

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

535.3

**ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОГЕРЕНТНОЙ АКТИВНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА:
ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ МНОГОМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ*****Н. И. Коротеев*****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	493
2. Интерференционная природа спектров когерентного рассеяния света. Связь со спектроскопией спонтанного комбинационного рассеяния	498
3. Контролируемое формирование спектрального контура оптического резонанса в когерентной активной спектроскопии	501
4. Интерференция оптических резонансов в когерентных активных спектрах	505
5. Разрешение внутренней структуры широких полос рассеяния и поглощения методом голографической спектроскопии. Многомерная спектроскопия	510
6. Заключение	515
Список литературы	518

1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционные виды оптической спектроскопии, базирующиеся на измерении спектров люминесценции, поглощения и рассеяния света и играющие столь заметную роль в современной науке и технике благодаря своим уникальным диагностическим возможностям и высокой информативности, одновременно обладают и кардинальным недостатком, проистекающим из самого способа извлечения с их помощью информации об исследуемом объекте, заключающегося в измерении спектрального распределения *интенсивности* света, поглощенного, переизлученного и (или) рассеянного объектом. Можно сказать, что, как и в оптике до изобретения голографии, в традиционной оптической спектроскопии остается нерешенной «фазовая проблема» — проблема восстановления полной информации об изучаемом объекте по принципиально неполным данным, содержащимся в спектральном распределении интенсивности светового поля после взаимодействия с объектом.

Недостающая фазовая информация, полностью утерянная при записи обычных оптических спектров, как выяснилось в последние годы, может быть извлечена из данных когерентной активной спектроскопии рассеяния и (или) поглощения света. В последней может быть реализован способ полной записи как амплитудных, так и фазовых соотношений между спектральными компонентами когерентно рассеянного светового поля (или, что то же, записи действительных и мнимых составляющих поля одновременно), т. е. реализован метод, который может быть назван голографической спектроскопией.

Как и в обычной голографии, здесь полная запись спектральной информации осуществляется при интерференции когерентных спектральных компонент исследуемого светового поля со специально вводимым (или же изначально присутствующим в излучении, покидающем исследуемый образец)

излучением когерентного фона, играющим роль опорной волны. Другими словами, в когерентной активной спектроскопии может быть реализована схема гетеродинирования сигнала, причем амплитуда и фаза опорной, т. е. «гетеродинной», световой волны могут подбираться оптимальным образом для максимально полной записи и последующего считывания амплитудной и фазовой информации, содержащейся в сигнальной волне.

К числу несомненных достижений этого относительно нового и еще редко применяемого метода когерентной спектроскопии относится принципиальное решение с его помощью проблемы дискриминации близких и слившихся спектральных линий, соответствующих физически различным оптическим резонансам, не поддающихся разрешению на основе критерия Рэлея^{1,2}. В благоприятных ситуациях в когерентной активной спектроскопии

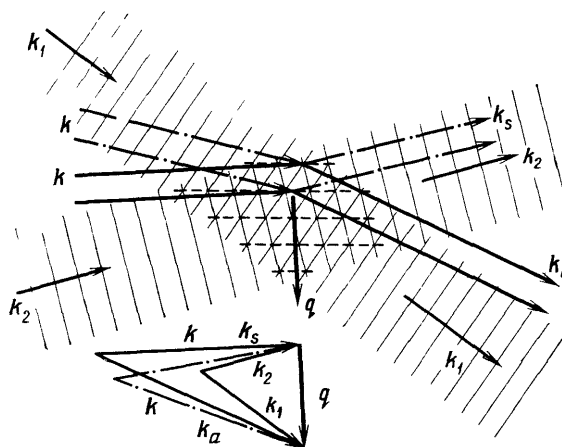


Рис. 1. Принцип когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния с точки зрения оптического наведения бегущей дифракционной решетки.

Отражение пробной волны k происходит под углом, определяемым условием Брэгга (диаграмма внизу поясняет соотношения между волновыми векторами). Из-за эффекта Доплера отраженные волны имеют частоты, сдвинутые относительно частоты ω пробного луча на $\pm \Delta\omega = \pm(\omega_1 - \omega_2)$. Дифракционные решетки, связанные с когерентной волной внутримолекулярных колебаний и с волной когерентных возмущений электронных оболочек молекул, имеют одинаковые частоты ($\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$) и волновые векторы ($q = k_1 - k_2$), поэтому стоксовы (ω_s, k_s) и антистоксовы (ω_a, k_a) компоненты поля дифракции содержат как информативные (связанные с дифракцией на первой из упомянутых решеток), так и опорные (или «гетеродинные», связанные с дифракцией на решетках второго типа) составляющие. Как и в обычной голографии, интерференция информативных и опорных составляющих когерентно рассеянных волн при записи спектров позволяет восстановить полную информацию о свойствах и структуре когерентной волны внутримолекулярных колебаний, т. е. решить «фазовую проблему» колебательной молекулярной спектроскопии. На схеме внизу: k_s — штрих-пунктирная прямая, k_a — сплошная

могут быть разрешены даже оптические резонансы, имеющие одинаковые частоты и формы спектральных линий (но различающиеся, например, шириной и (или) поляризационными характеристиками)³.

Разумеется, для осуществления полной записи актуальной физической информации об исследуемой среде во всех схемах активной спектроскопии принципиальное значение имеет когерентность сигнальной световой волны, покидающей среду, что обеспечивается когерентностью световых волн, испускаемых сфазированными элементарными молекулярными осцилляторами этой среды. В свою очередь сфазированность молекулярных (атомных, ионных и т. п.) осцилляторов обеспечивается вынужденным характером колебаний ядер и (или) оптических электронов в оболочках этих элементарных излучателей, причем амплитуда и фаза отмеченных колебаний задаются амплитудами и фазами когерентных световых волн (накачки и зондирования), специально вводимых в среду при проведении экспериментов по когерентной активной спектроскопии.

На примере спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света принцип когерентной активной спектроскопии может быть пояснен с помощью рис. 1. Общая схема получения сигнала в активной спектроскопии очень

близка к схеме динамической голографии *): два пучка света с плоскими фазовыми фронтами (волновые векторы $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$), пересекаясь в нелинейной среде, «записывают» плоскую голограмму, т. е. образуют плоскую дифракционную решетку (волновой вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$), на которой испытывает дифракцию зондирующий пучок света (волновой вектор \mathbf{k}). Наиболее эффективна дифракция при выполнении условий синхронизма между волновыми векторами дифрагировавших компонент зондирующего пучка $\mathbf{k}_s, \mathbf{k}_a$ и волновыми векторами волн, «записывающих» и «считывающих» динамическую голограмму:

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k} - \mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (1a)$$

$$\mathbf{k}_a = \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k} + (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (1b)$$

Очевидно, эти условия эквивалентны условиям дифракции Брэгга в голографии.

Однако существенным отличием схемы дифракции в активной спектроскопии от обычной голографической схемы является то обстоятельство, что волны с $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, «записывающие» голограмму (в активной спектроскопии их называют волнами накачки), имеют различные частоты, $\omega_1 \neq \omega_2$, так что решетка \mathbf{q} осциллирует с частотой $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ и бежит по среде с фазовой скоростью $\mathbf{v}_\Phi = \mathbf{q}(\omega_1 - \omega_2) / |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 = \mathbf{q}\Delta\omega / |\mathbf{q}|^2$. Соответственно, дифракция зондирующего пучка на такой бегущей решетке приводит к доплеровскому смещению частоты у дифрагировавших компонент (их соответственно называют стоксовыми и антистоксовыми):

$$\omega_s = \omega - \mathbf{q}\mathbf{v}_\Phi = \omega - \Delta\omega = \omega - (\omega_1 - \omega_2), \quad (2a)$$

$$\omega_a = \omega + \mathbf{q}\mathbf{v}_\Phi = \omega + \Delta\omega = \omega + (\omega_1 - \omega_2). \quad (2b)$$

В активной спектроскопии измеряют интенсивность (а также поляризацию и фазу) стоксовых и (или) антистоксовых компонент в функции $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ при сохранении брэгговских условий (1a), (1b). В тех случаях, когда $\Delta\omega$ совпадает с какой-либо собственной частотой внутримолекулярных колебаний (или других внутренних микродвижений исследуемой среды), активных в комбинационном рассеянии Ω_σ : $\Delta\omega \approx \Omega_\sigma$, эффективность дифракции зондирующей волны испытывает резонансное изменение.

Последнее может быть интерпретировано как резонансное возбуждение в среде парой гармонических волн накачки бегущей волны когерентных внутримолекулярных колебаний и последующее рассеяние на этой волне (с изменением частоты в стоксову или антистоксову область — в соответствии с (2a), (2b)) плоской монохроматической зондирующей световой волны с выполнением условий синхронизма (1a), (1b). При этом наличие ненулевой (хотя в общем случае и более низкой, чем в условиях резонанса) интенсивности дифракции зондирующей волны в нерезонансном случае, т. е. при отстройке $\Delta\omega$ далеко в сторону от всех резонансных частот среды Ω_σ , связывается с возбуждением в электронных оболочках молекул среды, вынужденных (и, следовательно, когерентных) нерезонансных колебаний оптических электронов, излучение которых, интерферируя, и порождает нерезонансные компоненты дифракции зондирующего пучка. Очевидно, при выполнении условий резонанса, $\Delta\omega = \Omega_\sigma$, в когерентно рассеянном излучении присутствуют обе составляющие дифракции, которые могут интерферировать между собой. Нерезонансная составляющая дифракции представляет собой тот когерентный фон в активном спектре, на котором располагаются резонанс-

*) На близкое родство между нелинейными оптическими явлениями и голографией указывал еще Н. Бломберген³². В современных исследованиях это обстоятельство используется, в частности, для привлечения хорошо развитых математических методов нелинейной оптики для решения электродинамических задач в голографии; см., например,

ные линии, отвечающие внутримолекулярным колебаниям и другим оптически активным резонансам среды.

В когерентной спектроскопии возможно активное, контролируемое воздействие со стороны экспериментатора на форму и амплитуду регистрируемого оптического резонанса, что используется для наиболее полной и контрастной записи²⁻⁴. Это достигается путем контролируемого изменения

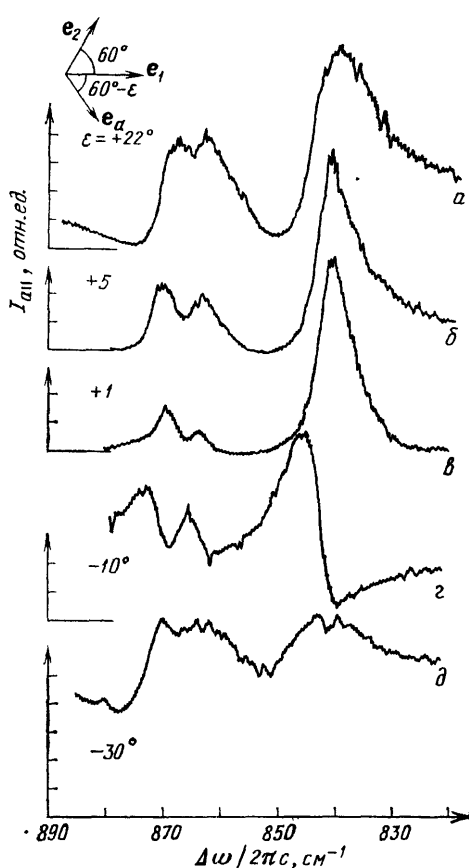


Рис. 2. Поляризационные КАРС-спектры жидкого н-пентана при $T = 240$ К (см. также рис. 9).

Спектры $a - d$ различаются значением угла ϵ (показано около кривых) между нормалью к направлению поляризации нерезонансного фона \mathbf{pNR} и плоскостью пропускания поляризационного анализатора в антистоксовом луче. Вверху показана поляризационная схема взаимодействия

накачки $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. Положение плоскости пропускания анализатора (оно задается единичным вектором \mathbf{e}_a на диаграмме вверху рисунка) различно для спектров рис. 2, $a - d$ и изменяется путем поворота анализатора вокруг оси, проходящей вдоль антистоксова луча; угол ϵ характеризует отклонение \mathbf{e}_a от направления, ортогонального линейной поляризации когерентного фона. (Как показано на диаграмме, орты поляризации $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ волн накачки с частотами ω_1, ω_2 соответственно развернуты друг относительно друга на угол $\varphi = 60^\circ$.) Изменение ϵ приводит к изменению условий интерференции когерентного фона и информативных компонент дифракции, что выражается в кардинальном изменении формы спектральной линии каждого из по меньшей мере трех оптических резонансов исследуемой среды, располо-

условий регистрации спектров, т. е. условий интерференции когерентного фона и информативных компонент изучаемого спектра. Чаще всего для этих целей используется изменение поляризационных условий²⁻⁴, поскольку поляризационные характеристики когерентного фона и информативных компонент дифракции, вообще говоря, различны. При этом важно подчеркнуть, что значительные изменения формы спектральной линии исследуемого резонанса в этом случае не связаны с реальным искажающим воздействием со стороны зондирующего светового поля на исследуемый объект, в отличие, например, от спектроскопии насыщения поглощения⁵.

Как в голографии записанное изображение является объемным и может рассматриваться под разными углами, так в поляризационной активной спектроскопии исследуемые оптические резонансы могут быть зарегистрированы в разных своих проявлениях так, что контур спектральной линии может изменяться контролируемым образом в весьма широких пределах^{6,8-15}.

