физические задачи. Среди них укажем на уже обсуждавшиеся интерференционные эффекты в АСКР (см. п. 4), которые дают возможность не только измерять относительные эффективности различных физических процессов, таких как комбинационное рассеяние, оптический эффект Керра, одно- и двухфотонное поглощение (которые часто проявляются даже в различных молекулах), но и устанавливать взаимную фазу их комплексных вкладов в измеряемую на эксперименте абсолютную величину нелинейной оптической восприимчивости $|\chi^{(3)}|^2$. Новой является предоставляемая АСКР возможность прямо проследить взаимодействие электронной оболочки и ядер молекул при изменении ее окружения, температуры, внешних полей и т. д., что особенно важно при изучении сложных биологических молекул типа хлорофилла или белка.

Применение АСКР в схеме с пробным лучом для измерения колебательных спектров окрашенных и сильно люминесцирующих сред позволяет в принципе разделить эффекты собственно резонансного КР и резонансной флуоресценции, так как однофотонный резонанс может иметь место на одной из волн накачки, ω_1 , ω_2 , тогда как частоты зондирующего и рассеянного излучений могут лежать в области прозрачности среды⁶⁹. Ниже мы несколько подробнее остановимся на тех моментах, которые недостаточно подробно обсуждались (или не обсуждались вовсе) в предыдущем тексте.

б) Прямые измерения времен релаксации. Прямые измерения переходных и релаксационных процессов в атомах, молекулах и конденсированных средах, ставшие возможными в рамках нестационарной АСКР (п. 5), дают прежде всего информацию о временах релаксации, ранее либо вообще недоступную (особенно в жидкостях), либо получаемую косвенными методами.

Впервые эксперименты по измерению времени «продольной» релаксации были выполнены в 1966 г. Де-Мартини и Дюкуэнгом в газообразном водороде, первое возбужденное колебательное состояние которого заселялось за счет ВКР мощного импульса накачки³². Впоследствии эксперименты с газами были продолжены^{128, 129}.

Эксперименты в конденсированных средах были выполнены впервые в 1971—1972 гг. В. Кайзером с сотр.¹³⁰. Они показали, во-первых, что времена дефазировки молекулярных колебаний, проявляющихся в спек-

трах ВКР, совпадают с косвенными оценками, сделанными на основании измерений ширин соответствующих линий, и, во-вторых, что в этих же средах, как правило, $T_2/T_1 \leqslant 1$, причем в жидкостях $T_2/T_1 \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ *) (см. также ¹⁴, ⁵² и табл. IV). Когерентная нестационарная АСКР

Таблица IV

Измеренные времена дефазировки T_2 и времена жизни возбужденных состояний T_1 ¹⁴

Вещество	T (K)	$\Omega/2\pi c, \text{с}^{-1}$	$T_2, \text{нсек}$	$\Delta\Omega/2\pi c, \text{с}^{-1}$	$(T_2)_{\text{вычисл}}, \text{нсек}^*$	$T_1, \text{нсек}$	T_1/T_2	Литера-тура
N_2 (жидк.)	77	2326	75 ± 8	0,067	79 ± 8	$1,5 \cdot 10^{12}$ $(56 \pm 10) \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$ $7,5 \cdot 10^{11}$	^{134, 135} ¹³⁶
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	300	2928		20	0,26	20 ± 5	77	^{130, 142,} ¹³⁵
CH_3CCl_3	300	1440 2939	$1,3 \pm 0,6$	4,9	1,1	40 $5,2 \pm 0,8$ 4	4	¹³⁵ ^{131, 143} ¹⁴³
<i>n</i> -гептан	293	1450 2900	6			$11,0 \pm 1,5$ $14,0$ $16,0$	1,83	¹⁴⁷ ¹⁴⁷ ¹⁴⁷
	248	2900						
	203	2900						
Изодекан	293	2900	11			10,8 21,0		¹⁴⁷ ¹⁴⁷
	248							
<i>n</i> -тридекан	293	2900	15		1,40	21,0		¹⁴⁷
1,6-гептадиен	293	2900				60,0		¹⁴⁷
CCl_4	300	459	$4,0 \pm 0,5$			3,8		^{130, 137}
SnBr_4	221		$3,0 \pm 0,3$					¹³⁷
SiCl_4	425		$3,0 \pm 0,5$					¹³⁷
CD_3OD	293	2200				$\sim 2,8$		¹⁴³
CaCO_3	295	1086	$4,4 \pm 0,3$	$1,1 - 1,4$		$3,8 - 4,8$	25 ± 10	¹⁴³
	297	1086	$8,5 \pm 0,2$					¹³²
	90	1086	$8,7 \pm 0,7$	0,68		$7,8 \pm 0,9$		¹⁴³
	100	1086	$19,1 \pm 4$					¹³²
Алмаз	295	1332	$2,9 \pm 0,3$	$1,65 - 2,2$		$3,2 - 2,4$		¹³⁰
	77	1332	$3,4 \pm 0,3$	1,48		3,6		¹³⁰
GaP	300	361	$5,5 \pm 0,5$					¹⁴³
C_6H_6	300	992	$5 \pm 1,4$	2,3		$4,7 \pm 0,2$		¹³³
C_6D_6	300	945	$8 \pm 1,4$	1,8		$7,0 \pm 0,2$		¹³³

*) Значения T_2 , приведенные в этой колонке, вычислены для однородно уширенных линий по формуле $T_2 = 1/\Delta\Omega$.

позволяет в принципе разделить вклады в ширину линии комбинационного резонанса со стороны однородного и неоднородного механизмов уширения ¹³⁷. В этом случае техника нестационарной АСКР может быть сопоставлена с техникой наблюдения квантовых биений в нестационарной люминесценции с нескольких близко расположенных уровней ¹³⁸ (рис. 25).

Методы измерения времен релаксации, основанные на нестационарной АСКР, применимы не только к колебательным переходам в молекулах, но и к другим квантовым уровням, например к электронным энергетическим уровням в изолированных атомах. Их возбуждение можно осуще-

*) Заметим, что в сжиженных газах из бездипольных молекул отношение T_2/T_1 аномально мало (см. табл. IV).

ствлять как через комбинационный процесс¹⁰⁹, так и за счет прямого одно- или двухфотонного поглощения^{140, 141}. В последнем случае регистрируется изменение с ростом времени

задержки интенсивности когерентной или некогерентной антистоксовой компоненты зондирующего импульса (ω_2) с частотой $\omega_3 = 2\omega_1 + \omega_2$ (ω_1 — частота импульса накачки).

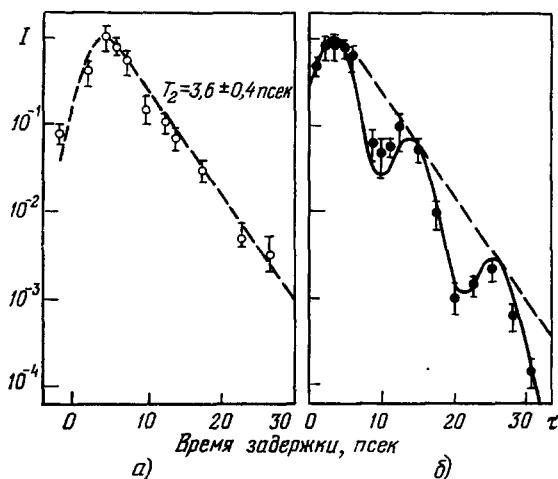


Рис. 25. Результат экспериментов Кайзера и др. [137] по нестационарной АСКР неоднородно уширенной линии КР в молекуле CCl_4 .

а) Кривая, характеризующая спадение когерентного антистоксова КР-пробного импульса от времени задержки по отношению к возбуждающему импульсу в условиях, когда регистрируется сигнал, обусловленный молекулой C^{37}Cl_4 ; б) то же, когда в рассеянный сигнал дают вклад молекулы CCl_4 , в состав которых входят все встречающиеся в природе изотопы хлора.

из них, которые представляют собой осколки распавшегося колебательного возбуждения, оказывается возможным установить каналы диссипации энергии молекулы^{131, 142}.

Первые эксперименты такого рода, проведенные с этанолом, показали, что энергия полносимметричного колебания его молекулы (частота $v_{11} = 2928 \text{ см}^{-1}$) делится поровну между двумя внутренними колебаниями группы CH_3 (частота $v_8 = 1454 \text{ см}^{-1}$) за время $\sim 10^{-11} \text{ сек}$, причем основную роль в распаде полносимметричного колебания играет его ангармонизм¹⁴².

В. Кайзер с сотр. [52, 143], пользуясь аналогичной методикой, установили решающее влияние межмолекулярного взаимодействия на релаксацию полносимметричного колебания CH_3CCl_3 , окруженной молекулами растворителя.

Применение техники некогерентного антистоксова рассеяния зондирующих импульсов на обертонах фундаментальных колебаний, прямо возбуждаемых резонансным ИК полем, могло бы позволить непосредственно наблюдать динамику ступенчатого набора энергии, предшествующего бесстолкновительной диссоциации молекулы в поле сильной резонансной ИК волны¹⁴⁴.

Эта же задача в принципе может быть решена и с помощью когерентной АСКР; соответственно, уровень регистрируемого сигнала здесь был значительно более высоким, чем в случае некогерентного антистоксова рассеяния.

Метод основан на том, что резонансная комбинационная восприимчивость $\chi^{R,J}(\omega_a; \omega_1, \omega_1 - \omega_2)$, связанная с определенным колебательно-вращательным переходом с частотой Ω_J , $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_J$, пропорциональна

в) Прямое зондирование степени возбуждения различных оптических мод. Весьма перспективным является применение методов нестационарной АСКР к исследованию механизмов релаксации сильно возбужденных оптических мод.

Если измерять компоненты рассеянного зондирующими лучом, которые обязаны взаимодействию с более низкочастотными, чем возбужденные накачкой, нормальными молекулярными колебаниями, то по возрастанию сигнала антистоксова некогерентного рассеяния на тех

плотности числа молекул N_j , находящихся на нижнем уровне¹ перехода (см. п. 2) *). Линии в спектре $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_2)|^2$, связанные с переходами между основным и первым возбужденным колебательным уровнями ($v = 0 \rightarrow v = 1$), вообще говоря, вследствие ангармонизма не перекрываются с линиями, отвечающими переходам между более высокими колебательными уровнями, а отношение интенсивностей этих линий дает меру населенности верхних колебательных состояний.

Подобный эксперимент уже проведен в дейтерии при возбуждении первого колебательного уровня ($v_J = 1$) в разряде за счет электронного удара¹⁰⁷. По результатам измерений была оценена «колебательная» температура, $T_b = 1050^\circ\text{K}$, тогда как «вращательная» температура была значительно ниже, $T_r = 400^\circ\text{K}$.

8. Аналитические приложения активной спектроскопии

а) Анализ состава газовых смесей и атмосферы. Перспективность применения КАСКР в газовом анализе (см. п. 4, в)), помимо значительного увеличения уровня детектируемого сигнала, обуславливается рядом других причин. Во-первых, слабая линейная дисперсия всех атмосферных газов при нормальном давлении позволяет при коллинеарном распространении достигать длин когерентного взаимодействия ($l_{\text{ког}} = \pi/\Delta k$) порядка нескольких десятков сантиметров и более⁹⁵. Во-вторых, узость большинства пригодных для идентификации примесей комбинационных линий обеспечивает большое по сравнению с конденсированными средами превышение пикового значения комбинационной восприимчивости (γ^R) над электронной гиперполяризуемостью (γ^E), с которой связано появление когерентного «фона» в спектрах АСКР (см. п. 4, в)), на 3–5 порядков. В-третьих, применение здесь поляризационной методики (п. 3, б) и рис. 6), не затрудненное деполяризующим влиянием обычного оптического эффекта Керра, дает возможность улучшить дискриминацию комбинационных резонансов от когерентного «фона» еще на 2–3 порядка, обеспечивая чувствительность АСКР по определению примесей на уровне 10^{-5} – 10^{-7} молекул на одну молекулу буферного газа.

К недостаткам КАСКР следует отнести непригодность для ведения дистанционного зондирования по схеме рассеяния «назад» в силу невозможности выполнения условий синхронизма, а также трудности ее применения на трассах длиннее нескольких десятков метров.

