Октябрь 1990 г. *Том 160, вып. 10*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.375+541.183

СПЕКТРОСКОПИЯ РЕЗОНАНСНОГО ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А. В. Баранов, Я. С. Бобович, В. И. Петров

(Государственный оптический институт, Ленинград)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 36
1. Вибронная теория в РГКР 38
1.1. Общие выражения. 1.2. Правила отбора в ГКР. 1.3. Соотношение интенсивностей полносимметричных, неполносимметричных и обертонных колебаний в ГКР. 1.4. Симметрия тензора ГКР. 1.5. Степень деполяризации спектральных линий. 1.6. Соотношение интенсивностей колебательно-вращательных компонентов ГКР. 1.7. Соотношение между РГКР и люминесценцией. Классификация типов вторичного свечения . . . . . .
2. Описание, обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов по РГКР 47
2.1. Колебательно-вращательные переходы в газах. 2.2. Молекулы органических красителей. 2.3. Твердые кристаллические тела.
Заключение 70
Цитированная литература 71

Введение. Гиперкомбинационное рассеяние (ГКР) света [1] атомами, молекулами, кристаллами и стеклами является нелинейным трехфотонным процессом преобразования энергии, в котором участвуют два кванта в общем случае неодинаковой частоты $\hbar\omega_1+\hbar\omega_2$ возбуждающего и один квант $\hbar\omega_0$ рассеянного излучений. Выражение $\hbar\omega_1+\hbar\omega_2-\hbar\omega_0$ соответствует разности энергий начального и конечного состояний и, как правило, совпадает с энергией колебательного, колебательно-вращательного или чисто электронного резонансов. В феноменологическом описании эффект сопоставляется с гиперполяризуемостью β-коэффициентом при квадратичном члене разложения наведенного дипольного момента по полю.

Правила отбора для колебательных переходов в ГКР позволяют наблюдать моды, активные в ИК спектрах поглощения. Кроме того, в ГКР могут быть разрешены некоторые другие моды, запрещенные в ИК поглощении и в обычном (двухфотонном) комбинационном рассеянии (КР) [2, 3]. Таким образом, ГКР может рассматриваться как новый спектроскопический метод исследования вещества, дополняющий традиционные методы, с чем, в частности, связано то исключительное внимание, которое уделяется ГКР в литературе. В нашей стране с использованием ГКР в последние годы получены весьма содержательные результаты для конденсированных сред, касающиеся как особенностей самого эффекта, так и проблемы стеклообразного состояния вещества [4].

Согласно Плачеку [5], помимо правил отбора для колебательных переходов, имеет смысл рассмотрение и правил для их интенсивностей. Для спектров КР прозрачных сред установлено, что обычно наиболее

интенсивны полносимметричные колебания и что обертоны и составные тона весьма слабы, причем их интенсивность резко убывает по мере роста порядка рассеяния. Однако уже в КР, возбужденном внутри полос собственного поглощения системы (в резонансном КР, РКР), ситуация иногда может существенно измениться. Это легко понять на основе одного варианта теории РКР, который получил общее признание и широкое распространение в литературе [6, 7].

Физическая идея, использованная в этом варианте теории, состоит в последовательном учете Вибронной структуры актуальной в рассеянии полосы поглощения, а также роли вибронного взаимодействия электронно-возбужденных уровней между собой и с основным состоянием. Не входя пока в подробности, заметим только, что при этом выражение для матричного элемента поляризуемости распадается на три члена (A, B и C по обозначению в [7]), по-разному зависящих от частоты возбуждающего света, из которых первый описывает интенсивность полносимметричных колебаний, а второй — тех неполносимметричных колебаний, которые активны в смешении. Что касается третьего члена, то он передает взаимодействие основного состояния с электронно-возбужденными и им в большинстве случаев можно пренебречь. При возбуждении РКР в сильных полосах поглощения наиболее интенсивными оказываются линии полносимметричных колебаний. Преимущественное усиление активных в смешении неполносимметричных колебаний соответствует такой ситуации, когда возбуждение ведется внутри слаборазрешенной компоненты запрещенной полосы поглощения и она заимствует интенсивность из сильной полосы вибронно-связанного электронно-колебательного перехода [7].

Предлагаемый обзор посвящен резонансному ГКР (РГКР), которое возникает, когда частота, по крайней мере, одного из фотонов ω_1 и ω_2, участвующих в акте ГКР, либо же их суммарная частота попадают в область реальных квантовых переходов, характерных для рассеивающей среды. Это приводит к резкому (до 6 порядков) усилению регистрируемого сигнала и к его явной зависимости от свойств возбужденных состояний. Учет Вибронной структуры соответствующих переходов может быть проведен по аналогии с рассмотренным выше в РКР. Изложение Вибронной теории, расширенной на случай РГКР, представлено в первой части обзора. Сюда мы включили получение общих выражений для тензора рассеяния третьего порядка и для членов, описывающих интенсивность РГКР (аналоги членов A, B и C в РКР), оценки соотношения интенсивностей полносимметричных и неполносимметричных колебаний, а также фундаментальных колебаний и их первых обертонов. Особое внимание уделено некоторым вопросам теории колебательно-вращательного РГКР, которое в последние годы исследовано экспериментально в ряде газообразных систем. Рассмотрены свойства поляризации спектральных линий ГКР и соотношения между РГКР и люминесценцией, а также дана сводка правил отбора и высказаны соображения о симметрии тензора рассеяния для ГКР.