На рис. 2 приведено семейство панорамных спектров когерентного комбинационного рассеяния в жидкости, полученных с помощью голографической спектроскопии КР. Измеряемой величиной во всех спектрах является интенсивность $I_{\parallel}(\Delta\omega)$ когерентно рассеянной в условиях брэгговской дифракции (1) световой волны с антистоксовой частотой $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, прошедшей сквозь поляризационный анализатор, как функция разности частот

женных в изученном диапазоне,— в данном случае нормальных колебаний различных конформеров молекул н-пентана с частотами $\Omega_0/2\pi \sim 872$, ~ 868 и ~ 845 см⁻¹. Совокупное изучение всех спектров типа рис. 2, а-д и позволяет впервые провести полное измерение колебательного спектра этой жидкости и, в частности, связать дублет 872—868 см⁻¹ с транс-транс-и транс-гош-поворотными изомерами н-пентана (в спектрах спонтанного КР группа линий 872—868 см⁻¹ выглядит как сплошная неразрешенная полоса); см. ^{11,30} и рис. 9 в разделе 4 настоящей статьи.

Отдельные спектры рис. 2, а-д могут быть интерпретированы как различные двумерные сечения многомерного многообразия, представляющего в абстрактном «спектрооптическом пространстве» исследуемые оптические резонансы. Эти же результаты можно трактовать как изменения «точки зрения» экспериментатора на совокупность исследуемых оптических резонансов. В этом проявляется эффект голографической объемности информации в когерентной активной спектроскопии.

Как будет показано ниже, столь сильно различающиеся между собой спектры рис. 2, а-д, так же как и аналогичные совокупности спектров поляризационной АСКР других прозрачных изотропных жидкостей и газов, могут быть представлены как производные ограниченного числа независимых инвариантов — функций частотной отстройки $\Delta\omega$, являющихся реальными и мнимыми составляющими трех независимых компонент тензора четвертого ранга нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{ijkl}^{(3)}(\Delta\omega)^*$. Восстановление спектрального хода этих зависимостей из как угодно большого числа различных экспериментальных спектров типа рис. 2, а-д является способом извлечения максимально полной (в рамках поставленной задачи) информации об исследуемой комбинационно-активной среде. Вторым этапом решения обратной спектральной задачи в такой постановке становится извлечение из полученных на первом этапе данных параметров отдельных резонансов (центральных частот, формфакторов линий, поляризационных и симметричных характеристик и т. п.) наложением друг на друга образовавшихся исследуемые спектральные полосы.

Разумеется, обратная спектральная задача может формулироваться и во многих случаях успешно решаться и без привлечения полной спектроскопической информации об исследуемых оптических резонансах. В частности, в спектроскопии спонтанного КР для *уединенных линий* удастся полностью определить все параметры соответствующих оптических резонансов (включая данные о шпуре и инвариантах симметричных и антисимметричных составляющих тензора комбинационной поляризуемости) на основании только традиционных методов, базирующихся на некогерентном взаимодействии света с веществом. Однако по мере сближения и переналожения в спектре отдельных линий задача спектрального разрешения широких полос в рамках традиционной некогерентной спектроскопии становится все более неоднозначной, а постановка обратной спектральной задачи — некорректной ^{32-38, 54,55}. Именно в этих случаях привлечение дополнительной спектроскопической информации, содержащейся в результатах полных измерений по методике когерентной активной спектроскопии, т. е. в данных голографической многомерной спектроскопии, становится принципиально важным ^{2-4,6,8-15}.

Говоря о решении фазовой проблемы в спектроскопии, мы обращались и будем в дальнейшем обращаться в основном к колебательной молекулярной спектроскопии и еще точнее — к спектроскопии комбинационного рассеяния света в однородных изотропных средах. Однако и другие виды спектроскопии, в частности абсорбционная спектроскопия ИК, УФ и видимого диапазонов, могут быть дополнены когерентными аналогами, позволяющими производить полные измерения. При изучении абсорбционных спектров ИК и

*) В схеме АСКР с вырожденными частотами, т. е. при $\omega = \omega_1$, $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, число независимых компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}(\Delta\omega)$ сокращается до двух.

видимого диапазонов весьма информативными оказываются методы когерентной активной спектроскопии поглощения света^{6,40,45}, которые, как и АСКР, базируются на измерении частотной дисперсии кубической оптической восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$. Но, в отличие от АСКР, здесь в резонанс с исследуемым переходом настраивается не разность частот накачки, а одна из них (обычно ω_2), которая и сканируется по исследуемой полосе поглощения. Здесь также наиболее эффективными оказываются поляризационные модификации когерентных методик. Пример их применения к проблеме разрешения внутренней структуры полосы электронного поглощения раствора соли неодима содержится в разделе 5 настоящего обзора.

Целью настоящей статьи является сжатое, но достаточно последовательное изложение принципов голографической многомерной спектроскопии и их демонстрация на примерах экспериментального разрешения внутренней структуры широких переналожившихся спектральных полос комбинационного рассеяния и однофотонного поглощения в чистых жидкостях и растворах.

Следует подчеркнуть, что хотя сама идея полных измерений в когерентной активной спектроскопии была сформулирована уже несколько лет назад¹⁻⁴ (в наиболее полной форме — в книге⁶), лишь в последние годы было выполнено несколько серий экспериментов⁸⁻¹⁵, с исключительной наглядностью продемонстрировавших уникальные возможности голографической спектроскопии.

2. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ ПРИРОДА СПЕКТРОВ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА. СВЯЗЬ СО СПЕКТРОСКОПИЕЙ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ключевой проблемой голографической спектроскопии является получение когерентного отклика исследуемой среды; она, как уже говорилось во введении, решается в схеме когерентной активной спектроскопии рассеяния и поглощения света⁶.

Вначале, для определенности, ограничимся когерентной активной спектроскопией комбинационного рассеяния (АСКР) света в изотропных однородных непоглощающих средах (прозрачные газы и жидкости). В ней информация о контуре резонансной кривой молекулярных колебаний извлекается из спектральной зависимости амплитудных, фазовых и поляризационных характеристик антистоксовой (ω_a) и стоксовой (ω_s) (см. (2а), (2б)) компонент, получаемых путем сканирования $\Delta\omega$ вблизи Ω : $\omega_a = \omega + (\omega_1 - \omega_2)$, $\omega_s = \omega - (\omega_1 - \omega_2)$.

Для дальнейшего изложения, как уже отмечалось во введении, весьма важным является то обстоятельство, что одновременно с возбуждением бегущей решетки внутримолекулярных колебаний в среде всегда образуется еще и чисто фазовая бегущая решетка показателя преломления, связанная с нелинейностью электронной подсистемы молекул и имеющая ту же частоту $\Delta\omega$ и тот же волновой вектор \mathbf{q} , что первая решетка. В нерезонансном случае все характеристики второй решетки остаются неизменными при сканировании $\Delta\omega$. Дифракция на ней зондирующей волны и дает тот когерентный фон, который играет роль опорной волны в голографической спектроскопии или гетеродинной волны в схеме оптического гетеродинамирования, поскольку стоксовы и антистоксовы компоненты дифракции (их параметры снова задаются (1а), (1б), (2а), (2б)) полностью когерентны по отношению к соответствующим световым волнам, дифрагировавшим на волне внутримолекулярных колебаний. Интерференция когерентного фона и информативных компонент дифракции обеспечивает возможность полной записи спектральной информации об исследуемой оптической моде вещества — в данном случае о действительной и мнимой (или, другими словами, о синфазной и квадратурной) составляющих когерентного отклика молекул среды на бигармоническое возбуждение.

Стоит отметить, что сначала наличие когерентного фона в спектрах АСКР было расценено как сугубо отрицательная черта когерентной спектроскопии, ведущая к появлению относительно высокого пьедестала у исследуемых линий КР и затрудняющая исследование слабых линий и обертонов¹⁶⁻¹⁸. Лишь после наших работ²⁻⁴, в которых были предложены способы контролируемого подавления когерентного фона и активного формирования контура спектральных линий КР, качественная специфика интерференционной природы формы спектральной линии АСКР была переоценена с положительной стороны.

В нелинейной спектроскопии когерентный оптический отклик исследуемой среды — нелинейную поляризацию — феноменологически характеризуют с помощью нелинейных оптических восприимчивостей третьего порядка. Для наиболее распространенного варианта активной спектроскопии с регистрацией антистоксовой компоненты, называемого спектроскопией когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), комплексная амплитуда волны антистоксовой кубической поляризации $\mathbf{P}(\omega_a)$ выражается через комплексные же амплитуды векторов напряженностей электрических полей световых волн $\mathbf{E}(\omega)$, $\mathbf{E}_1(\omega_1)$, $\mathbf{E}_2(\omega_2)$ с частотами ω , ω_1 , ω_2 соответственно следующим образом:

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

здесь и всюду в дальнейшем предполагается суммирование по повторяющимся тензорным индексам от 1 до 3; числовой коэффициент D учитывает возможное частотное вырождение ($D = 6$, если $\omega \neq \omega_1$, и $D = 3$, если $\omega = \omega_1$), а $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$ — спектральная компонента тензора нелинейной оптической восприимчивости 3-го порядка.

Последняя величина в случае применимости адиабатического приближения (Борна — Оппенгеймера) имеет две составляющие, одна из которых связана с резонансным когерентным откликом колебательной подсистемы молекулы (в дальнейшем $\chi_{ijkl}^{(3)R}$), а вторая — с нерезонансным когерентным откликом электронной подсистемы, $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)NR}. \quad (4)$$

Микроскопический расчет величин $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ возможен в рамках квантовой теории возмущений в 3-м порядке по гамильтониану дипольного взаимодействия поля со средой (подробнее см. ^{6,20,21}). Наличие двух составляющих в (4) эквивалентно упомянутому выше возбуждению в исследуемой среде бегущих дифракционных решеток двух типов. Нелинейная поляризация (3) выступает источником поля в уравнениях Максвелла и порождает в условиях синхронизма (1а) плоскую монохроматическую световую волну на антистоксовой частоте^{6,16,17}:

$$E_i(\omega_a) \propto P_i(\omega_a). \quad (5)$$

Измеряемая в эксперименте интенсивность антистоксовой волны имеет вид

$$I_a \propto E_i(\omega_a) E_i^*(\omega_a) \propto |\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, \omega_2) e_{ai}^* e_j e_k e_l^*|^2 I_1 I_2, \quad (6)$$

где введены единичные орты поляризации и интенсивности волн накачки с частотами ω_1 , ω_2 (\mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 и I_1 , I_2), зондирующей волны с частотой ω (\mathbf{e} , I) и регистрируемой антистоксовой волны (\mathbf{e}_a , I_a) соответственно.

Выражение (6) с учетом (4) представляет основное соотношение, используемое в голографической спектроскопии. Придадим ему более компактный вид, воспользовавшись свойствами макроскопической симметрии интересующих нас сред — изотропных нехиральных однородных жидкостей и газов,

принадлежащих к предельному классу $\infty \infty m^{6,22,23}$. В них из 81 компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ отличны от нуля только 21, из которых только 3 независимы:

$$\chi_{iijj}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}, \quad \chi_{ijji}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)}, \quad \chi_{ijji}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}, \quad \chi_{iiii}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} \quad (i, j = 1, 2, 3, \text{ но } i \neq j), \quad (7)$$

причем выполняется условие изотропии

$$\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}. \quad (8)$$

Вводя скалярное произведение комплексных ортов $\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta$ согласно правилу

$$(\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) = e_{\alpha i} e_{\beta i},$$

с помощью (7), (8) соотношению (6) можно придать следующий инвариантный вид:

$$I_a(\omega_a) \sim |\chi_{1122}^{(3)} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}) (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1212}^{(3)} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_1) (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1221}^{(3)} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_2^*) (\mathbf{e} \mathbf{e}_1)|^2 I I_1 I_2. \quad (9)$$

Последовательность частотных аргументов у восприимчивостей, входящих в (8), (9), одна и та же: $\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2$.

Хотя для обеих составляющих — резонансной комбинационной, $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, и нерезонансной электронной, $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ — тензора кубической нелинейной восприимчивости, по отдельности выполняется условие изотропии (8), соотношения между ненулевыми линейно независимыми компонентами $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$, вообще говоря, различны. В полосе прозрачности для частот $\omega, \omega_{1,2,a}$ и вдали от двухфотонных резонансов на частотах $\omega + \omega_1, \omega_a + \omega_2, \omega - \omega_2$ компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ вещественны и для них выполняются так называемые соотношения Клеймана^{1,6,21,24}

$$\chi_{1111}^{(3)NR} = 3\chi_{1212}^{(3)NR} = 3\chi_{1122}^{(3)NR} = 3\chi_{1221}^{(3)NR}. \quad (10)$$

Соотношения же между компонентами $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ (которые, вообще говоря, комплексны) определяются свойствами симметрии возбуждаемых нормальных колебаний.

В тех же условиях, когда выполняется (10), компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$ оказываются функциями единственного частотного аргумента — разности частот $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 = \omega_a - \omega$, и справедлива нелинейная флуктуационно-диссипационная теорема (ФДТ), согласно которой сечения стока спонтанного комбинационного рассеяния в различных поляризационных конфигурациях оказываются пропорциональными мнимым частям соответствующих компонент $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ ^{6,25,60}:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d(\Delta\omega)} \right)_{\parallel} \propto \frac{\text{Im } \chi_{1111}^{(3)R}(\Delta\omega)}{\exp(-\hbar\Delta\omega/kT) - 1}, \quad (11a)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d(\Delta\omega)} \right)_{\perp} \propto \frac{\text{Im } (\chi_{1212}^{(3)R}(\Delta\omega))}{\exp(-\hbar\Delta\omega/kT) - 1}, \quad (11б)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d(\Delta\omega)} \right)_{\otimes} \propto \frac{\text{Im } (\chi_{1212}^{(3)R}(\Delta\omega) + \chi_{1221}^{(3)R}(\Delta\omega))}{\exp(-\hbar\Delta\omega/kT) - 1}; \quad (11в)$$

здесь $d^2\sigma/d\omega d(\Delta\omega)$ — дифференциальное сечение КР в геометрии «вперед» в расчете на единичный телесный угол и единичный спектральный интервал, а знаки $\parallel, \perp, \otimes$ при символах сечений означают поляризационную конфигурацию: \parallel — орты возбуждающего и спонтанно рассеянного излучений линейны и параллельны друг другу; \perp — они же линейны и ортогональны; \otimes — возбуждающее и рассеянное излучения поляризованы циркулярно во взаимно противоположных направлениях.