б) Диагностика нестационарной плазмы с помощью активной спектроскопии. КАСКР, а также индуцированный комбинационным резонансом оптический эффект Керра (п. 3, г)) могут стать полезными методами прямого определения частот, амплитуд, постоянных затухания и дисперсии коллективных возбуждений в плазме (в первую очередь плазмонов и, возможно, ионно-звуковых волн) особенно в тех случаях, когда плазма является нестационарной и характеризуется большой плотностью^{44, 150}. Именно малая эффективность спонтанного процесса и высокий уровень некогерентного фона были основными факторами, препятствующими использованию СКР для плаз-

*). При этом, как и всюду в этой работе, мы считаем, что населенностью верхнего уровня комбинационного перехода по сравнению с населенностью нижнего можно пренебречь. Это справедливо для случая высокочастотных колебательных переходов, а в других случаях, когда расстояние между уровнями сравнимо или меньше kT , следует вместо N_j брать $N_j - N_{j'}$, где $N_{j'}$ — населенность верхнего уровня (см., например,¹⁴⁵).

менной диагностики. Когерентные методы АСКР и оптического эффекта Керра, обладая широкими спектроскопическими возможностями спонтанного КР, в то же время значительно превосходят его по величине отношения сигнала к шуму.

Когерентные беспороговые методы АСКР и оптического эффекта Керра могут быть использованы также для исследования процессов вынужденного рассеяния, играющих, как полагают^{148, 149}, важную роль в ограничении эффективности лазерного нагрева плазмы. Как показывают оценки⁴⁴, в случае горячей и не очень плотной плазмы ($\omega_q/c \geq 0,2k_D$, где ω_q — частота плазмона с волновым вектором $q = k_1 - k_2$, $k_D = \sqrt{4\pi ne^2/kT}$ — обратная длина дебаевской экранировки) для диагностики предпочтительнее использовать схему когерентной АСКР, так как в этом случае линейная дисперсия плазмы не препятствует достижению синхронного режима $\Delta k = 0$ ($\Delta k = k_a - 2k_1 - k_2$, причем $k_1 - k_2 = q$). Наоборот, в случае относительно плотной холодной плазмы ($0,2k_D \geq 2k_1$) влияние линейной дисперсии существенно и условие синхронизма $\Delta k = 0$ не может быть выполнено. Здесь целесообразнее применять эффект Керра, индуцированный комбинационным резонансом.

В обоих случаях для получения надежно регистрируемого сигнала достаточно использовать пучки накачки мощностью $\sim 10 \text{ Mвт}$.

Для снятия комбинационных спектров нестационарной плазмы в обоих методах можно использовать вариант с широкополосной накачкой (см. п. 6, в)), что повысит быстродействие.

Дополнительным преимуществом указанных методов является локальность получаемой с их помощью информации.

в) Локальный и экспресс-анализ с помощью активной спектроскопии. Вследствие нелинейности процесса рассеяния при АСКР основной вклад в интенсивность сигнала в сфокусированных пучках дает область вблизи общего фокуса лучей накачки.

Это обстоятельство позволяет, используя остро фокусированные пучки, производить с помощью АСКР точный локальный анализ, т. е. определять пространственное распределение рассеивающих частиц, путем сканирования точки пересечения лучей накачки. При этом уменьшение освещенного объема при фокусировании лучей не ведет к уменьшению интенсивности сигнала (см. п. 1 и п. 6, г)). Точность измерения пространственного распределения определяется размерами фокального объема. Не составляет труда, например, получить фокальный объем в виде цилиндра диаметром 10 $\mu\text{мм}$ и длиной порядка 100 $\mu\text{мм}$. Особенно ценным свойством АСКР, как мы уже неоднократно отмечали, является предоставляемая ею возможность получать полные комбинационные спектры оптических сред в течение одной лазерной вспышки (см. рис. 5), т. е. за время от 10^{-8} до 10^{-12} сек. Это достигается при помощи варианта АСКР с широкополосной накачкой (см. п. 6, в)) ценой снижения спектрального разрешения, которое в этом случае определяется разрешением линейного спектрального прибора, а не ширинами линий используемых лазеров (см. рис. 5).

г) О применении АСКР для исследования сложных молекул. В самое последнее время появились сообщения об использовании когерентной АСКР для изучения колебательных спектров сложных, в том числе и биологических молекул. Помимо возможности устранить маскирующее влияние люминесценции на спектры рассеяния, использование АСКР имеет здесь и ряд других преимуществ: требуется незначительный объем изучаемой пробы; для получения надежно регистрируемого сигнала можно применять импульсные лазеры с умеренной средней мощностью, вследствие чего понижается вероятность радиационного повреждения образца и т. п. Особенно перспективно применение АСКР при снятии спектров резонанс-

ного рассеяния, когда одна или обе линии накачки попадают в окрестность полосы электронного поглощения^{198–200}.

Значительное возрастание величины $\bar{\chi}^{(3)R}$ исследуемых молекул, имеющее место в этих условиях, эквивалентно эффективному снижению недиспергирующего когерентного «фона», обусловленного молекулами растворителя, что позволяет работать с весьма малыми концентрациями исследуемых молекул. В работе²⁰⁰ получены активные спектры КР водного раствора витамина B_{12} с концентрацией 10^{-3} моль/л при возбуждении в полосе поглощения этого витамина. При этом отчетливо наблюдается интерференция резонансных электронной и колебательной нелинейных восприимчивостей молекул витамина и «фоновой» нерезонансной восприимчивости молекул растворителя (однако авторы²⁰⁰ дают неправильную интерпретацию обнаруженной ими интерференции).

III. АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РЭЛЕЕВСКОГО И ДРУГИХ ТИПОВ РАССЕЯНИЯ

9. Активная спектроскопия упругого (рэлеевского) рассеяния света

а) Оптическое, наведение фазовых решеток в среде и когерентное рассеяние на них (дифракция и самодифракция). Идеи метода активной спектроскопии могут быть успешно использованы и в спектроскопии упругого (рэлеевского) молекулярного рассеяния света. Этот вид рассеяния обусловлен относительно медленными мелкомасштабными флуктуациями показателя преломления. Естественно, и здесь от рассеяния на флуктуационных изменениях показателя преломления можно перейти к когерентному рассеянию на фазовых решетках, наведенных в среде с помощью двух скрещенных когерентных пучков.

Такие наведенные светом решетки уже довольно давно исследуются в голографии^{28–30} и в лазерной технике (лазеры с распределенной обратной связью)^{151, 152}. Мы же хотим здесь обратить внимание на спектроскопические аспекты подобных экспериментов^{31, 153}.

Если два луча накачки, получаемые от одного и того же лазера, пересекаются под небольшим углом θ в слабо поглощающей среде (см. рис. 3, б), то образуется стоячая «волна» температуры $\delta T(\mathbf{q}, \Omega)$, которая характеризуется волновым вектором \mathbf{q} и амплитудой δT :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \quad \delta T = \frac{2\alpha \sqrt{I_1 I_2}}{\kappa q^2}; \quad (9.1)$$

здесь $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ — волновые векторы волн накачки, имеющих интенсивности I_1, I_2 соответственно; α — коэффициент поглощения света, κ — коэффициент теплопроводности. Частота Ω может задаваться путем модуляции одного из пучков накачки. В обычных условиях, когда распространение тепла имеет диффузионный характер, $\delta T(\mathbf{q}, \Omega)$ имеет максимум при $\Omega = 0$. После прохождения импульсов накачки нераспространяющаяся температурная «волна» затухает с временем релаксации $\tau_R = c_p / \kappa q^2$, где c_p — теплоемкость среды при постоянном давлении.

Периодическая модуляция температуры приводит к модуляции показателя преломления, поскольку

$$n = n(\rho, T) = n_0 + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \delta \rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \delta T. \quad (9.2)$$

Фазовую решетку, описываемую (9.1), (9.2), и ее распад можно детектировать с помощью дифракции специально вводимого пробного луча (\mathbf{k}_3, ω_3) либо дифракции одного из возбуждающих пучков (самодифракция) (см. рис. 3, б); максимум рассеяния соответствует выполнению усло-

вия $\Delta k = 0$. Амплитуду дифрагированной волны можно определить из уравнения

$$\frac{\partial E^{(4)}}{\partial z} = ik_4 \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\text{эфф}} \delta T \cdot E^{(3)}, \quad (9.3)$$

где множитель $(n^{-1} \partial n / \partial T)_{\text{эфф}}$ описывает связь температурных флуктуаций с флуктуациями показателя преломления.

Измеряемыми параметрами могут служить как амплитуда дифрагированной волны, несущая информацию об изменении величины $(\partial n / \partial T)_{\text{эфф}}$ при изменении, допустим, температуры образца, так и характеристики самой температурной волны — зависимость ее амплитуды δT от q при изменении угла скрещивания лучей накачки и от Ω при сканировании частоты модуляции и т. п.

Помимо «температурной» решетки, в области пересечения лучей могут образовываться и другие типы решеток, связанные, например, с генерацией свободных носителей в полупроводниках либо с пространственной модуляцией коэффициента поглощения и т. п. Во многих случаях может оказаться удобным вести регистрацию таких решеток с помощью упругого когерентного рассеяния света на них.

б) Активная спектроскопия рэлеевского рассеяния в кристаллах; оптическая регистрация второго звука. Использование наведенных температурных решеток дает возможность контролируемым образом менять уровень модуляции температуры (в экспериментах, описанных в³¹, ее можно было изменять в широких пределах, вплоть до уровня, в 10^4 — 10^6 раз превышающего среднеквадратичные значения флуктуационных неоднородностей), а также существенно использовать когерентность создаваемой температурной волны для повышения эффективности сбора дифрагированного света. Все это позволяет на несколько порядков величины поднять интенсивность детектируемого светового сигнала и оправдывает применение здесь термина активной спектроскопии рэлеевского рассеяния*).

В эксперименте Поля с сотрудниками³¹ по описанной методике была измерена зависимость интенсивности рассеянного пробного пучка в кристалле NaF от температуры, что впервые позволило подтвердить для кристаллов теорию Ландау и Плачека¹⁵⁴ рэлеевского рассеяния света. Кроме того, было установлено, что вклад в $(\partial n / \partial T)_{\text{эфф}}$ дают не одни чисто изобарические температурные флуктуации, связанные с флуктуациями n только через тепловое расширение (первый член в (9.2)), но определенную роль играет и явная зависимость показателя преломления от температуры (второй член в (9.2)).

Недавно этим же автором¹⁵⁵ удалось, используя радиочастотную модуляцию одного из ИК пучков, наводящих температурную решетку в кристалле NaF при температуре $T \approx 15$ К, измерить зависимость амплитуды температурной волны δT от частоты модуляции Ω и обнаружить пик на частоте $\Omega_0 \approx 6,5$ МГц, соответствующий распространяющимся слабо затухающим температурным волнам (так называемый «второй звук») в кристалле NaF¹⁵⁶. Было установлено, что условие $\Omega_0 = c_{11} | q |$ (где c_{11} — скорость «второго звука») выполняется с хорошей точностью. Несмотря на слабость оптического сигнала, было отмечено уширение и смещение этого пика с ростом температуры, соответствующие изменениям механизма распространения тепла — от режима «второго звука» к обычному диффузионному механизму. Это — первое наблюдение распространяющихся тепловых волн в кристалле оптическими методами.

в) Активная спектроскопия упругого рассеяния света в полупроводниках и растворах красителей. Динамические голограммы, получаемые с помощью генерации свободных носителей в полупроводниках в скрещенных лазерных пучках, могут быть использованы для спектроскопических целей, в частности, для измерения диффузии свободных носителей, а также для регистрации нелинейных многоквантовых процессов на свободных носителях¹⁵³. Здесь, так же как и в случае температурной решетки, возможно контролируемое изменение параметров решетки (глубина модуляции, величина постоянной

*.) Авторы^{31, 107} называют этот метод «индуцированное температурное рэлеевское рас-

решетки) путем простого изменения параметров падающих лучей накачки. В работе¹⁵³ при увеличении интенсивности лучей накачки, получаемых от лазера на стекле с неодимом, по измерению эффективности самодифракции одного из лучей удалось наблюдать переход от одноквантового режима генерации носителей в кристаллическом CdSe к двухквантовому и затем, при больших концентрациях носителей, «включение» механизма их квадратичной рекомбинации. Наведенное изменение показателя преломления CdSe характеризуется величиной $\Delta n \approx 10^{-5}$ при интенсивности волн накачки $I_{1,2} \approx 10 \text{ Мет/см}^2$. Использование слабых пробных импульсов, подаваемых с некоторым временем задержки, позволило измерять время диффузии свободных носителей и выяснить роль нелинейной рекомбинации в «рассасывании» наведенной фазовой решетки.