Итак, в стандартной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния, оперирующей со спектральным распределением интенсивности рассеянного на флуктуационных внутримолекулярных движениях света, поддаются измерению только мнимые составляющие соответствующих спектральных компонент функций отклика среды — резонансных (комбинационных) кубических восприимчивостей $\chi_{ijkl}^{(3)R}$. В АСКР и, в частности, в спектроскопии КАРС, благодаря когерентности процесса рассеяния и наличию ненулевых фоновых вещественных нелинейностей $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$, отвечающих нерезонансному отклику электронной подсистемы молекулы, измеряемые спектральные зависимости интенсивности когерентно рассеянного сигнала содержат данные о дисперсии как мнимых, так и действительных составляющих $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, а также и об их относительных знаках.

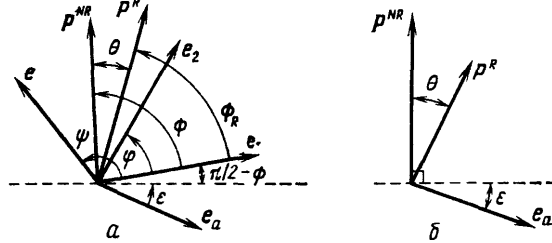
Извлечение из экспериментально измеряемых дисперсионных кривых $I_a(\Delta\omega)$ искомой *полной* информации о среде, т. е. восстановление всех трех комплексных функций частотной отстройки $\chi_{1122}^{(3)R}(\Delta\omega)$, $\chi_{1212}^{(3)R}(\Delta\omega)$ и $\chi_{1221}^{(3)R}(\Delta\omega)$, возможно при варьировании условий интерференции в регистрируемом сигнале резонансного и нерезонансного вкладов за счет изменения поляризаций взаимодействующих световых волн и поляризационных условий записи когерентных спектров.

3. КОНТРОЛИРУЕМОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО КОНТУРА ОПТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА В КОГЕРЕНТНОЙ АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Активное формирование контура спектральной линии возможно в амплитудно-поляризационной (АП) АСКР и в чисто поляризационной АСКР (называемой еще когерентной эллипсометрией КР — КЭКР^{1,2,6,26,27}). При

Рис. 3. Взаимная ориентация: векторов, задающих линейную поляризацию волн накачки КАРС ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$), пробной волны (\mathbf{e}) и антистоксовой сигнальной волны (\mathbf{e}_a) (все световые волны считаются плоскими и распространяющимися вдоль направления, перпендикулярного плоскости чертежа) (а), векторов \mathbf{p}^{NR} и \mathbf{p}^R , определенных уравнениями (12), (17) и вектора \mathbf{e}_a .

Угол ϵ отсчитывается от направления, ортогонального \mathbf{p}^{NR} , угол θ — от направления \mathbf{p}^{NR} .



этом используется различие поляризационных характеристик когерентного фона и информативных компонент рассеяния, что выражается в различии соотношений между ненулевыми компонентами восприимчивостей $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)R}$.

В соответствии со сказанным и используя (9), нетрудно понять, что, изменяя поляризационные условия регистрации (т. е. изменяя единичный орт поляризации регистрируемой антистоксовой волны \mathbf{e}_a , например, помещая перед фотодетектором поляризационный анализатор с изменяемой ориентацией), можно варьировать амплитуду и фазу когерентного фона относительно информативных компонент спектра и тем самым формировать контур спектральной линии резонанса.

Для извлечения полной информации об исследуемом резонансе, т. е. о дисперсионных кривых действительных и мнимых составляющих всех трех независимых компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$, нужно провести серию из нескольких измерений спектров $I_a(\Delta\omega)$ при различных взаимных ориентациях ортов поляризации \mathbf{e}_a и \mathbf{e} , \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 .

На рис. 3 приведена поляризационная диаграмма взаимных ориентаций этих ортов для случая произвольных линейных поляризаций всех (коллинеарных) волн с частотами ω , $\omega_{1,2,a}$.

Вектор нерезонансной электронной поляризации

$$\mathbf{P}^{\text{NR}} = \chi_{1122}^{(3)\text{NR}} \mathbf{e} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1212}^{(3)\text{NR}} \mathbf{e}_1 (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1221}^{(3)\text{NR}} \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1) \quad (12)$$

образует угол Φ с вектором \mathbf{e}_1 :

$$\Phi = \arctg \frac{\chi_{1122}^{(3)\text{NR}} \cos \varphi \sin \psi + \chi_{1221}^{(3)\text{NR}} \sin \varphi \cos \psi}{\chi_{1111}^{(3)\text{NR}} \cos \varphi \cos \psi + \chi_{1212}^{(3)\text{NR}} \sin \varphi \sin \psi}. \quad (13)$$

Можно ввести в рассмотрение уединенный комбинационный резонанс, характеризуемый общим для всех трех независимых компонент восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)\text{R}}$ комплексным формфактором спектральной линии $f(\Delta\omega)$:

$$\chi_{ijkl}^{(3)\text{R}}(\Delta\omega) = \bar{\chi}_{ijkl}^{(3)\text{R}} f(\Delta\omega), \quad (14)$$

где $\bar{\chi}_{ijkl}^{(3)\text{R}}$ — вещественная величина, имеющая смысл пикового значения (в центре линии, при $\Delta\omega = \Omega$) соответствующей компоненты тензора резонансной комбинационной восприимчивости, $|f(\Delta\omega = \Omega)| = 1$.

Для резонанса лоренцевой формы

$$f(\Delta\omega) = \frac{1}{-i - \Delta}, \quad (15)$$

где $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/\Gamma$, Γ — полуширина резонансной кривой на уровне 0,5 от максимума.

Напомним, что отношение

$$\rho = \frac{\bar{\chi}_{1212}^{(3)\text{R}}}{\bar{\chi}_{1111}^{(3)\text{R}}} \quad (16)$$

совпадает с определяемой в спектроскопии спонтанного КР степенью деполаризации уединенной линии КР^{1,6}.

Такой уединенный резонанс, как видно из рис. 3, может быть изображен вектором

$$\mathbf{P}^{\text{R}} = \bar{\chi}_{1122}^{(3)\text{R}} \mathbf{e} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \bar{\chi}_{1212}^{(3)\text{R}} \mathbf{e}_1 (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \bar{\chi}_{1221}^{(3)\text{R}} \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1), \quad (17)$$

образующим угол

$$\Phi_{\text{R}} = \arctg \frac{\rho' \cos \varphi \sin \psi + \bar{\rho} \sin \varphi \cos \psi}{\cos \varphi \cos \psi + \rho \sin \varphi \sin \psi} \quad (18)$$

с вектором \mathbf{e}_1 . В этой формуле введены параметры

$$\rho' = \frac{\bar{\chi}_{1122}^{(3)\text{R}}}{\bar{\chi}_{1111}^{(3)\text{R}}}, \quad \bar{\rho} = \frac{\chi_{1221}^{(3)\text{R}}}{\bar{\chi}_{1111}^{(3)\text{R}}} \quad (19)$$

(параметр $\bar{\rho}'$ совпадает со степенью деполаризации ρ , если соответствующий тензор КР симметричен⁶).

Таким образом, резонансная комбинационная, \mathbf{P}^{R} , и нерезонансная электронная, \mathbf{P}^{NR} , составляющие нелинейного источника на антистоксовой частоте $\mathbf{P}(\omega_a)$, вообще говоря, неколлинеарны (см. рис. 3, б), соответствующий угол θ между ними есть

$$\theta = \Phi - \Phi_{\text{R}}. \quad (20)$$

Очевидно, приведенные выше формулы, полученные для общего случая КАРС с невырожденными частотами ($\omega \neq \omega_1 \neq \omega_2$), остаются справедливыми и в наиболее распространенной вырожденной схеме КАРС ($\omega = \omega_1$,

$\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$), если в них положить $\mathbf{e} = \mathbf{e}_1$, $\psi = 0$ и учесть дополнительную симметрию $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ по двум средним индексам.

Выбором специальной ориентации поляризационных условий регистрации (т. е. вектора \mathbf{e}_a) можно добиться полного подавления когерентного фона:

$$(\mathbf{e}_a, \mathbf{P}^{\text{NR}}) = 0. \quad (21)$$

Интенсивность сигнала КАРС в этом случае будет зависеть только от двух (из трех) независимых комбинаций компонент $\chi_{ijkl}^{(3)\text{R}}$:

$$I_{a, \text{R}} \propto |(\mathbf{P}^{\text{R}}, \mathbf{e}_a)|^2 \propto |(\chi_{1122}^{(3)\text{R}} - b_1 \chi_{1221}^{(3)\text{R}}) + (\chi_{1212}^{(3)\text{R}} - b_2 \chi_{1221}^{(3)\text{R}})|^2 I I_1 I_2, \quad (22)$$

где

$$b_1 = \frac{\chi_{1122}^{(3)\text{NR}}}{\chi_{1221}^{(3)\text{NR}}}, \quad b_2 = \frac{\chi_{1212}^{(3)\text{NR}}}{\chi_{1221}^{(3)\text{NR}}}$$

(при выполнении условий Клейнмана (10) $b_1 = b_2 = 1$).

Если поляризационный анализатор в канале регистрации отвернуть в сторону от направления, задаваемого (21) (т. е. положить $\varepsilon \neq 0$), то в прошедшем сквозь анализатор сигнале будет присутствовать и нерезонансная составляющая. Форма дисперсионной кривой является результатом интерференции проекций нелинейных источников \mathbf{P}^{NR} и \mathbf{P}^{R} на направление пропускания анализатора:

$$\frac{I_{a \parallel}(\Delta\omega)}{I I_1 I_2} \propto |\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2 = ||\mathbf{P}^{\text{NR}}| \sin \varepsilon + f(\Delta\omega) | \mathbf{P}^{\text{R}}| \sin(\varepsilon - \theta)|^2; \quad (23)$$

здесь введен комплексный коэффициент нелинейной связи

$$\chi^{(3)}(\Delta\omega) \equiv \chi_{ijkl}^{(3)}(\Delta\omega) e_{1i} e_{1j} e_{1k} e_{2l}^* = \chi^{(3)'} + i\chi^{(3)''}. \quad (24)$$

Характер интерференции определяется относительной фазой входящих в (23) членов, которая в свою очередь зависит от углов ε и $\varepsilon - \theta$. Таким образом, в КАРС реализуется схема оптического гетеродинамирования. Для резонанса лоренцевой формы получаем из (23)

$$\frac{I_{a \parallel}(\Delta\omega)}{I I_1 I_2} \propto |\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2 \propto \sin^2 \varepsilon - 2 \sin \varepsilon \sin(\varepsilon - \theta) \frac{\alpha \Delta}{1 + \Delta^2} + \frac{[\alpha \sin(\varepsilon - \theta)]^2}{1 + \Delta^2}, \quad (25)$$

где введена относительная «сила» комбинационного резонанса

$$\alpha = \frac{|\mathbf{P}^{\text{R}}|}{|\mathbf{P}^{\text{NR}}|}. \quad (26)$$

Как видно из (25), выбирая ε либо из интервала от 0 до θ , либо вне его, можно существенно изменить форму регистрируемого резонанса, так как интерференционные минимумы в зависимости $I_{a \parallel}(\Delta\omega) \sim |\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2$ в этих двух случаях располагаются по разные стороны от максимума. Говорят, что имеет место переброс провала (эффект, впервые обнаруженный в ²).

Интерференционные эффекты в амплитудно-поляризационном КАРС принято качественно анализировать при помощи геометрического представления коэффициента нелинейной связи $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ на комплексной плоскости ^{2,6} (рис. 4).

Окружность 1 на рис. 4 — геометрическое место комплексных векторов $\chi^{(3)}$ при выставлении поляризационного анализатора в антистоксовом луче на максимальное пропускание «когерентного фона», т. е. при $\varepsilon = \pi/2$. Показаны векторы $|\chi^{(3)}|_{\text{max}}$, $|\chi^{(3)}|_{\text{min}}$ с максимальной и минимальной длиной, соответствующие максимуму и минимуму интенсивности в спектре КАРС. Кривая 2 — зависимость $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ при полном подавлении когерентного фона: $\varepsilon = 0$. Пьедестал в активном спектре отсутствует. Кривая 3 —

зависимость $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ при положении анализатора, близком к полному подавлению резонансного вклада в сигнал КАРС: $\varepsilon \approx \theta$ (считаем, что, как и на рис. 1, $\theta < 0$). При этом провал в зависимости $I_{\text{all}}(\Delta\omega)$ располагается по другую сторону от максимума, нежели в случаях 1 и 4 (очевидно, при точном равенстве $\varepsilon = 0$ $I_{\text{all}}(\Delta\omega) = \text{const}$). Наконец, кривая 4 — зависимость $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ при максимальном пропуске резонансной компоненты сигнала КАРС: $\varepsilon = \theta - (\pi/2)$.