Важные результаты, тесно примыкающие к получаемым с помощью лестничной АСКР (см. п. 6), были получены при использовании микросекундных импульсов для наведения дифракционной решетки в растворах родамина 6G в различных растворителях¹⁵⁷. Здесь, в отличие от описанных выше экспериментов, наведенная решетка была амплитудной — пространственно-промодулированная оказывалась коэффициент поглощения пробного луча (он, так же как и лучи накачки, был представлен второй гармоникой лазера на Nd : YAG с самосинхронизацией мод). Измерение спадания интенсивности дифрагированного пробного импульса от времени задержки дало возможность оценить время жизни T_1 первого синглетного возбужденного состояния молекул родамина 6G, а также время ориентационной релаксации τ возбужденных молекул (табл. V).

Таблица V

Экспериментальные результаты для времени жизни T_1 первого синглетного возбужденного состояния молекул родамина 6G и времени ориентационной релаксации τ ¹⁵⁷

Растворитель	Концентрация родамина 6G, моль/л	τ , нсек	T_1 , нсек
Метанол	$2 \cdot 10^{-4}$	140 ± 30	$1,7 \pm 2,0$
Этанол	$1 \cdot 10^{-4}$	300 ± 50	$3,7 \pm 0,5$
1-пропанол	$1 \cdot 10^{-4}$	500 ± 100	$3,8 \pm 0,5$

10. Активная спектроскопия рассеяния света на дипольно-разрешенных переходах

а) Генерация когерентных элементарных возбуждений при поглощении света. Хотя мы до сих пор говорили о возбуждении когерентных состояний в молекулах и кристаллах с помощью двухчастотной накачки, совершенно ясно, что аналогичного эффекта можно добиться и располагая одним лучом — в том случае, если его частота ω_{ir} совпадает с частотой соответствующего дипольно-разрешенного перехода в среде.

Такие состояния можно снова зондировать с помощью когерентного антистокосова рассеяния по схеме $\omega_a = \omega + \omega_{ir}$, причем частоту зондирующего луча удобно выбирать в видимом диапазоне. Этот процесс, как всегда, будет наиболее эффективным в направлении синхронизма $\mathbf{k}_a = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, \mathbf{q} — волновой вектор поляритона с частотой $\Omega_q \approx \omega_{ir}$. Естественно, указанный резонансный переход не должен подчиняться правилу алтернативного запрета, т. е. проявляться одновременно и в ИК поглощении, и в КР.

Симметрия среды накладывает существенные ограничения на протекание такого процесса: в центросимметричных средах все $\chi^{(2)} = 0$, так что вследствие интерференции от различных элементов такой среды макроскопическая поляризация на частоте $\omega_a = \omega + \omega_{ir}$ будет отсутствовать.

Однако в нецентросимметричных кристаллах и в средах с искусственной анизотропией описанный процесс может вполне проявиться. Анало-

гичный эффект наблюдался в CdS *n*-типа¹⁵⁹; в спектре оптического излучения, рассеянного в кристалле, наблюдались интенсивные стоксы и антистоксы сателлиты, образованные в результате прямого СВЧ возбуждения «спин-флип»-переходов.

б) Детектирование неравновесных ИК активных возбуждений с помощью рассеяния света. Уравнения для амплитуды Q нормальной моды элемента среды с частотой Ω и нелинейной поляризации $P_i^{(2)}(\omega_a)$ получаются из (2.10), (2.9) с гамильтонианом (2.8), в котором следует удержать только несколько членов; в частности, для пьезоэлектрического кристалла получаем

$$\ddot{Q} + 2\Gamma \dot{Q} + \Omega^2 Q = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q} \right)_0 \mathcal{E}_i^{(ir)}, \quad (10.1)$$

$$P_i^{(2)}(\omega_a) = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \mathcal{E}_j + \beta_{ijk}^E \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k^{(ir)}; \quad (10.2)$$

здесь \mathcal{E} , $\mathcal{E}^{(ir)}$ — амплитуды зондирующего и резонансного ИК полей соответственно. Отсюда можно получить явное выражение для макроскопической поляризуемости $\chi^{(2)}$, описывающей этот нелинейно-оптический эффект:

$$P_i^{(2)}(\omega_a) = 2\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}) E_j E_k^{(ir)}, \quad (10.3)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}) = \chi_{ijk}^{(2)E}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}) + \chi_{ijk}^{(2)R}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}), \quad (10.4)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)E}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}) = NL^3 \beta_{ijk}^E, \quad (10.5)$$

где

$$\chi_{ijk}^{(2)R}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}) = \frac{NL^3}{8M\Omega\Gamma} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{(\partial \alpha_{ij}/\partial Q)_0 (\partial \mu_k/\partial Q)_0}{-i - (\omega_{ir} - \Omega)/\Gamma} + \frac{(\partial \alpha_{ik}/\partial Q)_0 (\partial \mu_j/\partial Q)_0}{-i - (\omega - \Omega)/\Gamma} \right], \quad (10.6)$$

L — фактор коррекции на внутреннее поле. Поскольку здесь, как и в обычной АСКР, изучается изменение $I^{(a)} \sim |E^{(a)}|^2$ при сканировании ω_{ir} вблизи Ω , то в измеряемом спектре и здесь отражается дисперсия модуля нелинейной восприимчивости $|\chi^{(2)}|^2$:

$$|\chi^{(2)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir})|^2 = (\chi^{(2)E})^2 \left[1 - \frac{2(\bar{\chi}^{(2)R}/\chi^{(2)E})}{1 + \tilde{\Delta}^2} \tilde{\Delta} + \frac{\bar{\chi}^{(2)R}/\chi^{(2)E}}{1 + \tilde{\Delta}^2} \right], \quad (10.7)$$

где

$$\bar{\chi}^{(2)R} = \frac{1}{2} \frac{NL^3}{8M\Omega\Gamma} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\omega_{ir} - \Omega}{\Gamma}$$

(для сокращения записи индексы опущены). Из (10.7) видно, что дисперсионная кривая $|\chi^{(2)}|^2$ имеет такие же особенности, что и $|\chi^{(2)}|^2$, измеряемая в АСКР. В частности, она несет отпечаток от интерференции электронного ($\chi^{(2)E}$) и ионного ($\chi^{(2)R}$) вкладов и т. д. Однако извлечение из экспериментальных спектров $I^{(a)}(\omega_a = \omega + \omega_{ir})$ информации о кривой дисперсии $|\chi^{(2)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir})|^2$ должно сопровождаться нормировкой экспериментально измеренной кривой $I^{(a)}(\omega_a)$ на квадрат длины когерентного взаимодействия, $l_{\text{kog}}(\omega_{ir})$, также испытывающей дисперсию вблизи линии ИК поглощения:

$$l_{\text{kog}}(\omega_{ir}) = \frac{1}{\pi} \sqrt{[\Delta k(\omega_{ir})]^2 + \left[\frac{1}{2} \alpha(\omega_{ir}) \right]^2}, \quad (10.8)$$

где $\Delta k(\omega_{ir}) = k_a - k'_{ir}(\omega_{ir})$ — k фазовая расстройка, k_a , k_{ir} , k — волновые векторы соответствующих волн, $\alpha(\omega_{ir})$ — коэффициент поглощения ИК поля.

Таким образом, здесь для получения кривой дисперсии нелинейной восприимчивости необходимо иметь исчерпывающую информацию о линейной дисперсии кристалла в ИК области, которая, однако, не всегда легкодоступна.

На рис. 26 приведен результат первого эксперимента описанного типа¹⁵⁸ — спектр $|\chi^{(2)}|^2$ кристалла GaP в районе решеточного резонанса с частотой $\Omega_q/2\pi c = 365 \text{ см}^{-1}$, который был рассчитан, исходя из пяти экспериментальных точек, измеренных при смещении пяти дискретных линий ИК лазера с линией $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ He Ne-лазера.

в) Активная спектроскопия гиперкомбинационного рассеяния света. Прямое ИК возбуждение молекулярных или решеточных колебаний может стимулировать, помимо обычного комбинационного рассеяния, также и нелинейное КР, называемое еще гиперкомбинационным рассеянием (ГКР), спектр которого образован линиями, сдвинутыми от удвоенной частоты возбуждающего света на частоты соответствующих оптических мод, $\omega_{c,a} = 2\omega \pm \Omega^{160}$. Спонтанное ГКР описывается тензором третьего ранга $(\partial\beta_{ijk}/\partial Q)_0$ (см. (2.8)), который, в частности, отличен от нуля для всех колебаний, проявляющихся в спектре ИК поглощения¹⁶³. Соответствующий когерентный нелинейно-оптический процесс оказывается четырехвольновым и описывается нелинейной восприимчивостью третьего порядка вида $\chi^{(3)}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir})$. Ее измерение удобно вести в центросимметричной среде, когда исключается вклад нелинейной восприимчивости второго порядка¹⁶². Используя (2.8) — (2.10), нетрудно получить следующее выражение для $\chi^{(3)}$ в предположении симметричности тензора $(\partial\beta_{ijk}/\partial Q)_0$ по двум последним индексам:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir}) = \chi_{ijkl}^{(3)E}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir}) + \chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir}), \quad (10.9)$$

где

$$\chi_{ijkl}^{(3)E}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir}) = NL^4 \langle \gamma_{ijkl}^E \rangle, \quad (10.10)$$

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir}) = & \frac{NL^4}{8M\Omega\Gamma} \cdot \frac{1}{3} \left[\frac{\langle (\partial\beta_{ijk}/\partial Q)_0 (\partial\mu_i/\partial Q)_0 \rangle}{i - (\omega_{ir} - \Omega) \Gamma^{-1}} + \right. \\ & \left. + \frac{\langle (\partial\beta_{ilk}/\partial Q)_0 (\partial\mu_j/\partial Q)_0 \rangle}{i - (\omega - \Omega) \Gamma^{-1}} + \frac{\langle (\partial\beta_{ijl}/\partial Q)_0 (\partial\mu_k/\partial Q)_0 \rangle}{i - (\omega - \Omega) \Gamma^{-1}} \right]. \quad (10.11) \end{aligned}$$

Здесь снова, как и в обычной АСКР, имеется пьедестал для линий ГКР, обусловленный наличием нерезонансной электронной восприимчивости. Таким образом, хотя здесь, в отличие от спонтанного ГКР, интенсивности линий могут быть весьма велики, однако степень пригодности «активных» спектров для измерения тензора ГКР снова определяется величиной «контрастности» дисперсионной кривой $|\chi^{(3)}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir})|^2$, которая часто может быть слишком малой. О первом успешном эксперименте по активной спектроскопии ГКР обертона колебания C—H в хлороформе ($\Omega/2\pi c = 5828 \text{ см}^{-1}$) сообщается в¹⁶¹ (см. рис. 27). Перестраиваемая линия обеспечивалась излучением параметрического генератора с возбуждением второй гармоникой частотного лазера на Nd: YAG, а основная линия накачки (ω) была представлена линией $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ того же лазера..

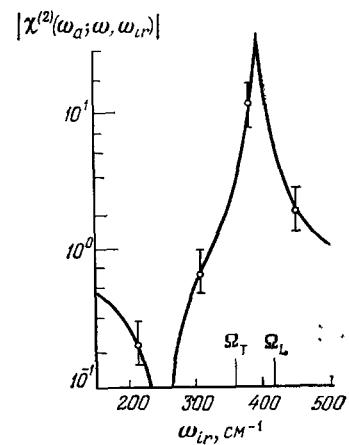


Рис. 26. Результат эксперимента по измерению дисперсии модуля квадратичной восприимчивости $|\chi^{(2)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir})|$ кристалла GaP для нескольких значений частоты ω_{ir} вблизи решеточного резонанса¹⁵⁸. Сплошной линией показан результат расчета по формуле (10.7) при $\Omega_q/2\pi c = 365 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma = 10^{-2} \Omega$, $\bar{\chi}^{(2)}R/\chi^{(2)}E = -53 \pm 3$.

Из кривой, приведенной на рис. 27, удалось оценить $\bar{\chi}_{1111}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)E}$, оказавшееся равным

$$\frac{\bar{\chi}_{1111}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)E}} = -0,5,$$

где

$$\bar{\chi}_{1111}^{(3)R} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{8M\Omega^2} \left\langle \left(\frac{\partial \beta_{111}}{\partial Q} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial Q} \right)_0 \right\rangle.$$

Экспериментальную зависимость $I^{(c)}$ ($\omega_c = 2\omega - \omega_{ir}$) пришлось нормировать на квадрат когерентной длины (см. (10.8)), которая испытывала дисперсию наряду с $|\chi^{(3)}|^2$.

Вследствие последнего обстоятельства применение этого варианта активной спектроскопии ограничено, по-видимому, изучением хорошо

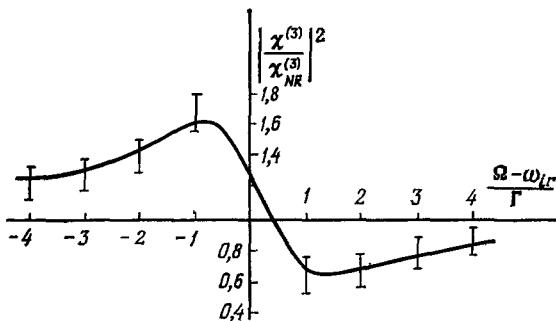


Рис. 27. Дисперсия кубической восприимчивости $|\chi^{(3)}(\omega_c; \omega, \omega, -\omega_{ir})|^2$ жидкого хлороформа вблизи частоты первого обертона валентного колебания С — Н ($\Omega/2\pi = 5828 \text{ см}^{-1}$), измеренная с помощью ПГС ¹⁶¹.

выраженных уединенных линий ИК поглощения, так как только для них с достаточной точностью можно оценивать дисперсию $I_{\text{ног}}$ (10.8).

Из (10.11) нетрудно видеть, что из-за усреднения по ориентациям молекул вклад в величину $\chi^{(3)R}$, измеряемую в эксперименте, может давать только инвариант векторной части тензора $(\partial \beta_{ijk}/\partial Q)_0$. Это можно показать непосредственно, разлагая соответствующую нелинейную поляризацию на неприводимые множества ¹⁶².

11. Активная спектроскопия а н гармонических колебаний молекул

а) П р о я в л е н и е м е х а н и ч е с к о й и э л е к т р о оптической а н гармоничности молекулярных колебаний при АСКР. Электрооптическая а н гармоничность, проявляющаяся в нелинейности параметрической зависимости поляризуемости молекулы α_{ij} от колебательных координат: $(\partial^2 \alpha_{ij}/\partial Q_\sigma \partial Q_\sigma) \neq 0$ (см. (2.8)), в спектрах спонтанного КР второго порядка определяет в основном интенсивность обертонов и смешанных тонов ^{62, 63}. Соответственно, при АСКР этот же параметр наряду с шириной линии определяет пиковое значение $\bar{\chi}^{(3)R}$ комбинационной восприимчивости при настройке $\omega_1 - \omega_2$ на частоту обертона $\Omega^{(2)}$. Однако из-за слабости обертонов в спектрах КР второго порядка их вклад в суммарную нелинейность $\chi^{(3)}$ всей среды, как правило, невелик. По этой причине экспериментально не удается зарегистрировать дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$, вызванной вкладом даже наиболее интенсивных обертонов, таких как линия второго порядка в кристалле алмаза с частотой $\Omega^{(2)}/2\pi = 2666 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁰.

Исключение составляют те обертоны, интенсивность которых аномально велика вследствие наличия резонанса Ферми с линиями первого порядка той же симметрии. В работе¹⁶⁴ наблюдалась сильная дисперсия $|\chi^{(3)}|^2$ углекислого газа вблизи первого обертона колебания Π_u (линия 02^00), являющегося низкочастотной компонентой дублета Ферми. В этом же эксперименте зарегистрирован и более слабый колебательный переход второго порядка $(01^10) - (03^00)$.

Можно значительно повысить контрастность кривых дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ вблизи линий второго порядка, если воспользоваться одним из методов устранения недиспергирующего пьедестала активных спектров, описанных в пп. 3, б) и г), 4, б), и тем самым открыть для когерентной АСКР новый широкий и интересный круг спектроскопических применений. Электрооптическая и механическая ангармоничность молекул в схеме активной спектроскопии проявляется также и в новых физических эффектах, не имеющих аналогов в спонтанном рассеянии, в таких как генерация гармоник фундаментальных молекулярных колебаний при интенсивной «раскачке» колебаний на основной частоте и параметрические резонансы в сложных молекулах.

б) Генерация гармоник дипольно-запрещенных молекулярных колебаний с помощью двухчастотнойнакачки. Из-за ангармоничности когерентный отклик молекулы на резонансное двухчастотное воздействие ($\omega_1 - \omega_2 = \Omega$, ω_1, ω_2 — частоты световых волн накачки, Ω — частота фундаментального КР-активного колебания) содержит, помимо основной гармоники, также и спектральные компоненты с кратными частотами n ($\omega_1 - \omega_2$), $n = 2, 3, \dots$. В частности, поляризуемость на частоте второй гармоники 2 ($\omega_1 - \omega_2$) молекулы с гамильтонианом (2.8) можно выразить в виде следующей формулы¹⁶⁵: полученной в результате решения уравнения Лиувилля для матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \alpha(2(\omega_1 - \omega_2)) &= \\ &= \frac{[x(\partial\alpha/\partial Q)_0]^2 [4x(\partial\alpha/\partial Q)_0(\beta x^3/\hbar\Omega) + x^2(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0]}{(60\beta^2x^6/\hbar\Omega) - 12yx^4} G(\omega_1 - \omega_2)(E^{(1)})^2(E^{(2)*})^2 = \\ &= \gamma^{(5)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2, \omega_1, -\omega_2)(E^{(1)})^2(E^{(2)*})^2; \end{aligned} \quad (11.1)$$

здесь

$$\gamma = \left(\frac{\partial^4\Phi}{\partial Q^4} \right)_0, \quad G(\omega_1 - \omega_2) = \int \frac{g(\omega_{10}) d\omega_{10}}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{10} + i\Gamma_{10}}, \quad x = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}, \quad \beta = \left(\frac{\partial^3\Phi}{\partial Q^3} \right)_0,$$

$G(\omega_1 - \omega_2)$ — функция распределения колебательных частот ω_{10} ; $\gamma^{(5)}$ ($\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2, \omega_1, -\omega_2$) — резонансная комбинационная гиперполяризуемость пятого порядка, описывающая прямой нелинейный процесс, идущий по схеме $\omega_a = \omega_1 + 2(\omega_1 - \omega_2)$, который используется для детектирования когерентного молекулярного отклика на частоте второй гармоники. Эксперимент проводился со сжатым водородом. Дискриминация от конкурирующего повторного рассеяния на основной молекулярной гармонике осуществлялась за счет разной зависимости интенсивности «прямого» и «каскадного» антистоксовых сигналов от давления газа: в прямом процессе $I^{(a)} \sim p^2$, а в каскадном $I^{(a)} \sim p^4$, так что при малых давлениях должен доминировать первый процесс. К сожалению, при этом уровень сигнала был настолько низок (на уровне одного фотоэлектрона за 20 лазерных вспышек), что уверенных измерений, дающих информацию о нелинейном отклике молекулы H_2 , провести не удалось.

Более перспективной с точки зрения регистрации гармоник молекулярных колебаний представляется другая схема эксперимента.

в) Прямое возбуждение ангармонических молекулярных колебаний, не подчиняющихся альтернативному запрету. Для получения информации о параметрах ангармонизма фундаментальных колебаний можно воспользоваться следующей схемой: резонансное ИК поле

$$E^{(ir)} = \frac{1}{2}(E^{(ir)}e^{-i\omega_{ir}t} + \text{к. с.}) \quad (11.2)$$

возбуждает когерентные³ молекулярные колебания с частотой Ω , а регистрация их обертона ведется в видимом диапазоне по схеме $\omega_a = \omega + 2\omega_{ir}$, где ω — частота зондирующего лазера. (В центросимметричной среде отсутствует конкурирующий процесс повторного рассеяния на основном тоне колебания.) Этот процесс снова описывается кубической нелинейной восприимчивостью

$$\chi^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}, \omega_{ir}).$$

Для резонансной части нелинейного источника $P^{(3)}(\omega_a)$, используя (2.8), (2.9), можно записать следующее выражение, пренебрегая для простоты тензорными свойствами входящих в него величин:

$$P_R^{(3)}(\omega_a) = N \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q^{(2)} \mathcal{E} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 [Q^{(1)}]^2 \mathcal{E} \right]; \quad (11.3)$$

здесь $Q^{(1)}$ — основной тон вынужденного колебания, $Q^{(2)}$ — его первый обертон.

Решая уравнение Лиувилля для матрицы плотности с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{P^2}{2m} + \frac{M\Omega^2 Q^2}{2} + \frac{M\beta}{3} Q^3 + \gamma Q^4 \quad (11.4)$$

и возмущением

$$\hat{V} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 Q \mathcal{E}$$

(β, γ определены в (11.2)), нетрудно получить выражение для амплитуды первого обертона и затем вычислить резонансную гиперполяризуемость одной молекулы (учитываем только механическую ангармоничность):

$$\begin{aligned} \gamma^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}, \omega_{ir}) &= \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \frac{M\beta x^6}{12\hbar^3\Omega} (\omega_{ir} - \Omega + i\Gamma_{10})^{-1} (2\omega_{ir} - \Omega^{(2)} + i\Gamma_{20})^{-1}; \end{aligned} \quad (11.5)$$

здесь

$$\Omega^{(2)} = 2\Omega - \left(\frac{20}{3} \frac{M^2 \beta^2 x^6}{\hbar^2 \Omega} - \frac{12\gamma}{\hbar} x^4 \right).$$

Характерной особенностью гиперполяризуемости (11.5) является наличие у нее двух резонансов, проявляющихся при перестройке ω_{ir} .

Основные черты рассматриваемого механизма могут быть поняты также и при чисто классическом описании¹⁶⁶.

Зависимость амплитуды обертона $Q^{(2)}$ от параметра ангармонизма не является монотонной: при $|2\Omega - \Omega^{(2)}| < \Gamma_{10}$, Γ_{20} $Q^{(2)} \sim \beta$, а при $|2\Omega - \Omega^{(2)}| \gg \Gamma_{10}$, Γ_{20} $Q^{(2)} \sim 1/\beta$. Амплитуда обертона максимальна, когда значение β_0 удовлетворяет условию

$$2\Omega - \Omega^{(2)} \approx \frac{20}{3} \frac{M^2 \beta_0^2 x^6}{\hbar^2 \Omega} = \Gamma_{20}. \quad (11.6)$$

Оценки показывают¹⁶⁶, что в молекуле CH_4 для фундаментального колебания $v = 3020 \text{ см}^{-1}$, проявляющегося одновременно и в ИК-, и в КР спектрах, ангармонизм велик, $2\Omega - \Omega^{(2)} \gg \Gamma_{20}$, причем $M\beta = 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ эрг}$,

$$\bar{\gamma}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}, \omega_{ir}) \approx 1 \cdot 10^{-37} \text{ см}^6/\text{эрг},$$

тогда как согласно¹²⁷

$$\gamma^{(3)E}(\omega_a; \omega_{ir}, \omega_{ir}) = 1 \cdot 10^{-37} \text{ см}^6/\text{эрг}.$$

Таким образом, вклады рассматриваемого резонансного процесса и электронной подсистемы соизмеримы. Для повышения «контрастности» кривой дисперсии $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_{ir}, \omega_{ir})|^2$ можно воспользоваться одним из методов устранения недиспергирующего пьедестала, обсуждаемых в пп. 3, б) и г), 4, б).