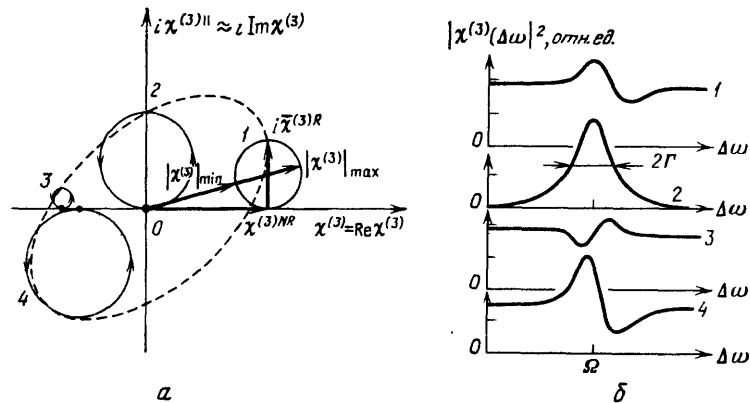


Рис. 4. *a* — Геометрическое представление коэффициента нелинейной связи (24) для уединенного резонанса лоренцевой формы $\chi^{(3)} = \chi^{(3)'} + i\chi^{(3)''}$ на комплексной плоскости для различных ориентаций поляризационной призмы, используемой для формирования контура регистрируемого оптического резонанса (окружности, помеченные цифрами 1—4); для кривой 1 показаны отдельно действительный нерезонансный $\chi^{(3)NR}$ и чисто мнимый в центре линии резонансный $i\chi^{(3)R}$ вклады в суммарный коэффициент нелинейной связи $\chi^{(3)}$, а также комплексные векторы $\chi^{(3)}$, имеющие максимальное, $|\chi^{(3)}|_{\text{max}}$, минимальное, $|\chi^{(3)}|_{\text{min}}$, значения квадрата модуля; при $\Delta\omega \rightarrow \infty$ $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ принимает чисто вещественные значения, равные $\chi^{(3)NR}$ ($i\chi^{(3)''} = i\text{Im}\chi^{(3)}$; по оси абсцисс: $\chi^{(3)'} = \text{Re}\chi^{(3)}$). *б* — Частотные дисперсионные зависимости $|\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2 \sim I_a(\Delta\omega)$, соответствующие окружностям 1—4 на рис. *a*

Контролируемому формированию поддаются и контуры дисперсионных зависимостей параметров эллипса поляризации когерентного антистоксова сигнала при проходе $\Delta\omega$ через резонанс в схеме когерентной эллипсометрии КР^{4,6}.

Наиболее простой и одновременно наиболее близкий к изложенному выше способ активного формирования контура измеряемой спектральной линии в когерентной эллипсометрии КР (КЭКР) основан на предложенном Оударом и др.²⁷ методе измерения параметров эллиптичности антистоксова сигнала. В нем эллиптичность измеряется путем пространственного разделения (с помощью поляризационной призмы) эллиптически поляризованного пучка на два линейно поляризованных пучка с ортогональными направлениями поляризации и последующего измерения отношения их интенсивностей как функции частотной отстройки $\Delta\omega$: $I_{\text{all}}(\Delta\omega)/I_{\perp}(\Delta\omega)$. Поворот поляризационной призмы вокруг оси пучка (его снова можно характеризовать ранее введенным углом ε) изменяет $I_{\text{all}}(\Delta\omega)$ и $I_{\perp}(\Delta\omega)$ и тем самым влияет на их отношение.

Этот метод отличается своей практичностью и удобством, поскольку фактически представляет собой схему нормировки интенсивности антистоксова сигнала, прошедшего сквозь поляризационную призму, на интенсивность ортогонально поляризованной составляющей того же луча, отраженной этой призмой. Таким образом, в описанной схеме нормировки всегда имеется внутренний репер, что позволяет практически полностью устранить мешающее влияние амплитудных флуктуаций волн накачки и пробной волны на точность измерения спектрального контура резонанса среды.

Измеряемое в этом методе КЭКР отношение интенсивностей ортогонально поляризованных компонент антистоксова сигнала выражается через введенные выше параметры уединенного резонанса и угол ε :

$$\frac{I_{a\parallel}(\Delta\omega)}{I_{a\perp}(\Delta\omega)} = \left| \frac{\sin \varepsilon + f(\Delta) \alpha \sin(\varepsilon - \theta)}{\cos \varepsilon + f(\Delta) \alpha \cos(\varepsilon - \theta)} \right|^2. \quad (27)$$

Зависимость измеряемого отношения от частоты в КЭКР оказывается более сложной, чем в амплитудно-поляризационной КАРС, поскольку резонансное поведение демонстрирует, вообще говоря, и числитель, и знаменатель. Однако и здесь контур измеряемого резонанса поддается активному формированию путем изменения угла ε .

В случае уединенного резонанса лоренцевой формы (15) наиболее простой контур измеряемой зависимости получается снова при $\varepsilon = 0$, т. е. при полном подавлении в антистоксовом излучении, прошедшем сквозь поляризационную призму, когерентного фона:

$$\frac{I_{a\parallel}(\Delta\omega)}{I_{a\perp}(\Delta\omega)} = \frac{(\alpha \sin \theta)^2}{1 + (\Delta - \alpha \cos \theta)^2}. \quad (28)$$

Видно, что спектр отношения $I_{a\parallel}/I_{a\perp}$ снова имеет лоренцев вид с шириной 2Γ и с максимумом, смещенным от положения точного резонанса ($\Delta\omega = \Omega$) на величину $\alpha\Gamma \cos \theta$ (в шкале волновых чисел). При повороте призмы на ненулевой угол ε форма спектральной линии сигнала усложняется: она в явном виде приобретает отпечаток интерференции резонансного и нерезонансного вкладов.

4. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ РЕЗОНАНСОВ В КОГЕРЕНТНЫХ АКТИВНЫХ СПЕКТРАХ

Если в исследуемой среде имеется не один, а N различных резонансов с центральными частотами $\Omega_1, \Omega_2, \dots$ и формфакторами линии $f_1(\Delta_1), f_2(\Delta_2), \dots$, то тензор кубической оптической восприимчивости такой среды будет содержать соответствующее число резонансных составляющих:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{ijkl}^{(3)NR} + \sum_{\sigma=1}^N f_{\sigma}(\Delta_{\sigma}) \bar{\chi}_{ijkl}^{(3)R\sigma}; \quad (29)$$

здесь $\Delta_{\sigma} = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{\sigma})/\Gamma_{\sigma} = (\Delta\omega - \Omega_{\sigma})/\Gamma_{\sigma}$, Γ_{σ} — полуширина резонанса с частотой Ω_{σ} .

При введении в антистоксов луч поляризационной призмы интенсивность сигнала КАРС, прошедшего сквозь нее, по аналогии с (23) запишется следующим образом:

$$\frac{I_{a\parallel}(\Delta\omega)}{I_{a\perp}(\Delta\omega)} \sim |\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2 = \left| \mathbf{P}^{NR} \sin \varepsilon + \sum_{\sigma=1}^N f_{\sigma}(\Delta_{\sigma}) |\mathbf{P}^{R\sigma}| \sin(\varepsilon - \theta_{\sigma}) \right|^2, \quad (30)$$

где $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ определен в (24),

$$\mathbf{P}^{R\sigma} = \bar{\chi}_{1122}^{(3)R\sigma} \mathbf{e}(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \bar{\chi}_{1212}^{(3)R\sigma} \mathbf{e}_1(\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \bar{\chi}_{1221}^{(3)R\sigma} \mathbf{e}_2^*(\mathbf{e} \mathbf{e}_1), \quad (31)$$

ε — как и ранее, угол между нормалью к вектору \mathbf{P}^{NR} и плоскостью колебаний, пропускаемых поляризационной призмой, а θ_{σ} — угол между \mathbf{P}^{NR} и $\mathbf{P}^{R\sigma}$. Аналогично (27) можем записать в этом случае для формы спектральной линии сигнала КЭКР

$$\frac{I_{a\parallel}(\Delta\omega)}{I_{a\perp}(\Delta\omega)} = \left| \frac{\sin \varepsilon + \sum_{\sigma=1}^N f_{\sigma}(\Delta_{\sigma}) \alpha_{\sigma} \sin(\varepsilon - \theta_{\sigma})}{\cos \varepsilon + \sum_{\sigma=1}^N f_{\sigma}(\Delta_{\sigma}) \alpha_{\sigma} \cos(\varepsilon - \theta_{\sigma})} \right|^2, \quad (32)$$

где

$$\alpha_\sigma = \frac{|\mathbf{P}^{\text{R}\sigma}|}{|\mathbf{P}^{\text{NR}}|}.$$

Таким образом, в соответствии со сказанным в разделах 2, 3 форма спектральной линии поляризационных вариантов АСКР представляет собой результат интерференции вкладов различных резонансов между собой и с когерентным фоном (а не простого наложения спектральных линий, как это имеет место в традиционных некогерентных видах спектроскопии). Поэтому подбором поляризационных условий наблюдения можно менять характер интерференции резонансных (т. е. информативных) и нерезонансного (фонов) вкладов в регистрируемый сигнал, добиваясь получения наиболее полной информации об исследуемых резонансах и, в частности, наиболее контрастного спектрального разрешения близких линий, сливающихся в сплошную полосу при обычном способе снятия спектров.

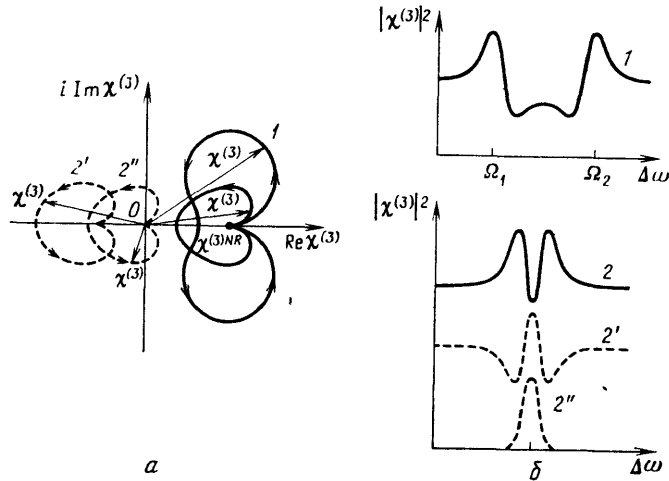


Рис. 5. *а* — Диаграммы на комплексной плоскости $\chi^{(3)}(\Delta\omega) = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}$, поясняющие принцип разрешения дублета наложившихся линий в амплитудно-поляризационном КАРС; *1* — зависимость $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ для двух удаленных ($|\Omega_1 - \Omega_2| > 2\Gamma$) интерферирующих резонансов лоренцевой формы, имеющих противоположные знаки пикового значения вклада $\bar{\chi}^{(3)\text{R}}$ в $\chi^{(3)}$; *2*, (замкнутая кривая справа на рис. *а*), *2'*, *2''* — то же для близких резонансов, неразрешимых по критерию Рэлея ($|\Omega_1 - \Omega_2| < \Gamma$, Γ — полуширина каждого из интерферирующих резонансов) для различных значений нерезонансного вклада $\chi^{(3)\text{NR}}$ в $\chi^{(3)}$. *б* — Дисперсионные кривые $|\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2 \propto I_a(\Delta\omega)$, соответствующие кривым *1*, *2* на рис. *а*.

Обратимся к простейшему случаю наложения двух близких, но физически различных уединенных резонансов, т. е. резонансов, имеющих близкие (или даже совпадающие) центральные частоты Ω_1 , Ω_2 , но отличающихся набором компонент тензоров $\bar{\chi}_{ijkl}^{\text{R}\sigma(3)}$ и (или) формфакторов линий $f_\sigma(\Delta\sigma)$.

Из сказанного выше нетрудно видеть, что наиболее контрастного разрешения этих сблизившихся линий в спектрах поляризационной АСКР следует ожидать в тех случаях, когда когерентный фон имеет такие фазу и амплитуду, что относительные фазы интерферирующих резонансов противоположны, а их амплитуды близки друг к другу.

На рис. 5 приведена диаграмма, поясняющая принцип разрешения дублета наложившихся линий в АП-варианте КАРС. Кривая *1* — геометрическое место $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ для пары близких линий лоренцевой формы с одинаковой шириной 2Γ , еще разрешимых по критерию Рэлея ($|\Omega_1 - \Omega_2| > 2\Gamma$), но характеризующихся отличающимися на π фазами своих вкладов в $\chi^{(3)}$. Кривые *2*, *2'*, *2''* — аналогичные траектории, описываемые концами

$\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ при сканировании $\Delta\omega$, в случае сблизившихся резонансов ($|\Omega_1 - \Omega_2| < \Gamma$) для разных величин и относительных знаков $\chi^{(3)NR}$. При дальнейшем сближении линий ($|\Omega_1 - \Omega_2| \rightarrow 0$) кривая 2 сжимается, сохраняя свою форму, поэтому спектры $|\chi^{(3)}(\Delta\omega)|^2$ качественно не изменяются. Таким образом, в рассматриваемом случае две сколь угодно близкие линии, интерферируя, всегда будут разрешаться в спектрах амплитудно-поляризационного КАРС.