г) Параметрическое возбуждение колебаний молекул. Этот процесс обсуждался¹⁶⁷ в связи с пороговым характером лазерных химических реакций. Однако пока отсутствуют прямые эксперименты, где такой процесс был бы обнаружен. Более того, в опытах по нестационарной АСКР было продемонстрировано¹³⁰, что в конденсированных средах даже при очень высоких уровнях возбуждения когерентных оптических фотонов, получаемых при ВКР мощных пикосекундных импульсов, предсказанные в⁴⁵ процессы параметрической нестабильности не проявляются, так что времена жизни когерентных элементарных возбуждений не отличаются от времени жизни спонтанных возбуждений.

Тем не менее классические расчеты порогов когерентного параметрического возбуждения в трехатомных молекулах, выполненные в работе ⁴⁹, показывают, что в молекулярных пучках и в газе низкого давления значение пороговых интенсивностей ниже интенсивности насыщения.

Регистрация когерентных параметрических возбужденных молекул может быть выполнена методами когерентной и некогерентной АСКР.

**12. Активная спектроскопия
элементарных возбуждений
в нецентросимметричных кристаллах
(эффекты, кубичные по полю)**

а) Когерентная АСКР объемных поляритонов. Спектроскопия в k -пространстве. До сих пор, говоря о спектроскопии кубических восприимчивостей, мы имели в виду только центросимметричные среды. В нецентросимметричных кристаллах дисперсия восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$ носит более сложный характер; она определяется не только фононными модами с $q = 0$, но также и поляритонными модами, представляющими собой распространяющиеся дипольно-активные состояния смешанной природы. В частности, в этом пункте мы рассмотрим объемные ионные поляритоны, частоты которых лежат в инфракрасном диапазоне. При вычислении соответствующей восприимчивости третьего порядка, как и прежде, можно пользоваться микроскопической моделью, введенной в п. 2, в), однако основные черты описываемого процесса могут быть поняты и при феноменологическом описании ¹⁶⁸.

Своеобразие активной спектроскопии поляритонов обусловлено тем, что собственные частоты этих состояний из-за сильной связи с поперечным ИК полем зависят от волнового вектора $\Omega = \Omega(q)$, а также тем, что в нецентросимметричных кристаллах имеется дополнительный канал генерации антистоксова излучения: здесь помимо прямого четырехфотонного процесса $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$, идет также и двухкаскадный процесс на квадратичной нелинейности. На первом этапе возбуждается волна разностной частоты $\omega' = \omega_1 - \omega_2$, а на втором происходит смешение частот по схеме $\omega_a = \omega + \omega'$. Другими словами, имеет место интерференция процессов, идущих с участием нелинейных восприимчивостей различных порядков. В том случае, когда волна разностной частоты попадает в поляритонную область, т. е. когда $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega(q)$, $k_1 - k_2 \approx q$, эффективность «каскадного» процесса резко возрастает. Таким образом, сигнал АСКР здесь зависит не только от разности частот волн накачки, но и от разности их волновых векторов k' , что позволяет говорить о спектроскопии в k -пространстве ²⁴. Для описания поляритонных эффектов необходимо учитывать запаздывание кулоновских сил взаимодействия между ионами из-за конечности скорости света ^{169, 170}.

Детальный расчет эффективной кубической восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ весьма громоздок даже для простейших кристаллов кубической симметрии ¹⁷¹, и мы его здесь не приводим. Укажем лишь, что $\chi_{\text{эфф}}^{(3)}$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)\text{эфф}}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) &= \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) + \chi_{ijkl}^{(3)\text{КАСК}}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2), \end{aligned}$$

где $\chi_{ijkl}^{(3)}$ описывает «прямой» четырехфотонный процесс, а $\chi_{ijkl}^{(3)\text{КАСК}}$ — двухкаскадный процесс, идущий на квадратичной нелинейности ¹⁷¹.

В отличие от «прямой» восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}$, восприимчивость «каскадного» процесса $\chi_{ijkl}^{(3)\text{КАСК}}$ зависит от k_1, k_2 , т. е. испытывает пространственную дисперсию.

Наблюдение в АСКР «поперечных» фононоподобных резонансов возможно, если волновые векторы \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 лежат в плоскости x , y ($\Delta k_z = 0$) и выполняется условие синхронизма для поляритонов $(c\Delta k/\Delta\omega)^2 = \epsilon(\Delta\omega)$.

Именно в этой ситуации Ф. Де-Мартини и др.²⁴ и Дж. Винн³⁴ экспериментально наблюдали сильную дисперсию антистоксова сигнала $I^{(a)}$ ($\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$) (рис. 28). Кроме закона дисперсии поляритонов, АСКР позволяет по ширине резонанса определить и величину их затухания^{24, 174}.

В том случае, когда частоты $2\omega_1$, $\omega_1 - \omega_2$ далеки от резонансов, наблюдение интерференции «прямого» и «каскадного» процессов при генерации антистоксовой частоты $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ может быть использовано.

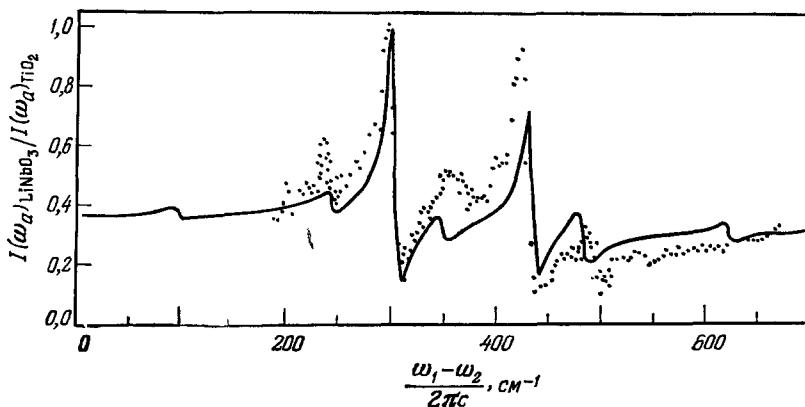


Рис. 28. Дисперсия антистоксова сигнала из кристалла LiNbO_3 при перестройке разности частот накачки $\omega_1 - \omega_2$ в поляритонной области (точки)³⁴.

Сигнал АСКР нормирован на недиспергирующий сигнал, полученный в эталонном образце рутила (TiO_2). Сплошная линия — расчет, точки — эксперимент.

для точного определения абсолютной величины и знака восприимчивости $\chi^{(3)}E$ путем сравнения ее с измеренной в независимых экспериментах величиной $|\chi^{(3)}E|$ ^{172, 173} (см. также^{194, 195}).

б) Когерентная АСКР поверхностных состояний. Высокая интенсивность рассеянного сигнала в схеме КАСКР позволяет ставить вопрос об использовании этой методики для исследования таких слабых процессов, как рассеяние света на поверхностных состояниях — в частности, на поверхностных поляритонах или плазмонах^{175, 176}.

Изучение поверхностных состояний дает ценную информацию о состоянии поверхности полупроводников или металлов, а также о покрывающих их слоях окислов или других соединений¹⁷⁷.

Вычисления показывают^{178–180}, что использование когерентного возбуждения поверхностных поляритонов с помощью бигармонической накачки и наблюдение рассеяния на них пробной волны в направлении синхронизма могут привести к возрастанию эффективности рассеяния на несколько порядков по сравнению со случаем спонтанного КР.

Когерентные поверхностные поляритоны, как и в случае объемных, эффективно возбуждаются бигармонической накачкой (ω_1, \mathbf{k}_1) , (ω_2, \mathbf{k}_2) , когда волна разностной частоты, порождаемая квадратичной нелинейной поляризацией, попадает в область дисперсии поверхностных поляритонов, $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_q$, $k_{1x} - k_{2x} \approx q_x^*$, где Ω_q , $q_x^* = q_x' + iq_x''$ — частота и комплексный волновой вектор свободных поляритонов, связанные между собой дисперсионным соотношением

$$q_x^2 = \left(\frac{\Omega_q}{c} \right)^2 \frac{\epsilon(\Omega_q)}{1 + \epsilon(\Omega_q)}.$$

ϵ — комплексная диэлектрическая проницаемость нелинейного кристалла. Считается, что кристалл граничит с линейной оптической средой, имеющей $\epsilon_0 \approx 1$; ось x направ-

лена вдоль плоской границы раздела. Рассчитать амплитуду вынужденной поверхностной волны можно с помощью уравнений Максвелла (где в качестве нелинейного источника следует взять обычную объемную поляризацию $P_i^{(2)} (\omega_1 - \omega_2, k_1 - k_2) = 2\chi_{ijk}^{(2)} (\omega_1 - \omega_2) E_j^{(1)} E_k^{(2)*} e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t + i(k_1 - k_2)r}$), воспользовавшись граничными условиями, как это принято в нелинейной оптике при рассмотрении эффектов на границе раздела¹⁸⁰. Результат содержит линейную и квадратичную восприимчивости кристалла и, как функция $\Delta k_x = (k_{1x} - k_{2x}) - q'_x$, имеет форму лоренцевой кривой с шириной на уровне $1/2$, равной $(\Delta k_x)_{1/2} = 2q''_x$ ¹⁸⁰.

Детектирование когерентных поверхностных поляритонов можно вести по схеме рассеяния пробного луча: $\omega_{c,a} = \omega \mp (\omega_1 - \omega_2)$, ω — частота пробного света. Максимум рассеяния достигается, как и обычно, в направлении синхронизма, однако, в отличие от АСКР объемных поляритонов, здесь требуется согласование лишь тангенциальных составляющих волновых векторов, $(k_{c,a})_x = k_x \mp (k_{1x} - k_{2x})$ ¹⁸⁰. Интенсивность компоненты пробной волны, рассеянной в направлении синхронизма, при перестройке разности волновых векторов Δk_x (при фиксированной разности частот $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$) снова имеет лоренцевую форму с максимумом при $\Delta k_x = 0$ и полушириной $(\Delta k_x)_{1/2} = 2q''_x$, что дает возможность изучать не только дисперсионную кривую поверхностных поляритонов, но и их затухание. На рис. 29 приведены результаты первого эксперимента Де-Мартини и др.¹⁸¹ по когерентной АСКР поверхностных поляритонов в GaP. Зарегистрированный уровень рассеянной компоненты ($P_a = 0,1 \text{ мквт}$ при $P_{1,2} \approx 50 \text{ квт}$) согласуется с расчетами¹⁸⁰. Важно отметить, что в этих экспериментах уровень недиспергирующего сигнала, обусловленного вкладом конкурирующего прямого четырехфотонного процесса, на электронной нелинейности, оказался значительно ниже резонансного сигнала от рассеяния на когерентных поверхностных полярионах, из-за различия условий синхронизма для «полезного» и конкурирующего эффектов.

В недавно появившейся работе¹⁸² сообщается об успешном применении указанной техники для возбуждения и детектирования поверхностных экситонных поляритонов в ZnO.

в) Активная спектроскопия экситонов. Интерференция экситонных и фоновых резонансов. Нелинейно-оптический процесс, использующий смешение частот по схеме $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$, может применяться и для зондирования высокочастотных резонансов — электронных и экситонных — если, допустим, комбинация частот $\omega + \omega_1$ сканируется вблизи частоты соответствующего перехода. Основное достоинство использования в этом случае смешения частот, типичной для АСКР, состоит в том, что все поля, участвующие в зондировании, могут иметь частоты в области прозрачности среды, чем исключается влияние дисперсии линейных оптических параметров на измеряемые спектры^{42, 184}. В частности, измерение дисперсии эффективной нелинейной восприимчивости третьего порядка $|\chi_{\text{эфф}}^{(3)} \omega_a; \omega_1, \omega_2|^2$ кристалла CuCl позволило Бломбергену с сотрудниками⁴² провести полное спектроскопическое исследование нелинейных характеристик экситонного поляритона типа Z_3 и его затухания, включая зависимости от температуры в широких пределах (ср. также¹⁸⁵⁻¹⁸⁹).