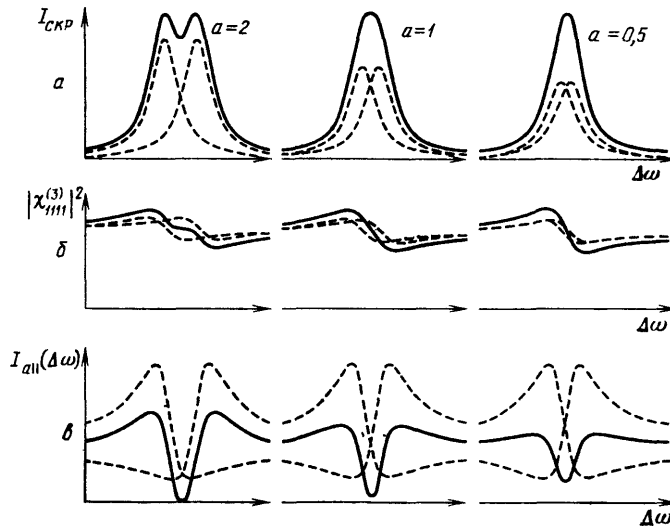


Рис. 6. Картина наложения пары линий одинаковой интенсивности, формы (лоренцевой) и ширины (2Γ): в спектрах спонтанного КР (СКР) (а), в обычной схеме амплитудного КАРС с регистрацией дисперсии $|\chi_{1111}^{(3)}(\Delta\omega)|^2$ (б), в амплитудно-поляризационном КАРС (в). Параметр кривых — относительное расстояние между центрами линий $a = |\Omega_1 - \Omega_2|/\Gamma$. Сплошные линии — результирующие кривые; штриховые — индивидуальные вклады каждой из линий ($\rho = 0,14^\circ$, $\rho_1 = 0,33$, $\rho_2 = 0,35$, $\chi_{1111}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)NR} = 0,1$)

Для иллюстрации на рис. 6 приведены расчетные картины наложения двух уединенных линий КР лоренцевой формы с одинаковой шириной, одинаковыми пиковыми значениями компонент $\chi_{1111}^{(3)R\sigma}$ (т. е. одинаковыми сечениями спонтанного КР), но со слегка различными поляризационными характеристиками $\rho_\sigma = \chi_{1212}^{(3)R\sigma}/\chi_{1111}^{(3)R\sigma}$ (т. е. степенями деполяризации в спектрах спонтанного КР): $\rho_1 = 0,33$, $\rho_2 = 0,35$ — в спектрах спонтанного КР (а) в обычном (амплитудном) варианте КАРС без специального выбора условий регистрации (б) и в амплитудно-поляризационном КАРС со специально подобранными фазой и амплитудой когерентного фона (в)²⁹. Как видно из рис. 6, в АП КАРС спектральный дублет отчетливо разрешим даже в тех случаях, когда центры линий сблизились на расстояние, вдвое меньшее, чем полуширина каждой из компонент, т. е. вчетверо ближе, чем минимальное расстояние, при котором эти линии могут быть разрешены по критерию Рэлея в традиционных видах спектроскопии, не использующих принципы спектральной голографии.

В настоящее время эта особенность АП КАРС (равно как и когерентной эллипсометрии КР — см. ниже), впервые отмеченная в работах² и экспериментально реализованная в³⁻⁴, широко используется в спектроскопии для разрешения близких и слившихся линий⁸⁻¹⁵.

На рис. 7 показано, как с помощью АП КАРС удалось разрешить пару линий лоренцевой формы, полностью вырожденных по частоте ($\Omega_1 = \Omega_2$), но имеющих различную ширину ($\Gamma_1/2\pi c = 1,4 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_2/2\pi c = 2,5 \text{ см}^{-1}$) и степени деполяризации ($\rho_1 = 0$, $\rho_2 = 0,75$). (В эксперименте¹⁴ фактически изучалась полностью симметричная линия КР с частотой $\Omega/2\pi c = 1000 \text{ см}^{-1}$

чистого стирена, имеющая как изотропную ($\rho_1 = 0$), так и анизотропную ($\rho_2 = 0,75$) компоненты, наложенные друг на друга.)

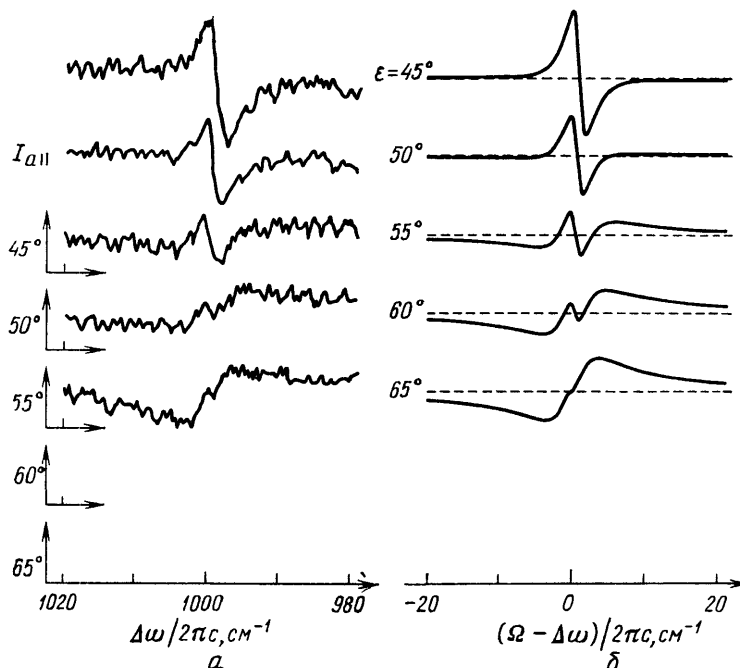


Рис. 7. *a* — Спектры амплитудно-поляризационного КАРС линии $\Omega/2\pi c = 1000 \text{ см}^{-1}$ чистого жидкого стирена $I_{||}(\Delta\omega)$, демонстрирующие наличие у нее вырожденной дублетной структуры¹⁴; как видно, ни при какой ориентации поляризационного анализатора (задаваемой углом ϵ) не удастся получить недиспергирующий сигнал $I_{||}(\Delta\omega) = \text{const}$, характерный для полностью «подавленной» уединенной линии; в эксперименте¹⁴ угол φ между ортами поляризации накачки $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ был выбран близким к 90° ($\varphi = 85^\circ$), чтобы уравнивать относительные «силы» $\alpha_{1,2}$ двух составляющих (поляризованной, $\rho = 0$, и деполаризованной, $\rho = 0,75$) исследуемой линии. *б* — Расчетные зависимости $I_{||}(\Delta\omega)$, соответствующие экспериментальным кривым

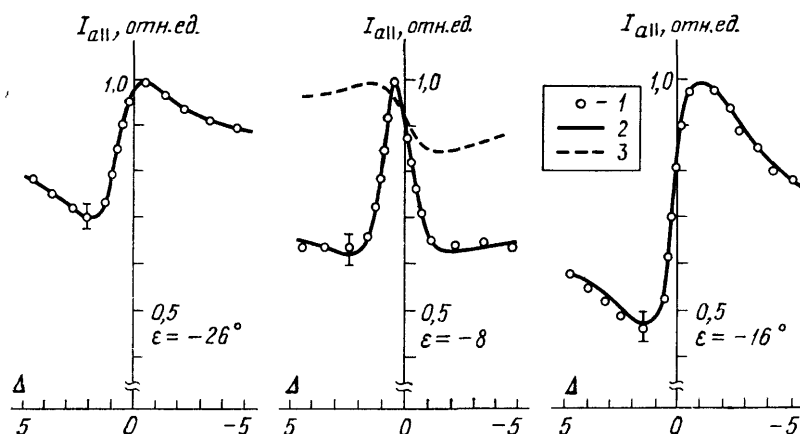


Рис. 8. Спектры амплитудно-поляризационного КАРС линии $\Omega/2\pi c = 1306 \text{ см}^{-1}$ жидкого дихлорэтана⁸:

1 — эксперимент, 2 — расчет в предположении дублетной структуры линии, 3 — расчет в предположении синглетной структуры. Углы \mathbf{e}_1 (слева) и \mathbf{e}_2 (справа) соответствуют положению поляризатора, скрещенного с направлением поляризации первого \mathbf{pR}_1 и второго \mathbf{pR}_2 резонансных вкладов в $\mathbf{p(3)}$ соответственно. $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_1)/\Gamma_1$ — нормированная отстройка от центра одной из линий; $\Gamma_1/2\pi c = 3 \text{ см}^{-1}$

В недавно выполненном эксперименте⁸ АП КАРС была применена для исследования поворотных изомеров молекул — конформеров в жидкости.

Колебательные спектры таких молекул часто выглядят полностью идентичными. В работе впервые удалось чисто спектроскопически выделить два поворотных изомера 1,2-дихлорэтана, анализируя структуру полосы $\Omega/2\pi c = 1306 \text{ см}^{-1}$. Последняя в спонтанном КР выглядит как одиночная симметричная линия с полушириной $\Gamma/2\pi c = 7 \text{ см}^{-1}$ и степенью деполаризации $\rho = 0,3$. Однако КАРС вскрывает дублетную структуру этой полосы. На рис. 8 показаны результаты эксперимента⁸ (точки 1) для нескольких положений поляризатора, задаваемого углом ϵ , и рассчитанные по формулам (29), (30) контуры спектральных кривых $I_{\text{all}}(\Delta\omega)$ (сплошные кривые 2) в предположении, что исследуемая линия образована наложением пары близких резонансов с полуширинами $\Gamma_1/2\pi c = \Gamma_2/2\pi c = 6 \text{ см}^{-1}$, степенями деполаризации $\rho_1 = 0,05$ и $\rho_2 = 0,6$ и различными интенсивностями: $\alpha_1 = 0,2$, $\alpha_2 = 0,1$; $(\Omega_1 - \Omega_2)/\Gamma_1 = 1$. Штриховой линией 3 на этом же рисунке показан ход спектрального контура зависимости $I_{\text{all}}(\Delta\omega)$, вычисленной в предположении наличия единственного резонанса с параметрами линии спонтанного КР.

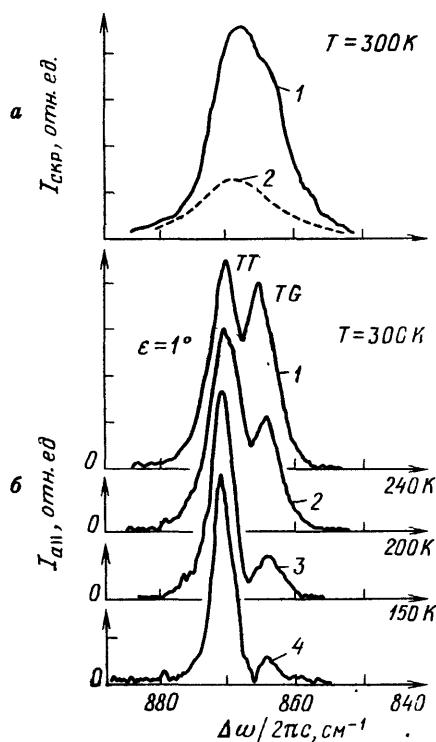


Рис. 9. а — Спектр спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) жидкого н-пентана при $T = 300 \text{ К}$; 1 — поляризованный, 2 — деполаризованный, не показывающий расщепления, вызванного наличием двух поворотных изомеров молекул жидкости ТТ и ТГ. б — Спектры АП КАРС жидкого н-пентана при различных температурах, демонстрирующие интерференцию двух близких линий, соответствующих колебаниям различных конформеров (угол $\epsilon = 1^\circ$ для всех кривых 1–4)

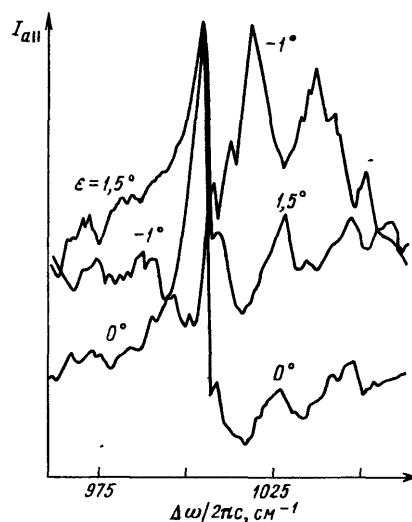


Рис. 10. Амплитудно-поляризационные спектры КАРС водного раствора белка α -химотрипсина, показывающие сложную внутреннюю структуру полосы $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ (по¹³)

Другой характерный пример эффективного конформационного анализа жидкости (н-пентан) с помощью амплитудно-поляризационной когерентной АСКР представлен на рис. 9^{11,30} (см. также рис. 2)). В жидком состоянии н-пентан существует в виде трех поворотных изомеров: транс-транс (ТТ), транс-гош (ТГ) и гош-гош (ГГ). Однако спектроскопически не удавалось зарегистрировать отличие ТТ- и ТГ-изомеров в полосе $\sim 870 \text{ см}^{-1}$. На рис. 9, а — поляризованный (1) и деполаризованный (2) спектры спонтанного КР линии $\Omega/2\pi c \approx 870 \text{ см}^{-1}$, относящейся к деформационным колебаниям группы CH_3 .

ТТ- и ТG-изомеров. Как видно, сложный характер этой линии проявляется лишь в виде слабо выраженного низкочастотного крыла у поляризованной линии спонтанного КР.

Подбором же поляризационных условий регистрации в АП КАРС удастся полностью разрешить дублетную структуру этой полосы (рис. 9, б) и проследить температурную зависимость относительной интенсивности линий, соответствующих ТТ- и ТG-изомерам, и тем самым определить разности энтальпий этих конформеров н-пентана (в данном случае — $600 \pm \pm 200$ кал/моль). Определенные из АП спектров параметры резонансов, соответствующих указанным двум поворотным изомерам, приведены в табл. I

Таблица I

Параметры колебательных резонансов ТТ- и ТG- изомеров н-пентана в области 870 см^{-1} , измеренные с помощью амплитудно-поляризационной активной спектроскопии комбинационного рассеяния

	Ω_1 *), ТТ		Ω_2 *), ТG	
Степень деполаризации ρ_σ	$0,15 \pm 0,03$		$0,05 \pm 0,05$	
Параметры линий	$\frac{\chi_{1111}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)NR}}$	$\frac{2\Gamma}{2\pi c}, \text{ см}^{-1}$	$\frac{\chi_{1111}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)NR}}$	$\frac{2\Gamma}{2\pi c}, \text{ см}^{-1}$
300 К	$0,4 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,3$
240 К	$0,6 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,3$	$0,12 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,3$
200 К	$0,8 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,03$	$3,1 \pm 0,3$
150 К	$1,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,3$
*) $(\Omega_1 - \Omega_2)/2\pi c = 4 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.				