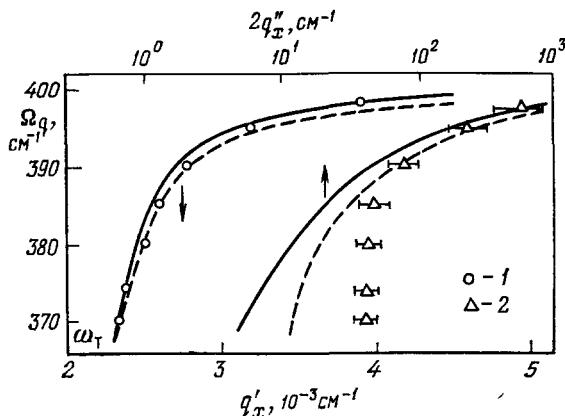


Рис. 29. Дисперсионные характеристики поверхностных поляритонов в GaP.

1 — q'_x как функция Ωq , 2 — $2q''_x$ как функция Ωq , измеренные с помощью схемы АСКР¹⁸¹. Сплошная линия — расчет, учитывающий вклад только одной решеточной моды, штриховая линия — то же в случае многоосцилляторной модели.

Для описания дисперсии кубической восприимчивости в экситонной области, а также интерференции экситонных и фононных резонансов, строго говоря, уже недостаточно полуклассического формализма, изложенного в п. 2. Однако, как показывает анализ соответствующих теорий¹⁷¹, в непосредственной близости от уединенных экситонных резонансов, лежащих ниже частот междузонных переходов, состояние экситонной подсистемы можно описывать с помощью экситонных «координат» $Q_{\sigma}^{(e)}$, а ее отклик на внешнее воздействие — с помощью гамильтониана, по форме совпадающего с (2.8). При этом величины α_{ij}^E , β_{ijk}^E , γ_{ijkl}^E , . . . должны быть заменены на $\alpha_{ij}^{E'}$, $\beta_{ijk}^{E'}$, $\gamma_{ijkl}^{E'}$, . . . соответственно, содержащие вклады только от междузонных переходов, тогда как экситонные вклады должны быть учтены с помощью уравнений движения в форме (1.7). Ясно, что экситонные и нерезонансные электронные параметры, вообще говоря, зависят от смещений ионов из положений равновесия и в случае малости этих смещений могут быть разложены в ряд по степеням фононных координат. Это, в частности, означает, что между экситонными и фононными

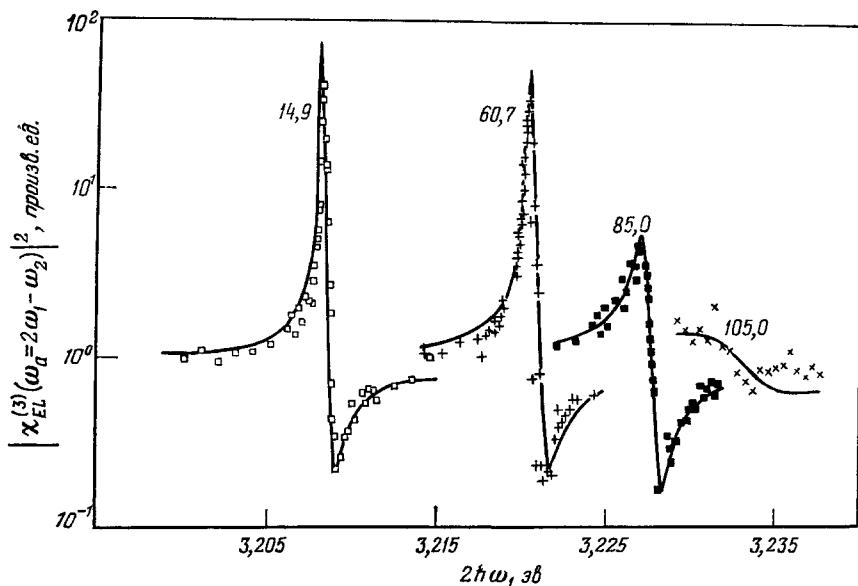


Рис. 30. Дисперсия $|\chi_{EL}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ кристалла CuCl при перестройке $2\omega_1$ вблизи резонанса с продольным экситоном для различных температур кристалла⁴²¹⁸⁴ (в градусах Кельвина).

осцилляторами может иметь место интерференция. Поскольку имеется полная аналогия между уравнениями, описывающими экситонную и фононную подсистему, можно не делать различия между индексами σ , σ' , σ'' , относящимися к той или иной подсистеме. Следует лишь иметь в виду, что резонансное воздействие со стороны поля на фононы имеет место при $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_{\sigma}$, а на экситоны — при $2\omega_1 \approx \Omega_{\sigma}^{(e)}$. В соответствии с этим должны быть изменены резонансные знаменатели в формулах, описывающих фононную дисперсию нелинейных восприимчивостей.

На рис. 30 в качестве примера приведены кривые дисперсии $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ кристалла CuCl, полученные в работе⁴² при сканировании $2\omega_1$ вблизи частоты «продольного» экситона типа Z_3 . Различные кривые относятся к различным температурам кристалла, значения которых (в градусах Кельвина) помечены цифрами около соответств-

ствующих кривых. Отчетливо видно смещение частоты экситона и уширение резонансной кривой, отвечающие росту затухания экситона с ростом температуры.

Как оказалось¹⁸⁴, экспериментальная зависимость постоянной затухания экситона от температуры хорошо описывается формулой

$$\Gamma = \Gamma_0 + \bar{B} |e^{\hbar\Omega_R/kT} - 1|^3, \quad (12.1)$$

где Ω_R — частота продольного оптического фонона, участвующего в распаде экситона, k — постоянная Больцмана, T — температура, \bar{B} характеризует экситон-фононную связь. Эта зависимость соответствует распаду экситона типа Z_3 на экситон типа Z_2 , имеющего на 0,07 эв меньшую энергию, и три продольных фонона с энергией $\hbar\Omega_R \approx 0,025$ эв. Этот экспериментальный результат находится в резком противоречии с теоретическими предсказаниями Тойозавы¹⁹⁰.

В том случае, когда частота $2\omega_1$ близка к частоте экситона $\Omega^{(e)}$, а $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_R$, где Ω_R — частота фонона, в спектре $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ могут иметь место интерференционные эффекты, аналогичные тем, которые были рассмотрены в п. 4 в связи с взаимодействием колебательного и одноквантового электронного резонансов в молекуле. На рис. 8 показана деформация контура $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2$ кристалла CuCl в районе резонанса с продольным фононом: $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_L$, $\Omega_L/2\pi \approx \approx 280 \text{ см}^{-1}$ при сканировании $2\omega_1$ вблизи экситонного перехода, $\hbar\Omega^e \approx \approx 3,208$ эв. Как и в случае уединенных молекул, наблюдение здесь интерференции позволяет сравнивать величины, относящиеся к одному типу резонанса, соответствующими величинами, характеризующими другой резонанс. В частности, по известным данным, относящимся к экситонному переходу типа Z_3 , авторам⁴² удалось определить сечение спонтанного КР на продольном фононе, которое оказалось в шесть раз меньше, чем оцененное в¹⁹¹ на основании абсолютных измерений. Возможно, это различие обусловлено большими погрешностями, неизбежными при абсолютных измерениях.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЧЕТЫРЕХФОТОННОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Приведенный в настоящем обзоре материал свидетельствует о том, что активная спектроскопия рассеяния света вблизи фононных, экситонных и электронных резонансов, благодаря интенсивному развитию в течение последних 4-5 лет, стала одним из основных универсальных методов нелинейной спектроскопии при исследовании газов, жидкостей и твердых тел.

Как и в других методах нелинейной спектроскопии¹¹⁶, информация, полученная при активной спектроскопии, имеет двоякий характер. С одной стороны, методом активной спектроскопии с большей чувствительностью, точностью, лучшим спектральным разрешением могут быть получены те же сведения, что и методами традиционной линейной спектроскопии. С этой точки зрения особый интерес представляют поляризационный и резонансный варианты активной спектроскопии. Уже четко выяснены большие возможности активной спектроскопии в аналитических приложениях, существенно превышающие в ряде пунктов аналогичные возможности традиционных методов спектроскопии.

С другой стороны, и это естественно, активная спектроскопия позволяет измерять и целый ряд параметров, недоступных линейной спектроскопии. Особый интерес представляют здесь возможности формирования контура линии резонансного перехода, измерение знаков и относительных

фаз различных вкладов в нелинейную восприимчивость, интерференция различных эффектов (часто имеющих место даже в различных молекулах), прямое измерение времен релаксации и установление каналов диссипации энергии возбужденных состояний, спектроскопия в k -пространстве и др.

Если подходить с точки зрения феноменологической интерпретации нелинейной спектроскопии, базирующейся на измерении кубических оптических восприимчивостей $\chi^{(3)}$, то рассмотренные здесь варианты активной спектроскопии представляют собой различные частные случаи четырехфотонной нелинейной спектроскопии. Надо сказать, что с точки зрения такой феноменологической классификации к четырехфотонной спектроскопии следует отнести во многих случаях и спектроскопию насыщения, и спектроскопию двухфотонного поглощения (ДФП). Именно поэтому, в частности, удается измерять сечение двухфотонного поглощения методами АСКР. Вместе с тем следует отметить, что методы АСКР и двухфотонного поглощения развивались в значительной мере независимо, поэтому только в самое последнее время приемы, разработанные в одном из этих методов, стали переноситься в другой.

Например, в спектроскопии ДФП регистрация длительное время велась либо по непосредственному поглощению, либо по сопровождающей его люминесценции. И только в самое последнее время появились работы, в которых регистрируется когерентный отклик двухфотонного перехода (например, ^{140, 141}).

Очень тесно связаны между собой методы активной спектроскопии комбинационного и гиперкомбинационного рассеяния света. Фактически возможно полное перенесение приемов из АСКР в АСГКР.

Интересный вариант четырехфотонной спектроскопии развивается в последние годы в работах ^{192, 193, 210}. Речь идет о четырехфотонной спектроскопии внутри спектральной линии, когда все используемые частоты лежат в пределах контура одного резонанса, а все разности частот не превышают общей ширины линии поглощения. Здесь можно проследить аналогию с одно- и двухфотонной спектроскопией внутри неоднородно уширенной линии.

В самое последнее время все шире обсуждается спектроскопическая информация, получаемая при измерении высших нелинейностей. В некоторых разделах обзора мы уже касались этого вопроса с точки зрения изучения дисперсии нелинейности пятого порядка $\chi^{(5)}$ (см. также ¹⁹⁴).

Наконец, как уже указывалось, одним из интересных аспектов активной спектроскопии является изучение сильно возбужденных атомных и молекулярных систем, особенно в условиях селективного возбуждения лазерным лучом. Открытие явления бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном инфракрасном поле ¹⁴⁴ сделало чрезвычайно актуальным спектроскопическое изучение молекул, находящихся в высоковозбужденных колебательных состояниях. Методы активной спектроскопии могут быть использованы для раздельного измерения когерентной и некогерентной частей возбуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, *Naturwissenschaften* 16, 557 (1928); *Прикл. физ.* 6, 155 (1929); см. также: Л. И. Мандельштам, Труды, т. 1, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, с. 318.
- Е. Woodbury, W. K. Ng, *Proc. IRE* 50, 2347 (1962).
- Г. Eckardt, R. W. Hellwarth, F. J. McClung, S. E. Schwartz, D. Weinger, E. Woodbury, *Phys. Rev. Lett.* 9, 455 (1962).

4. R. W. Hellwirth, Phys. Rev. **130**, 1850 (1963).
5. В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ **46**, 555, 2126 (1964).
6. E. Garmige, E. Pandarese, C. Townes, Phys. Rev. Lett. **11**, 160 (1963).
7. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, М., Изд. ВИНИТИ, 1964.
8. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, М., «Мир», 1965.
9. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Киев — Харьков, ОНТИУ, 1934.
10. Н. Бломберген, УФН **97**, 307 (1969).
11. И. Л. Фабелинский, В. С. Старунов, ibid **98**, 441.
12. Б. Я. Зельдович, И. И. Собельман, ibid **101**, 3 (1970).
13. W. Kaiser, M. Maier, in: Laser Handbook, Ed. F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois, v. 2, Amsterdam, North-Holland, 1972, p. 1077.
14. M. Maier, Appl. Phys. **11**, 209 (1976).
15. N. Bloembergen, G. Bret, P. Lallement, A. Pine, P. Simova, IEEE J. Quantum Electron. **QE-3**, 197 (1967).
P. Lallement, P. Simova, G. Bret, Phys. Rev. Lett. **17**, 239 (1966).
16. S. R. Briegleb, A. Moogadian, Opt. Comm. **8**, 263 (1973).
17. I. Reinhold, M. Maier, ibid. **5**, 31 (1972).
18. H. Görgner, M. Maier, W. Kaiser, J. Raman Spectroscop. **2**, 363 (1974).
19. П. А. Апанасевич, В. А. Орлович, Использование ВКР для измерения сечений комбинационного рассеяния, в кн. I Всесоюзная конференция по комбинационному рассеянию света, Киев, 1975 (тезисы).
20. P. Makr, R. Terhune, Phys. Rev. **A137**, 801 (1965).
21. С. А. Ахманов, А. И. Ковригин, Н. К. Кулакова, А. К. Романюк, М. М. Струков, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ **48**, 1202 (1965).
22. J. A. Giordmaine, W. Kaiser, Phys. Rev. **144**, 676 (1966).
23. G. Chartier, S. Biraud-Laval, Phys. Rev. Lett. **21**, 1641 (1968).
24. F. De Martini, J. P. Coffinet, ibid. **22**, 60 (1969).
25. J. J. Wynne, Phys. Rev. **188**, 1211 (1969).
26. E. Yablonovitch, N. Bloembergen, J. J. Wynne, ibid. **B3**, 2060 (1971).
27. J. J. Wynne, ibid. **B6**, 534 (1972).
28. J. P. Woerdeman, B. Bolger, Phys. Lett. **A30**, 164 (1969).
29. А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. Б. Овчар, С. Г. Одудлов, М. С. Соскин, Письма ЖЭТФ **18**, 679 (1973).
30. А. С. Рубанов, Е. В. Ивакин, ДАН БССР **14**, 506 (1970).
31. D. W. Pohl, S. E. Schwarz, V. Irniger, Phys. Rev. Lett. **31**, 32 (1973).
32. F. De Martini, J. Dusuing, ibid. **17**, 117 (1966).
33. С. А. Ахманов, В. Г. Дмитриев, А. И. Ковригин, Н. И. Коротеев, В. Г. Тункин, А. И. Холодных, Письма ЖЭТФ **15**, 600 (1972); Rept. at 7th Intern. Quantum Electronics Conference, Montreal, Canada, 1972; IEEE J. Quantum Electron. **QE-10**, 680 (1972).
34. J. J. Wynne, Phys. Rev. Lett. **29**, 650 (1972); Rept. at 7th Intern. Quantum Electron. Conference, Montreal, Canada, 1972.
35. M. D. Levenson, C. Flytzanis, N. Bloembergen, Phys. Rev. **B6**, 3962 (1972).
36. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, ЖЭТФ **67**, 1306 (1974).
37. Won B. Roh, P. W. Schreiber, J. P. E. Tagan, Appl. Phys. Lett. **29**, 174 (1976).
38. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, А. И. Холодных, J. Raman Spectroscop. **2**, 209 (1974).
39. A. Lewis, Spex Speaker **21** (2), 1 (1976).
40. А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев, Письма ЖТФ **3**, 300 (1977).
41. А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев, Письма ЖЭТФ **24**, 468 (1976).
42. S. D. Kramer, N. Bloembergen, Phys. Rev. **B14**, 4654 (1976).
43. D. W. Pohl, V. Irniger, Phys. Rev. Lett. **36**, 480 (1976).
44. R. W. Hellwirth, Appl. Phys. **11**, 147 (1976).
45. R. Ogbach, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics **SU-14**, 140 (1967).
46. D. von der Linde, A. Laubergau, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. **27**, 802 (1971).
47. И. Б. Левинсон, ФТП **9**, 1673 (1973).
48. Физика фононов больших энергий, М., «Мир», 1976.
49. С. А. Ахманов, А. А. Вигасин, В. Н. Семиногов, в сб. Теоретическая спектроскопия (Труды 18-го Всесоюзного съезда по спектроскопии), Горький, июнь 1977 г.
50. В. С. Летохов, УФН **118**, 199 (1976).

51. Y. R. Shen, Rev. Mod. Phys. **48**, 1 (1976).
52. B. Ка́йзер, Квант. электрон. вып. 1, М., «Сов. радио», 1973, с. 2500; также: in Spectroscopia Nonlineare. Rendiconti della Scuola Intern. di Fisica «Enrico Fermi», LXIV Corso a cura di N. Bloembergen, Amsterdam-New York-Oxford, North-Holland, 1977, p. 404.
53. И. Л. Фа́белинский, М. С. Песи́н, УФН **120**, 273 (1976).
54. R. L. Ву́ер, R. F. Begley, A. B. Hargréve, Appl. Phys. Lett. **25**, 387 (1974).
55. F. De Martini, G. P. Giuliani, E. Santamoto, Opt. Comm. **5**, 126 (1972); **9**, 176 (1973).
56. C. Flytzanis, in: Treatise in Quantum Electronics, Ed. by H. Rabin and C. L. Tang, v.1A, N.Y., Academic Press, 1975, p. III.
57. P. Butcher, Nonlinear Optical Phenomena, Ohio State University, Ohio, USA, 1966.
58. Я. Шуберт, Б. Вильгельми, Введение в нелинейную оптику, М., «Мир», 1973.
59. D. A. Kleinman, Phys. Rev. **126**, 1977 (1962).
60. M. D. Levenson, N. Bloembergen, ibid. **B10**, 4447 (1974).
61. R. T. Lynch Jr., M. D. Levenson, N. Bloembergen, Phys. Lett. **A50**, 61 (1974).
62. М. М. Сущинский, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., «Наука», 1969.
63. И. Конингстайн, Введение в теорию комбинационного рассеяния света, М., «Мир», 1975.
64. H. A. Szumaniski, Raman Spectroscopy, ed. 1, 2, N.Y., Plenum Press, 1967, 1970.
65. М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, М., «Наука», 1970.
66. А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев, ДАН СССР **233** (3), 82 (1977).
67. M. A. Yurkatch, D. C. Hanna, Opt. Comm. **18**, 134 (1976).
68. И. В. Александров, Я. С. Бобович, Н. М. Белявская, А. В. Бортевич, В. Г. Маслов, ЖЭТФ **68**, 1274 (1975).
69. Н. И. Коротеев, доклад на IV Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, 1975; Квант. электрон. **3**, 755 (1976).
70. С. А. Ахманов, лекции в международной школе по физике им. Э. Ферми, Варенна, Италия, 1975; цит. в ⁵² сборник, р. 217.
71. J. J. Song, G. L. Eesley, M. D. Levenson, Appl. Phys. Lett. **29**, 567 (1976).
72. D. Heiman, R. W. Hellwarth, M. D. Levenson, G. Martin, Phys. Rev. Lett. **36**, 189 (1976).
73. Л. М. Свердлов, М. А. Kovner, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., «Наука», 1970.
74. А. Lau, доклад на IV Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, 1975; Квант. электрон. **3**, 750 (1976).
75. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, М., «Мир», 1967.
76. R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
77. J. Midwinter, J. Warner, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1667 (1965).
78. W. Wernke, J. Klein, A. Lau, K. Lenz, G. Hunzalz, Opt. Comm. **11**, 159 (1974).
79. M. D. Levenson, J. J. Song, R. W. Hellwarth, D. Heiman, ibid. **18**, 133 (1976).
80. A. Owyoung, Appl. Phys. Lett. **26**, 168 (1975).
81. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, Р. В. Хоклов, УФН **93**, 19 (1967).
82. A. Owyoung, Opt. Comm. **16**, 266 (1976).
83. J. J. Bargett, Appl. Phys. Lett. **29**, 722 (1976).
84. S. A. Akhmanov, A. F. Bunkin, S. G. Ivanov, N. I. Koroteev, A. I. Kovrigin, I. L. Shumai, in: Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian, S. Stokseth, T. Jaeger, Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1976, p. 389.
85. M. D. Levenson, N. Bloembergen, J. Chem. Phys. **60**, 1323 (1974).
86. R. T. Lynch, H. Lotem, ibid. **66**, 1905 (1977).
87. R. T. Lynch, H. Lotem, Phys. Rev. Lett. **37**, 323 (1976).
88. Б. А. Бедихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин, УФН **110**, 3 (1973).
89. J. G. Skinner, W. G. Nilsen, J. Opt. Soc. Am. **58**, 113 (1968).
90. Б. С. Горелик, М. М. Сущинский, ФТТ **12**, 1475 (1970).
91. R. K. Chang, D. G. Fouche, Appl. Phys. Lett. **20**, 256 (1972).
92. С. А. Ахманов, С. М. Салтиев, В. Г. Тункин, С. Н. Паринов, ЖЭТФ (1977).

93. R. T. Lynch, S. D. Kramer, H. Lotem, N. Bloembergen, Opt. Comm. **16**, 372 (1976).
94. H. Lotem, R. T. Lynch, N. Bloembergen, Phys. Rev. **A14**, 1748 (1976).
95. P. R. Regnier, J. P. E. Tarhan, Appl. Phys. Lett. **23**, 240 (1973).
P. R. Regnier, F. Moyna, J. P. E. Tarhan, AIAA J. **12**, 826 (1974).
96. J. E. Moore, L. M., Fraas, Anal. Chem. **45**, 2009 (1973).
97. M. D. Levenson, IEEE J. Quantum Electron. **QE-10**, 410 (1974).
98. C. A. Ахмансов, К. Н. Драбович, А. П. Сухоруков, А. С. Чиркин, ЖЭТФ **59**, 485 (1970).
C. A. Ахмансов, Mater. Res. Bull. **4**, 455 (1969).
99. R. L. Sargent, F. Shimizu, C. S. Wang, N. Bloembergen, Phys. Rev. **A2**, 60 (1970).
100. Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ **69**, 499 (1975).
101. Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев, ЖЭТФ **71**, 896 (1976).
102. G. I. Kashen, W. Lowdermilk, Phys. Rev. **A14**, 1472 (1976).
103. R. G. Brewster, цит. в ⁵² сборник, р. 87.
104. S. L. McCaill, E. L. Hahn, Phys. Rev. **183**, 457 (1969).
105. G. A. Massey, I. M. Yarbrough, Appl. Phys. Lett. **18**, 576 (1971).
106. I. Itzkan, D. A. Leonard, ibid. **26**, 106 (1975).
107. J. W. Nibbler, J. R. McDonald, A. B. Harvey, Opt. Comm. **18**, 434, 371 (1976).
108. I. Chabay, G. Klauminzer, B. Hudson, Appl. Phys. Lett. **28**, 27 (1976).
109. Н. Н. Бадалян, Г. А. Вартаниан, Н. И. Коротеев, Ю. С. Чилингариан, Кvant. elektron. **3**, 1850 (1976).
110. J. J. Barget, R. F. Begley, Appl. Phys. Lett. **27**, 129 (1975).
111. С. А. Ахмансов, Н. И. Коротеев, Р. Ю. Орлов, И. Л. Шумай, Письма ЖЭТФ **23**, 276 (1976).
112. M. A. Hennessian, L. Kulevskii, R. L. Byer, R. L. Herbst, Opt. Comm. **18**, 225 (1976).
113. M. A. Hennessian, L. Kulevskii, R. L. Byer, J. Chem. Phys. **65**, 5530 (1976).
114. A. Hirth, K. Vollrath, Opt. Comm. **18**, 213 (1976).
115. R. L. Barger, J. B. West, T. C. English, Appl. Phys. Lett. **27**, 31 (1975).
116. Б. С. Летохов, В. П. Чеботаев, Принципы нелинейной лазерной спектроскопии, М., «Наука», 1975.
117. А. И. Пындак, Подобедов, Х. Е. Стерин, в кн. Вынужденное комбинационное рассеяние, Киев, «Знание» УССР, 1975, с. 24.
118. А. П. Сухоруков, И. В. Томов, ЖЭТФ **58**, 1626 (1970).
119. J. F. Ward, G. H. C. New, Phys. Rev. **185**, 57 (1969).
120. G. Bjorklund, IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** (1975).
121. Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай, Кvant. elektron. **1**, 2489 (1974).
122. К. Шенк, Е. Иплен, в кн. Лазеры на красителях, под ред. Ф. П. Шеффера, М., «Мир», 1976, с. 146.
123. Р. П. Бурнейка, М. В. Игнатович, В. И. Кабелка, А. С. Пискарская, А. Ю. Стабинис, Письма ЖЭТФ **16**, 365 (1972).
124. A. Lauberau, D. Greiter, W. Kaiser, Appl. Phys. Lett. **25**, 87 (1974).
125. C. V. Shank, E. Ippen, in: Ultrashort Light Pulses, Ed. S. L. Shapiro, New York-Heidelberg-Berlin, Springer-Verlag, 1977, p. 200.
126. А. С. Пискарская, В. Г. Тункин, доклад на V Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, июнь 1977.
127. W. G. Rado, Appl. Phys. Lett. **11**, 123 (1967).
128. M. M. Audibert, G. Joffrin, J. Duscuing, Chem. Phys. Lett. **19**, 26 (1973).
129. G. M. Gale, C. Delalande, J. Duscuing, Opt. Comm. **18**, 192 (1976).
130. D. von der Linde, A. Lauberau, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. **26**, 954; **27**, 802 (1971).
131. A. Lauberau, D. von der Linde, W. Kaiser, ibid. **28**, 1162 (1972).
132. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Phys. Rev. **26**, 1247 (1971).
133. J. E. Griffith, M. Clerc, P. M. Rentzepis, J. Chem. Phys. **60**, 3824 (1974).
134. W. F. Calaway, G. E. Ewing, Chem. Phys. Lett. **30**, 485 (1975).
135. A. Lauberau, G. Kehl, W. Kaiser, Opt. Comm. **11**, 74 (1974); Chem. Phys. Lett. **27**, 600 (1974).
136. S. R. J. Brueck, R. M. Osgood, Jr., ibid. **39**, 568 (1976).
137. A. Lauberau, G. Wohner, W. Kaiser, Opt. Comm. **17**, 91 (1976); Phys. Rev. **A13**, 2212 (1976).