для различных температур. Эти данные, как и приведенные выше примеры, свидетельствуют о достижении спектрального разрешения, значительно превышающего предельное разрешение для обычных видов спектроскопии, устанавливаемое критерием Рэлея.

Высокая чувствительность поляризационных вариантов КАРС к небольшим изменениям частот и поляризационных характеристик в молекулах-конформерах открывает исключительно интересные перспективы применения когерентной спектроскопии к исследованию белков и нуклеиновых кислот, в которых именно конформационные изменения характеризуют различные степени их биологической активности. На рис. 10 приведен поляризационный спектр КАРС белка (раствор α -химотрипсина в воде), полученный при почти полном подавлении нерезонансного сигнала КАРС из воды¹³ (см. также⁵⁶). Здесь уже отчетливо видно присутствие под общим неразрешенным в спонтанном КР спектральным контуром целого ряда интерферирующих друг с другом индивидуальных компонент.

5. РАЗРЕШЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ШИРОКИХ ПОЛОС РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТОДОМ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. МНОГОМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

После детального анализа простейшей, но имеющей ключевой характер задачи контрастного разрешения пары сблизившихся линий с помощью поляризационных вариантов КАРС мы перешли в конце предыдущего раздела к более общей задаче разрешения внутренней структуры широких перекрывающихся спектральных полос и извлечения полной спектральной

информации о рассеивающей (поглощающей) среде методами голографической спектроскопии.

Для анализа этой ситуации представляет интерес обратиться к панорамным поляризационным спектрам КАРС и когерентной эллипсометрии КВ, охватывающим протяженные участки дисперсионных кривых $I_{\text{all}}(\Delta\omega)$, $I_{a\perp}(\Delta\omega)$ и их отношения.

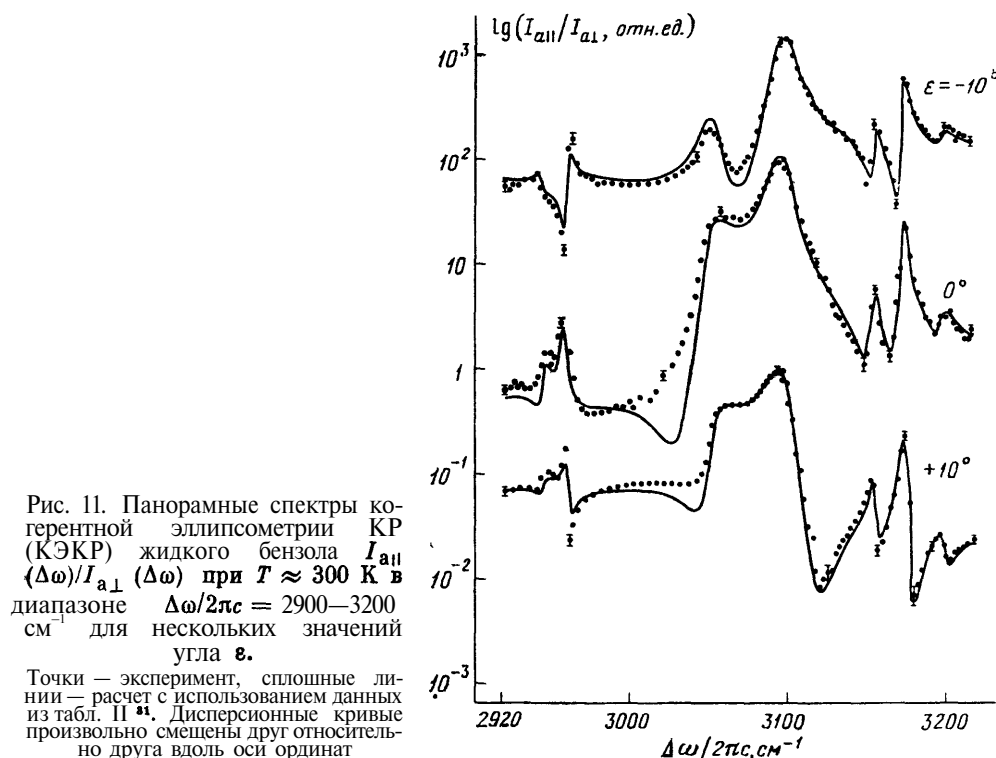


Рис. 11. Панорамные спектры когерентной эллипсометрии КР (КЭКР) жидкого бензола $I_{\text{all}}(\Delta\omega)/I_{a\perp}(\Delta\omega)$ при $T \approx 300$ К в диапазоне $\Delta\omega/2\pi c = 2900\text{—}3200$ см^{-1} для нескольких значений угла ϵ . Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет с использованием данных из табл. II³¹. Дисперсионные кривые произвольно смещены друг относительно друга вдоль оси ординат

На рис. 11 представлено несколько таких спектров КЭКР бензола в диапазоне $2900\text{—}3200$ см^{-1} (точки) полученных в работе³¹. Изменение ориентации поляризационной призмы, задаваемое углом ϵ , приводит к кардинальному изменению общего вида этих спектров.

Разумеется, эти мало похожие друг на друга спектральные кривые имеют общие инварианты, сводящиеся, в соответствии со сказанным в разделах 1, 3, 4, к действительным и мнимым составляющим трех независимых компонент тензора кубической восприимчивости: $\chi_{1122}^{(3)}(\Delta\omega)$, $\chi_{1312}^{(3)}(\Delta\omega)$ и $\chi_{1221}^{(3)}(\Delta\omega)$. Общий вид спектров КЭКР на рис. 11 описывается выражением (32) и, следовательно, является когерентным наложением целого ряда оптических резонансов, представляющих в данном случае различные собственные колебания и обертоны молекулы бензола.

Сплошные линии, проведенные по экспериментальным точкам на рис. 11, получены по формуле (32) с соответствующими значениями угла ϵ и с использованием параметров индивидуальных резонансов лоренцевой формы, сведенных в табл. II. Несмотря на отдельные небольшие различия, в целом совокупность рассчитанных спектров хорошо описывает экспериментально полученные. Важно подчеркнуть, что определение параметров слабых линий рассеяния, соответствующих обертонам молекулярных колебаний, стало здесь возможным благодаря их интерференции в спектрах КЭКР с когерентным фоном и с широкими более интенсивными полосами рассеяния первого порядка. В обычных спектрах КР точное измерение их параметров практически невозможно именно из-за близости к более сильным линиям первого порядка.

Таблица II

Спектроскопические параметры полосы валентных СН-колебаний бензола, определенные по КЭКР³¹

$\frac{\Omega_{\sigma}}{2\pi c}$, см ⁻¹	Отнесение	$\frac{\chi_{1111}^{(3)} R_{\sigma}}{\chi_{1111}^{(3)} N R}$	$\frac{\chi_{1212}^{(3)} R_{\sigma}}{\chi_{1111}^{(3)} R_{\sigma}}$	$\frac{\Gamma_{\sigma}}{2\pi c}$, см ⁻¹	$\frac{\Omega_{\sigma}}{2\pi c}$, см ⁻¹	Отнесение	$\frac{\chi_{1111}^{(3)} R_{\sigma}}{\chi_{1111}^{(3)} N R}$	$\frac{\chi_{1212}^{(3)} R_{\sigma}}{\chi_{1111}^{(3)} R_{\sigma}}$	$\frac{\Gamma_{\sigma}}{2\pi c}$, см ⁻¹
2940	$\nu_3 + \nu_{16}$	0,1	0,7	2	3160	$2\nu_{16}$	0,5	0,2	2
2955	$\nu_2 + \nu_8 + \nu_{18}$	0,8	0,1	1	3178	$\nu_2 + \nu_8 + \nu_{18}$	0,6	0,1	2
3045	ν_{15}	2,2	0,5	7	3205	$2(\nu_2 + \nu_{18})$	0,1	0,1	3
3068	ν_1	3,0	0,1	8					

Большое значение имеет также то обстоятельство, что в поляризационной КАРС экспериментатор получает не один—два, как в традиционных видах спектроскопии, а сколь угодно большое число различных «проекций» спектров одной и той же совокупности оптических резонансов, и это позволяет ставить и решать *обратную спектроскопическую задачу* с существенно меньшей степенью некорректности, чем в спектроскопии спонтанного КР^{32–34}.

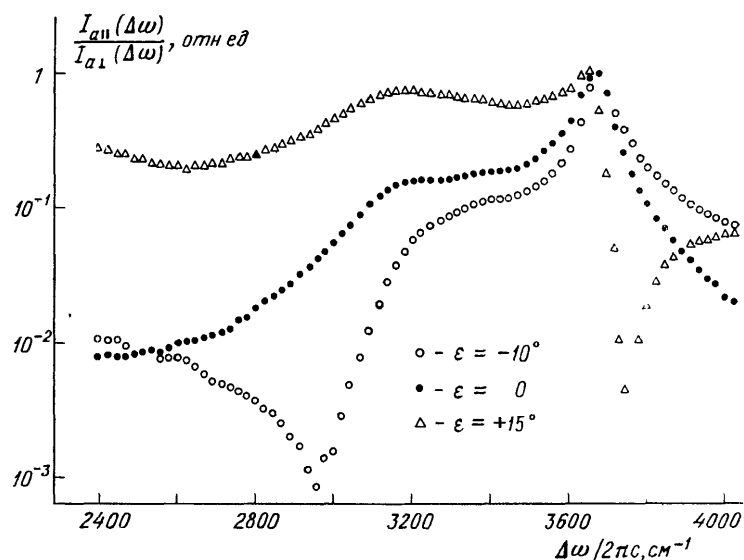


Рис. 12. Спектры КЭКР $I_{a||}(\Delta\omega)/I_{a\perp}(\Delta\omega)$ воды при $T \approx 300$ К для различных значений угла ε , демонстрирующие сложную внутреннюю структуру этой полосы КР

Изменение условий регистрации спектров в поляризационной активной спектроскопии можно интерпретировать как изменение «точки зрения» экспериментатора на совокупность интересующих его оптических резонансов либо как получение различных двумерных сечений некоторого шестимерного многообразия, задаваемого совокупностью шести функций частотной отстройки $\Delta\omega$: реальных и мнимых составляющих трех независимых компонент кубической оптической восприимчивости однородной изотропной непоглощающей жидкости $\chi_{1122}^{(3)}(\Delta\omega)$, $\chi_{1212}^{(3)}(\Delta\omega)$ и $\chi_{1221}^{(3)}(\Delta\omega)$.

На рис. 12 представлен пример панорамного спектра КЭКР воды при комнатной температуре.

Спектры когерентной эллипсометрии КР полосы валентных ОН-колебаний воды при разных ε отчетливо свидетельствуют о сложном интерференционном характере этой аномально широкой полосы, однако ни при каких условиях не наступает явного разрешения ее отдельных составляющих.

Тем не менее данные когерентной активной спектроскопии оказываются существенно более информативными и чувствительными к деталям внутренней структуры этой полосы, а также к температуре, солености, наличию примесей, нежели данные спонтанного КР¹⁰.

Полного решения обратной спектральной задачи АСКР применительно к указанной полосе КР воды получить пока не удастся (т. е. не удастся с помощью экспериментальных дисперсионных кривых КЭКР найти конечный набор параметров отдельных резонансов Ω_σ , Γ_σ , ρ_σ , $\bar{\chi}_{1111}^{(3)R\sigma}/\chi_{1111}^{(3)NR}$, образующих при наложении эту полосу и полностью воспроизводящих ход всех экспериментальных кривых), однако удастся подвергнуть прямой проверке ряд «моделей» этой полосы^{5,29,31}, предложенных в разное время Шульцем

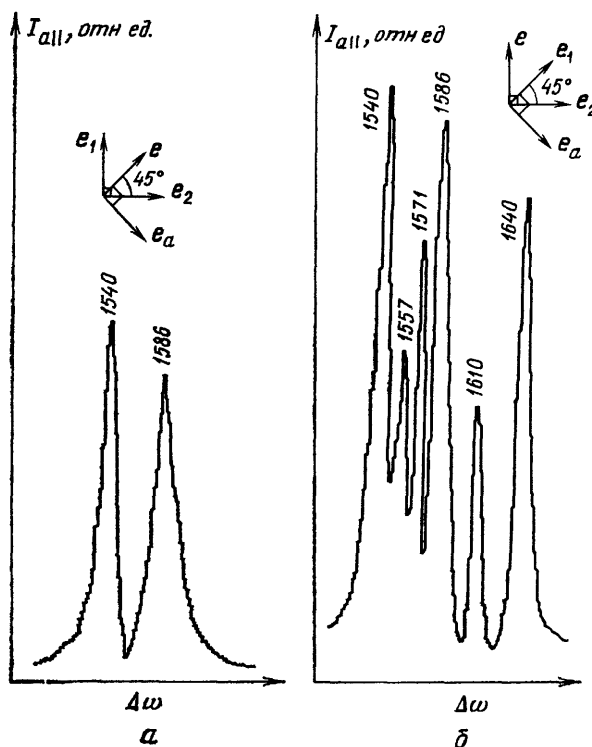


Рис. 13. Амплитудно-поляризационные спектры резонансного КАРС с невырожденными частотами в растворе октаэтилпорфирина меди в тетрагидрофуране при различных взаимных ориентациях векторов поляризации взаимодействующих волн (диаграммы показаны^{12, 28} при соответствующих спектрах на рис. а и б).

Контроль поляризации в АП схеме резонансного КАРС позволяет измерять все поляризационные параметры близких и наложившихся линий, соответствующих колебаниям различной симметрии не только в основном, но и в возбужденном электронном состоянии

и Хорнигом³⁵, Мэрфи и Бернштейном³⁶, Уэлрафеном³⁷, Шерером с сотр.³⁸ и др. До последнего времени основным критерием правильности представлений, заложенных в той или иной модели жидкой воды (как и других жидкостей), было соответствие даваемых моделями предсказаний виду и характеру спектров спонтанного КР и ИК поглощения^{35–38}. Несмотря на значительное различие указанных моделей между собой, все они практически полностью воспроизводят спектры СКР и ИК поглощения. Однако в поляризационной КАРС (КЭКР) различия этих моделей проявляются исключительно ярко^{5,29,31}. Для моделей Шульца и Хорнига, Уэлрафена не получается даже качественного соответствия предсказываемых спектров КЭКР экспериментально наблюдаемым; модели Мэрфи, Шерера позволяют получить качественное согласие, но дают грубые количественные различия между собой и с экспериментальными дисперсионными кривыми. Очень чувствительны расчетные спектры к фазе и амплитуде когерентного фона.

Особенно многообразные возможности наблюдения интерференционных явлений имеются в резонансной АСКР, т. е. при наличии в исследуемой комбинационно-активной среде однофотонного поглощения на одной или нескольких из частот ω , ω_1 , ω_2 , участвующих в возбуждении антистоксова сигнала: $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$.

В терминах нелинейных оптических восприимчивостей эта ситуация описывается как появление мнимых составляющих у компонент электронных восприимчивостей (ранее — нерезонансных) $\chi_{jkl}^{(3)E}$, а также у величин $\bar{\chi}_{ijkl}^{(3)R}$, и появление различий в соотношениях между независимыми компонентами этого тензора от клейнмановских (10). В этих условиях интерференция электронных и комбинационных резонансов приобретает особенно причудливый характер, так что, в частности, еще более расширяются возможности для разрешения внутренней структуры переналожившихся полос рассеяния (рис. 13, 14).

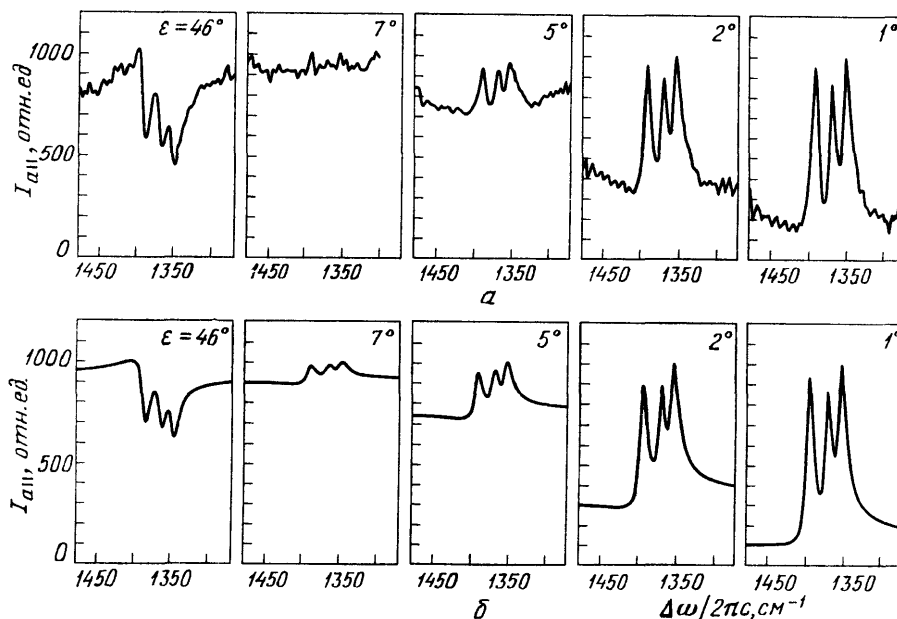


Рис. 14. Сложная структура группы линий резонансного КР раствора псевдоизоцианин-хлорида в воде, разрешенная с помощью АП КАРС.
а — Эксперимент, б — расчет ¹⁸ ($\varphi = 72^\circ$, $\lambda_1 = 563,9$ нм)

Существенным отличием резонансного КАРС (и вообще АСКР) от резонансного спонтанного КР является то обстоятельство, что интерференционные явления в когерентной спектроскопии, характерные для резонансного рассеяния, наступают даже тогда, когда за поглощение света ответственны одни молекулы раствора или газовой смеси, а за комбинационное рассеяние — другие ^{6,40,41}. Причиной является когерентность рассеяния, выражающаяся, в частности, в сложении резонансных нелинейных восприимчивостей молекул различных сортов, испытывающих резонанс электронного ($\chi^{(3)E}$) и комбинационного ($\chi^{(3)R}$) типов:

$$\chi_{\text{смеси}}^{(3)} = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)E}_{\text{погл}} + \chi^{(3)R}_{\text{комб. расс}},$$

и в наличии в регистрируемой интенсивности перекрестного члена (четвертое слагаемое в правой части):

$$\frac{I_a(\omega_a)}{I I_1 I_2} \sim |\chi^{(3)}|^2 = |\chi^{(3)NR}|^2 + |\chi^{(3)E}|^2 + |\chi^{(3)R}|^2 + \\ + 2 \operatorname{Re}(\chi^{(3)E*} \chi^{(3)R}) + 2 \operatorname{Re}(\chi^{(3)NR} \chi^{(3)R}) + 2 \operatorname{Re}(\chi^{(3)NR} \chi^{(3)E}). \quad (33)$$

Много новой информации, принципиально отсутствующей в данных традиционной спектроскопии однофотонного поглощения, содержится в спектрах когерентного антистоксова (стоксова) рассеяния света поглощающих сред, когда комбинационные резонансы отсутствуют, а одна из частот ω , ω_1 ,

ω_2 сканируется по полосе однофотонного поглощения^{42–45}. Можно показать (см.^{6,44}), что в этом случае наблюдаемые активные спектры $I_a(\omega_a)$, где $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$ и, например, ω_2 сканируется, представляют собой результат интерференции двух тесно связанных когерентных процессов однофотонного поглощения и гиперкомбинационного рассеяния на изучаемом электронном переходе. На рис. 15 приведен спектр когерентной эллипсометрии поглощающей среды (раствора нитрата неодима в воде), демонстри-

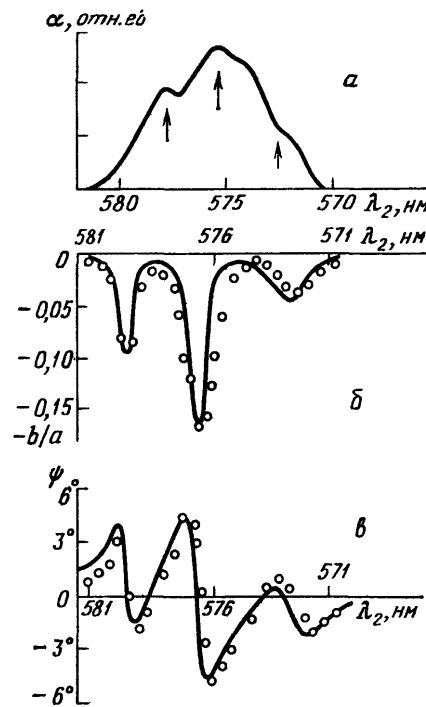


Рис. 15. Дисперсия параметров эллиптической поляризации антистоксова сигнала ($\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$), генерируемого в растворе нитрата неодима в воде при сканировании частоты ω_2 (длина волны $\lambda_2 = 2\pi c/\omega_2$) по линии поглощения 571–581 нм ионов Nd^{3+}

a — Форма линии коэффициента поглощения $\alpha(\lambda_2)$; стрелками отмечены особенности спектра поглощения, которые в спектре КЭКР проявляются в виде отдельных компонент. *b* — Дисперсия отношения малой *b* и большой *a* оси эллипса поляризации антистоксова сигнала b/a ; знак минус соответствует вращению эллипса поляризации в отрицательном направлении, *c* — Дисперсия угла наклона большой оси эллипса ψ . Крестики — эксперимент, линии — расчет

рующий разрешенную триплетную структуру (связанную со штарковским расщеплением электронных состояний акваионов Nd^{3+} ; см.⁴⁵), которая практически полностью отсутствует в спектре однофотонного поглощения.

Здесь мы снова сталкиваемся с извлечением из спектров когерентного рассеяния существенно более полной информации об исследуемом электронном резонансе, чем та, которая содержится в данных традиционной некогерентной спектроскопии — в данном случае однофотонного поглощения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем итог проведенного обсуждения. Переход к регистрации когерентного отклика исследуемой среды на многочастотное оптическое воздействие обеспечивает кардинальное повышение информативности получаемых спектроскопических данных. Интерференционная природа спектров когерентного рассеяния света позволяет реализовать извлечение *полной* спектроскопической информации об исследуемой среде (в данном случае заключенной в дисперсионных кривых действительных и мнимых составляющих независимых компонент тензора кубической оптической восприимчивости) и тем самым решить фазовую проблему в оптической спектроскопии — во многом аналогично тому, как интерференция опорной волны с полем дифракции световой волны от изучаемого объекта в оптической голографии позволяет осуществить запись полной информации об этом объекте и тем самым решить оптическую фазовую проблему. Говоря радиофизическим языком, когерентная активная спектроскопия позволяет осуществить оптиче-

ское гетеродинамирование регистрируемого спектра⁴⁶. К сожалению, полностью аналогию с оптической голографией в когерентной нелинейной спектроскопии провести не удастся, так как извлечение содержащейся в когерентных спектрах полной информации об оптических резонансах исследуемой среды сопряжено с последовательным контролируемым изменением условий интерференции информативных компонент частотного спектра между собой и когерентным фоном при регистрации спектров и с решением на этой основе обратной спектральной задачи. В голографии же полное восстановление изображения объекта происходит «автоматически» при дифракции на записанной в фоточувствительной регистрирующей среде интерференционной картине считывающей волны (совпадающей с опорной волной в методе Д. Габора и «автоматически» выбираемой записывающей средой в методе Ю. Н. Денисюка⁷).

Указанное обстоятельство отличает описанную в настоящей статье *голографическую спектроскопию* от развиваемых в последнее время методов динамической *спектральной голографии*^{47–50}, полностью реализующих голографический принцип записи и считывания информации об амплитудах и фазах спектральных компонент нестационарных световых полей при интерференции в фоточувствительной среде сигнального и опорного импульсов. Разумеется, цели и исходные посылки голографической спектроскопии и спектральной голографии также различны.

В когерентной активной спектроскопии физическая информация об исследуемой среде является многомерной даже в простейшем случае изотропной однородной прозрачной среды. Получаемые в поляризационных вариантах активной спектроскопии спектры таких сред, например зависимости $I_{\alpha\beta}(\Delta\omega)$ в амплитудно-поляризационном КАРС, представляют собой как бы двумерные сечения шестимерного многообразия, представляющего изучаемые оптические резонансы с помощью шести независимых вещественных функций частотной отстройки $\Delta\omega$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \chi_{1122}^{(3)}(\Delta\omega), \operatorname{Re} \chi_{1122}^{(3)}(\Delta\omega), \operatorname{Im} \chi_{1212}^{(3)}(\Delta\omega), \operatorname{Re} \chi_{1212}^{(3)}(\Delta\omega), \\ \operatorname{Im} \chi_{1221}^{(3)}(\Delta\omega), \operatorname{Re} \chi_{1221}^{(3)}(\Delta\omega). \end{aligned}$$

В изотропных средах с резонансами одно- или двухфотонного поглощения, а также в кристаллах, при наличии внешних статических полей и механических напряжений и т. п., число независимых компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ и их частотных аргументов еще более возрастает. Контролируемое изменение условий регистрации спектров в активной спектроскопии эквивалентно изменению угла зрения экспериментатора на исследуемый резонанс, что и позволяет получать полную информацию о нем, в том числе путем выбора наиболее удобной точки зрения, при которой скрытые детали спектра проявляются наиболее контрастно. Именно в этом заключается активность когерентной спектроскопии, тогда как характер снятия спектров остается невозмущающим; зондирующие оптические поля не оказывают реального искажающего воздействия на исследуемые резонансы вещества (как это имеет место в уже упоминавшейся спектроскопии насыщения поглощения⁵ или в спектроскопии «выжигания провалов»⁵¹).

При оценке объемности и полноты спектроскопической информации в когерентной поляризационной спектроскопии целесообразно обсудить вопрос о степени независимости данных, извлекаемых из дисперсионных кривых мнимых и действительных составляющих нелинейных восприимчивостей. Известно, что в линейной оптике между действительной и мнимой частями комплексной диэлектрической проницаемости среды имеется универсальное дисперсионное соотношение Крамерса — Кронига⁵⁷. В нелинейной оптике имеются аналогичные общи9 соотношения между мнимыми и действительными частями нелинейных восприимчивостей, однако, как отмечает Н. Бломберген²¹ (см. также^{58,59}), полезность этих соотношений

часто весьма ограничена. Тем не менее в тех случаях, когда справедливо приближение Борна — Оппенгеймера и соответственно кубические восприимчивости, фигурирующие в АСКР, оказываются функциями единственного аргумента — разности частот накачки $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, для нелинейных восприимчивостей справедливо представление (4). Вещественные и мнимые составляющие резонансной комбинационной восприимчивости, $\chi_{ijkl}^{(3)B}(\Delta\omega)$, оказываются связанными интегральными соотношениями — прямыми аналогами дисперсионных соотношений Крамерса — Кронига⁶⁰:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \chi_{ijkl}^{(3)R}(\Delta\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \operatorname{Im} \chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega') (\omega' - \Delta\omega)^{-1}, \\ \operatorname{Im} \chi_{ijkl}^{(3)R}(\Delta\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \operatorname{Re} \chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega') (\omega' - \Delta\omega)^{-1}. \end{aligned} \quad (34)$$

Интегралы в смысле главного значения берутся по всей полосе частот, занятой комбинационными резонансами. В соответствии с выражениями (11) в рамках этого же адиабатического приближения справедлива флуктуационно-диссипационная теорема, связывающая наблюдаемые в спонтанном КР контуры поляризованной, деполаризованной и обращенной некогерентных стоковых компонент с дисперсионными кривыми мнимых частей соответствующих элементов тензора резонансной комбинационной кубической восприимчивости.