138. Е. Б. Александров, Опт. и спектр. 17, 957 (1964).
S. H a g o c h e, J. A. P a i s n e r, A. L. S h a w l o w, Phys. Rev. Lett. 30, 948 (1973).
139. T. Y a j i m a, J. Phys. Soc. Japan 19, 2343 (1964).
140. M. M a t s u o k a, N. N a k a t s u k a, J. O k a d a, Phys. Rev. A12, 1062 (1975).
141. T. R. R o y t, C h i H. L. L e e, W. L. F a u s t, Opt. Comm. 18, 108 (1976).
142. R. R. A l f a n o, S. L. S h a p i r o, Phys. Rev. Lett. 29, 1655 (1972).
143. A. L a u b e r a u, L. K i r s h n e r, W. K a i s e r, Opt. Comm. 9, 182 (1973); 14, 75 (1975).
144. Р. В. А м б а р ц у м я н, Ю. А. Г о р о х о в, В. С. Л е т о х о в, Г. Н. М а к а р о в, ЖЭТФ 69, 1956 (1975).
Р. В. А м б а р ц у м я н, В. С. Л е т о х о в, Е. А. Р я б о в, Н. В. Ч е к а л и н, Письма ЖЭТФ 20, 597 (1974).
145. F. M o y a, S. D r u e t, J. P. E. T a r a n, Opt. Comm. 13, 169 (1975).
146. Laser Raman Gas Diagnostics, Ed. M. Lapp and C. M. Penny, New York-London, Plenum Press, 1974.
147. P. R. M o n s o n, L. P a t u m t e v a p i b a l, K. J. K a u f m a n, R. W. R o b i n s o n, Chem. Phys. Lett. 28, 312 (1974).
148. G. B e a d r y, J. M a r t i n e a u, Phys. Lett. A43, 331 (1973).
149. K. A. B r u e c k n e r, S. J o r n a, Rev. Mod. Phys. 46, 325 (1974).
150. N. M. K r o l l, A. R o n, N. R o s t o k e r, Phys. Rev. Lett. 13, 83 (1964).
151. H. K o g e l n i k, C. V. S h a n k, J. Appl. Phys. 43, 2327 (1972).
152. С. А. А х м а н о в, Г. А. Л я х о в, ЖЭТФ 66, 96 (1974).
153. Ю. В а й т к у с, Н. Я р а ш ю н а с, Лит. физ. сб. 14, 345 (1974); Phys. Stat. Sol. a23, K19 (1974).
154. Л. Д. Л а н д а у, Е. М. Л и ф ш и ц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
155. D. W. P o h l, V. I r n i g e r, Opt. Comm. 18, 149 (1976).
156. H. E. J a k s o n, C. T. W a l k e r, Phys. Rev. B3, 1428 (1971).
157. D. W. P h i l l i o n, D. J. K u i z e n g a, A. E. S i e g m a n, Appl. Phys. Lett. 27, 85 (1975).
158. W. L. F a u s t, C. H. H e n r y, Phys. Rev. Lett. 17, 1265 (1966).
159. R. R o m e s t a i n e, S. G e s c h w i n d, G. E. D e v l i n, P. A. W o l f f, ibid. 33, 10 (1974).
160. R. W. T e g h u n e, P. D. M a k e r, C. M. S a v a g e, ibid. 14, 681 (1965).
161. С. А. А х м а н о в, А. И. К о в р и г и н, Б. В. Ж д а н о в, В. И. К у з н е ц о в, С. М. П е р ш и н, А. И. Х о л о д н ы х, Квант. электрон. 4, 1500 (1977).
162. С. А. А х м а н о в, ibid. 3, 1846 (1976).
163. Ю. А. И л ьи н с к ий, В. Д. Т а р а н у х и н, ЖЭТФ 69, 833 (1975).
164. Г. В. А з и з б е к я н, Н. Н. Б а д а л я н, Н. И. К о р о т е е в, К. А. Н е р с и с я н, М. А. Х у р ш у д я н, Ю. С. Ч и л и н г а р я н, Квант. электрон. 4, 1150 (1977).
165. J. L u k a s i k, J. D i s c u i n g, Phys. Rev. Lett. 28, 1155 (1972).
166. В. Ф. К а м а л о в, Н. И. К о р о т е е в, Квант. электрон. 4, 2460 (1977).
167. Н. Г. Б а с о в, А. Н. О р а е в с к ий, А. В. П а н к р а т о в, ibid. 3, 814 (1976).
168. Д. Н. К л Ѣ ш к о, ibid. 2, 265 (1975).
169. М. Б о р н, Х. К у н ь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
170. J. H o p f i e l d, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
171. Ch. F l y t z a n i s, N. B l o e m b e r g e n, in: Progress of Quantum Electronics, Ed. J. H. Sanders, S. Stenholm, v. 4, pt. 3, N.Y., Pergamon Press, 1976, p. 271.
172. E. Y a b l o n o v i t c h, C. F l y t z a n i s, N. B l o e m b e r g e n, Phys. Rev. Lett. 29, 865 (1972).
173. С. М. С а л т и е л, Автореферат канд. диссертации М., МГУ, 1976.
174. В. Л. С т р и ж е в с к ий, Ю. Н. Я ш к и р, Квант. электрон. 2, 995 (1975).
175. В. М. А г р а н о в и ч, В. Л. Г и н з б у р г, ЖЭТФ 61, 1243 (1972).
176. D. J. E v a n s, S. U s h i o d a, J. D. M c M u l l e n, Phys. Rev. Lett. 31, 369 (1973).
J. Y. P r i e u r, S. U s h i o d a, ibid. 34, 1012 (1975).
Y. J. C h e n, E. B u r s t e i n, D. L. M i l l e s, ibid., p. 1516.
177. E. B u r s t e i n, Bull. Am. Phys. Soc. 21, 427 (1976).
178. Н. И. Л и х о л и т, В. Л. С т р и ж е в с к ий, Ю. Н. Я ш к и р, Квант. электрон. 3, 457 (1976).
179. Н. Н. А х м е д и е в, Опт. и спектр. 41, 820 (1976).
180. F. D e M a r t i n i, Y. R. S h e n, Phys. Rev. Lett. 36, 216 (1976).
181. F. D e M a r t i n i, G. G u i l i a n i, P. M a t a l o n i, E. P a l a n g e, Y. R. S h e n, ibid. 37, 440.
182. M. C o l l o c c i, F. D e M a r t i n i, S. K o h n, Y. R. S h e n, Phys. Rev. Lett. 38, 1223 (1977).

183. S. D. Kramer, F. G. Parsons, N. Bloembergen, Phys. Rev. **B9**, 1853 (1974).
184. S. D. Kramer, N. Bloembergen, in: Optical Properties of Highly Transparent Solids, Ed. S. S. Mitra and B. Bendow, N.Y., Plenum Press, 1975, p. 365.
185. M. Cardona, Phys. Rev. **129**, 69 (1963).
186. D. Fröhlich, B. Staginnus, E. Schönhegg, Phys. Rev. Lett. **19**, 1032 (1967),
A. Bivas, C. Marange, J. B. Grun, C. Schwab, Opt. Comm. **6**, 142 (1972).
187. D. C. Haugeisen, H. Mahr, Phys. Rev. Lett. **26**, 838 (1971).
188. D. Boggett, R. Loudon, ibid. **28**, 1051 (1972).
189. Д. Н. Клышко, Б. Ф. Полковников, ЖЭТФ **64**, 297 (1973).
190. Y. Tooyozawa, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
191. I. P. Kamionow, E. H. Turner, Phys. Rev. **B5**, 1564 (1972).
192. T. Yajima, Opt. Comm. **14**, 378 (1975); **18**, 150 (1976).
193. Им Тхек-де, О. П. Подавалова, А. К. Попов, Г. Х. Тартаковский, Письма ЖЭТФ **21**, 427 (1975).
194. С. А. Ахманов, А. Н. Дубовик, С. М. Салтиел, И. В. Томов, В. Г. Тункин, ibid. **20**, 264 (1974).
С. А. Ахманов, Л. Б. Мейснер, С. М. Салтиел, В. Г. Тункин, ibid. **22**, 143 (1975).
195. Ю. Н. Полянов, А. Т. Суходольский, ibid. **25**, 240 (1977).
196. С. А. Ахманов, А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев, ibid., с. 244.
197. A. Owyong, P. S. Peergu, J. Appl. Phys. **48**, 674 (1977).
198. T. Carriga, T. Maguege, B. Malloy, J. Chem. Phys. **66**, 2621, 2762 (1977).
199. B. Hudson, W. Hetherington, S. Cramér, I. Chabay, G. Klaumünzer, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **73**, 3798 (1976).
200. J. Nestor, T. G. Spiro, G. Klaumünzer, ibid., p. 3329.
201. J. Bergman, K. Kneipp, H. Ponath, Phys. Stat. Sol. **80**, K55 (1977).
202. A. Owyong, Post-deadline paper, presented at Conference on Laser Engineering and Applications, Washington, May 1977.
203. Н. И. Коротеев, доклад на V Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, июнь 1977 г.
204. J. P.-E. Tagan, цит. в⁸⁴ сборник, р. 381.
205. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, in: Theory of Light Scattering in Condensed Matter, Eds. J. Birman, B. Bendow and V. M. Agranovitch, N.Y.—L., Plenum Press, 1976, p. 243.
206. А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев, А. В. Резов, М. Л. Сыбева, Вестн. Моск. ун-та, сер. «Физика», вып. 5, 120 (1977).
207. В. И. Фабелинский, Б. Б. Крынецкий, Л. А. Кулевский, В. А. Мишин, А. М. Прохоров, А. Д. Савельев, В. В. Смирнов, Opt. Comm. **20**, 389 (1977).
208. Б. Б. Крынецкий, Л. А. Кулевский, В. А. Мишин, А. М. Прохоров, А. Д. Савельев, В. В. Смирнов, Opt. Comm. **21**, 225 (1977).
209. R. L. Byer, доклад на V Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, июнь 1977 г.
210. A. Siegman, Appl. Phys. Lett. **30**, 21 (1977).
211. R. H. Stolen, J. E. Bjorkholm, A. Ashkin, ibid. **24**, 308 (1974).
212. R. B. Miles, G. Laufer, G. Bjorklund, ibid. **30**, 417 (1977).