Это означает, что, измеряя с помощью некогерентной спектроскопии СКР полные дисперсионные кривые $\operatorname{Im} \chi_{ijkl}^{(3)B}(\Delta\omega)$ и используя (34), принципиально возможно восстановить и полные дисперсионные кривые $\operatorname{Re} \chi_{ijkl}^{(3)B}(\Delta\omega)$. На практике, однако, эти принципиальные возможности удается реализовать далеко не всегда — как правило, только для уединенных линий КР или для групп уединенных линий КР, т. е. как раз в тех случаях, когда для полного решения обратной спектральной задачи бывает вполне достаточно данных некогерентных методов СКР.

В более сложных случаях переналожившихся линий, неполной информации о виде спектра СКР на всей шкале частот $\Delta\omega$, высокого уровня шумов в записываемых спектрах, а также, разумеется, при наличии одно- и двух-фотонного поглощения на одной или нескольких частотах, используемых для снятия спектра СКР, эвристическая роль соотношений типа Крамерса — Кронига (34) резко понижается, так что возможности прямого получения полной информации о среде из данных поляризационной когерентной спектроскопии оказываются весьма ценными.

При этом следует иметь в виду, что с помощью спонтанного КР в однородных изотропных прозрачных средах вообще невозможно измерить величины и знаки электронных нелинейных восприимчивостей $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$. Для этого единственно пригодными оказываются методы когерентной нелинейной спектроскопии.

Эти же методы, как было отмечено в разделе 5, обеспечивают получение принципиально новой информации о резонансных электронных восприимчивостях поглощающих сред. В частности, в данных когерентной активной абсорбционной спектроскопии содержится информация не только о дипольных моментах и форме резонансной линии электронного перехода, как и в данных некогерентной линейной абсорбционной спектроскопии, но и о компонентах тензора гиперкомбинационного рассеяния на исследуемом электронном переходе^{6,44}. Еще более разнообразной и полной оказывается информация о параметрах электронных переходов, извлекаемая из спектров когерентной активной спектроскопии внутри линии поглощения (т. е. когда все четыре частоты, участвующие в нелинейном взаимодействии, попадают внутрь контура линии поглощения исследуемой среды)⁶ (гл. 7),^{61, 62}.

В то же время необходимо иметь в виду и принципиальные ограничения методов когерентной четырехфотонной спектроскопии при разрешении внутренней структуры неоднородно уширенных линий, в частности доплеровски уширенных линий поглощения и рассеяния света в газах и плазме. Скрытая доплеровским уширением тонкая структура таких линий не может быть вскрыта описанными здесь приемами когерентной спектроскопии, и для ее извлечения требуется дополнить когерентные четырехфотонные методы приемами спектроскопии насыщения. Примеры такого обобщения когерентных методов содержатся в работах⁶³⁻⁶⁷.

Подводя итог, следует сделать вывод, что поляризационная когерентная активная спектроскопия рассеяния и поглощения света, базирующаяся на использовании четырехфотонных взаимодействий, представляет собой высокоинформативный вид голографической многомерной спектроскопии, существенно расширяющий возможности оптических методов исследования вещества. Использование дополнительной информации, извлекаемой из когерентных активных спектров, наиболее продуктивно в тех задачах, в которых применения традиционных некогерентных спектроскопических методов сталкивается с трудностями при интерпретации полученных данных из-за недостаточного спектрального разрешения, неоднозначности и некорректности решения обратной спектральной задачи и т. п.

Автор глубоко признателен С. А. Ахманову за идею написания этой статьи, многолетнюю поддержку и обсуждения затронутых здесь вопросов, а также коллегам и сотрудникам за помощь и дружеское участие.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. // УФН. 1977. Т. 123. С. 405.
2. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. // Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 25. С. 444.
3. Бункин А. Ф., Каримов М. Г., Коротеев Н. И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3 «Физика, астрономия». 1978. Т. 19. С. 3.
4. Коротеев Н. И. // J. Opt. Soc. Amer. 1978. V. 68. P. 1432.
5. Асланян Л. С., Бункин А. Ф., Коротеев Н. И. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. С. 165.
6. Коротеев N. I., Endemann M., Byer R. L. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 398.
7. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. — М.: Наука, 1975.
8. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. — М.: Наука, 1981.
9. Проблемы оптической голографии / Под ред. Ю. Н. Денисюка. — Л.: Наука, 1981.
10. Сороко П. М. Основы голографии и когерентной оптики. — М.: Наука, 1971.
11. Вигасина М. Ф., Иванов А. А., Орлов Р. Ю., Ремизов А. Б., Фишман А. И. // ДАН СССР. 1985. Т. 283. С. 1394.
12. Бункин А. Ф., Власов Д. В., Галумян А. С., Мальцев Д. В., Сурский К. О. // КЭ. 1985. Т. 12. С. 788.
13. Бункин А. Ф., Власов Д. В., Галумян А. С., Сурский К. О. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 481.
14. Иванов А. А., Орлов Р. Ю., Фишман А. И. // Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике. — Москва, 1985. — Т. 1. С. 197.
15. Апанасевич П. А., Квач В. В., Козич В. П., Орлович В. А. Резонансное когерентное комбинационное рассеяние в металлопорфиринах: Препринт ИФ АН БССР № 381. — Минск, 1985.
16. Камалов В. Ф., Коротеев Н. И., Толеутаев Б. Н., Чикишев А. Ю., Шкуринов А. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. С. 1197.
17. Igagashi R., Iida F., Hirose C., Fujiyama I. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. P. 3691.
18. Brakel R., Mudogo V., Schneider F. W. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2451.
19. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. С. 1306.

17. Levenson M. D., Bloembergen N. // *Phys. Rev. Ser. B*. 1974. V. 10. P. 4447.
18. Levenson M. D. // *Phys. Today*. 1977. V. 30. No. 5. P. 44.
19. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. // *ДАН СССР*. 1977. Т. 233. С. 338; *Письма ЖТФ*. 1977. Т. 3. С. 450.
20. Flytshanis C. // *Quantum Electronics: a Treatise*/Eds H. Rabin, C. Tang. — New York; Francisco; London: Academic Press, 1975. — V. 1, pt. A. P. 111.
21. Бломберген Н. *Нелинейная оптика*/Пер. с англ. под ред. С. А. Ахманова, Р. В. Хохлова. — М.: Мир, 1966.
22. Справочник по лазерам/Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. радио, 1978. — Т. 2, гл. 41.
23. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. *Основы кристаллофизики*. — М.: Наука, 1979.
24. Kleinman D. A. // *Phys. Rev.* 1962. V. 126. P. 1977.
25. Файн В. М., Яшин Э. Г. // *ЖЭТФ*. 1964. Т. 46. С. 695.
Файн В. М. *Фотоны и нелинейные среды*. — М.: Сов. радио, 1972. — § 14.
26. Гладков С. М., Коротеев Н. И. // *КЭ*. 1982. Т. 9. С. 759.
27. Oudar J. L., Smith R. W., Shen Y. R. // *Appl. Phys. Lett.* 1979. V. 34. P. 758.
28. Апанасевич П. А., Квач В. В., Козич В. П., Орлович В. А., Чуркин А. Б. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1983. Т. 47. С. 1919.
29. Korotееv N. I., Endemann M., Byer R. L. // *Theory of Light Scattering in Solids*/Eds J. L. Birman, H. Z. Cummins, K. K. Rebane — New York: Plenum Press, 1979. — P. 384.
30. Akhmanov S. A., Kamalov V. F., Korotееv N. I. // *Proc. of Intern. Conference on Light Scattering Spectroscopy of Biological Objects*. Praha. 1986. — Amsterdam: Elsevier, 1987.
31. Сурский К. О. *Поляризационная четырехфотонная спектроскопия широких полос КР в жидкости: Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук*. — М.: МФТИ, 1985.
32. Saunders A. W., Sink C. W., Harvey A. B. // *Appl. Spectr.* 1972. V. 26. P. 444.
33. Akitt J. W. // *Ibidem*. 1975. V. 29. P. 493.
34. Gans P., Gill J. // *Ibidem*. 1977. V. 31. P. 451.
35. Schultz I. W., Hornig D. F. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 2131.
36. Murphy W. F., Bernstein H. J. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 76. P. 1147.
37. Walrafen G. E. // *Water: a Comprehensive Treatise*/Ed. F. Franks. — New York: Plenum Press, 1972. — V. 1. Ch. 5. P. 151.
38. Scherer J. R., Go M. K., Kint S. // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. P. 1304.
39. Апанасевич П. А., Квач В. В., Козич В. П., Орлович В. А. // *Лазеры и оптическая нелинейность*. — Минск: ИФ АН БССР, 1986. — С. 24.
40. Коротеев Н. И. // *КЭ*. 1976. Т. 3. С. 755.
41. Бункин А. В., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. // *Письма ЖЭТФ*. 1976. Т. 24. С. 468.
42. Akhmanov S. A., Aslanyan L. S., Bunkin A. F. et al. // *ibid.* — P. 409.
43. Асланян Л. С., Бункин А. Ф., Гладков С. М., Иванов С. Г. // *Опт. и спектр.* 1980. Т. 48. С. 85.
44. Коротеев Н. И. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1981. Т. 45. С. 1504.
45. Асланян Л. С. *Разрешение неоднородно уширенных колебательных и электронных резонансов в жидкостях методом поляризационной активной спектроскопии: Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук*. — М.: МГУ, 1981.
46. Levenson M. D., Eesley G. L. // *IEEE J. Quantum Electron.* 1978. V. QE-14. P. 45.
47. Froehly C., Colombean B., Vampouille M. // *Progress in Optics*/Ed. E. Wolf. — Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland. 1983. — V. 20. P. 63.
48. Мазуренко Ю. Т. // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 56. С. 583; 1984. Т. 57. С. 8; *КЭ*. 1985. Т. 12. С. 1235; *ЖТФ*. 1984. Т. 10. С. 539.
49. Мазуренко Ю. Т. // *Оптическая голография с записью в трехмерных средах*/Под ред. Ю. Н. Денисюка. — Л.: Наука, 1986. — С. 91.
50. Rebane A., Kaarli R., Saari P., Anijalg A., Tirpman K. // *Opt. Commun.* 1983. V. 47. P. 173.
Ребане А. К., Каарли Р. К., Саари П. М. // *Письма ЖЭТФ*. 1983. Т. 38. С. 320.
Саари П., Ребане А. // *Изв. АН ЭССР. Сер. физ., мат.* 1984. Т. 33. С. 322.
51. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. // *Письма ЖЭТФ*. 1974. Т. 20. С. 474.
Kharlamov B. M., Personov R. I., Vykovskaya L. A. // *Opt. Commun.* 1974. V. 12. P. 191.
52. Бломберген Н. // *Нелинейная спектроскопия*/Пер. с англ. под ред. С. А. Ахманова. — М.: Мир, 1979. — С. 24.
53. Зельдович Б. Я., Шкунов В. В., Яковлева Т. В. // *УФН*. 1986. Т. 149. С. 511.

54. Kauppinen J. K., Moffatt D. J., Mantsch H. H., Cameron D. G.// *Appl. Spectr.* 1981. V. 35. P. 35, 271; *Appl. Opt.* 1982. V. 21. P. 1866.
55. Bowley H. J., Collin S. M. H., Gerrard D. L., James D. I., Madams W. F., Tooke P. B., Wyatt I. D.// *Appl. Spectr.* 1985. V. 39. P. 1004.
56. Бункин А. Ф., Хургин Ю. А., Чикишев А. Ю.// *ЖПС.* 1984. Т. 40. С. 480.
57. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред.*— М.: Наука, 1980.
58. Price P.// *Phys. Rev.* 1963. V. 130. P. 1792.
59. Caspers W. J.// *Ibidem. Ser. A.* 1964. V. 133. P. 1249.
60. Hellwarth R. W.// *Progress in Quantum Electronics.*/Eds J. H. Sanders, S. Stenholm.— Oxford; New York: Pergamon Press. 1977.— V. 5, pt. 1.
61. Yajima T., Soma H.// *Phys. Rev.* 1978. V. 17. P. 309, 324.
62. Петникова В. М., Плешанов С. А., Шувалов В. В.// *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. С. 360.
63. Le Boiteux S., Bloch D., Ducloy M.// *J. de Phys.* 1986. Т. 47. P. 31.
64. Козлов Д. Н., Смирнов В. В., Фабелинский В. И.// *ДАН СССР.* 1979. Т. 246. С. 304.
65. Owyong A., Esherrick P.// *Opt. Lett.* 1980. V. 5. P. 421.
66. Задков В. Н., Коротеев Н. И.// *Опт. и спектр.* 1985. Т. 59. С. 67.
Задков В. Н., Коротеев Н. И., Рычев М. В., Федоров А. Б.// *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3 «Физика, астрономия».* 1984. Т. 24. С. 45.
67. Shumai I. L., Zadkov V. N., Heinzen D. J., Kash M. M., Feld M. S.// *Opt. Lett.* 1986. V. 11. P. 233.
Farrow R. L., Lucht R. P.// *Ibidem.* P. 374.