Вторая часть обзора посвящена описанию и обсуждению известного нам экспериментального материала по РГКР. Изложение мы подчинили принципу агрегатного состояния вещества, соответственно чему сначала рассматриваются газообразные молекулы, далее — молекулы, адсорбированные на частицах коллоидного серебра, и, наконец, твердые тела, представленные некоторыми массивными кристаллами и субмикроскопическими частицами, находящимися в диэлектрической стеклянной матрице.

Исследования адсорбированных на металле молекул имеют то преимущество, что при этом к усилению сигнала на молекулярных резонансах добавляется усиление на локальных поверхностных плазмонах, по

оценкам составляющее не менее 10^4 раз, благодаря чему в ряде случаев удалось получить спектры РГКР высших порядков, провести изучение обширной группы органических красителей разных классов в общефизическом и структурном аспектах, продемонстрировать влияние на интенсивность РГКР одновременно реализованных двойных резонансов на основной и удвоенной частотах возбуждающего излучения и установить ряд побочных эффектов. В целом эти эксперименты позволили апробировать некоторые выводы теории.

Резюмируя все изложенное выше, подчеркнем, что спектроскопия РГКР исключительно интересна в принципиальном отношении потому, в частности, что она несет уникальную научную информацию о свойствах основного и электронно-возбужденных состояний исследуемой системы. Наиболее полному извлечению этой информации способствуют измерения спектров возбуждения РГКР, что является нелегкой задачей. С чисто прикладной точки зрения исследования РГКР, особенно в сочетании со спектрами ИК поглощения и РКР, представляют большую ценность в связи с проблемой изучения молекулярной и кристаллической структуры вещества, что показано в обзоре на некоторых примерах. Допуская возможность реализации РГКР в весьма мощных световых полях, когда спонтанный процесс переходит в вынужденный, некоторые авторы рассматривают перспективу создания на этой основе источников когерентного ИК излучения [8]. Наконец, как уже отмечалось, использование резонансов весьма резко повышает пороговую чувствительность самого метода, что в высшей степени актуально.

Действительно, сигналы ГКР чрезвычайно слабы. В отсутствие резонансов отношение сечений ГКР и КР можно оценить как $(E/E_м)^2$, где E — амплитуда падающего электрического поля, а $E_м$ — напряженность микроскопического электрического поля в веществе, связывающего ту часть электронной подсистемы, поляризуемость которой ответственна за оптические процессы. Согласно обычным оценкам $E_м \sim 10^8$ В/см, в то время как напряженность падающих полей значительно меньше и ограничивается значениями, при которых возможен электрический пробой ($E \sim 10^6$ В/см, интенсивность излучения несколько ГВт/см^2).

О чрезвычайно малых сечениях процесса ГКР в прозрачных средах и возникающих по этой причине трудностях его регистрации легко судить по пионерской работе на эту тему Терхьюна, Мейкера и Савиджа [1] и последовавшим вскоре за ней другим публикациям [9, 10]. Например, в [1] спектры ГКР ряда жидкостей и плавленого кварца возбуждались импульсами рубинового лазера с модулированной добротностью при их пиковой мощности около 1 МВт, что близко к условиям электрического пробоя образцов. При этом сигналы ГКР составляли величину порядка одиночного фотоотсчета на один импульс. Впоследствии для возбуждения спектров стали применять импульсно-периодические лазеры умеренной мощности, но зато с большой частотой следования импульсов (до 10 кГц), что кардинальным образом облегчило эксперимент. Кроме того, весьма существенный прогресс коснулся и приемно-регистрирующей части: вместо обычных спектрометров с ФЭУ в качестве приемника были введены в употребление системы со спектрографами для выделения требуемого участка спектра, работающие в сочетании с многоканальными приемниками и соответствующей электроникой. Описание комплекса подобной аппаратуры содержится в [11, 12].

Таким образом, уже за счет совершенствования экспериментальных средств исследования удалось достичь значительного роста величины сигнала ГКР. Ранее подчеркивалось, что принципиально важным источником резкого повышения сечения самого процесса может быть использование резонансных условий возбуждения ГКР. В связи с этим заметим, что теоретический аспект последней проблемы рассмотрен впервые

Ахмановым и Клышко [13], а первые экспериментальные результаты получены Поливановым и Саяховым, которые обнаружили резонансное усиление сигнала ГКР в монокристалле CdS, меняя ширину запрещенной зоны при его нагревании [14].

Мы не сочли целесообразным выделение в настоящем обзоре части, посвященной технике эксперимента. Требуемая информация включена в те его разделы, где рассматриваются конкретные результаты исследований.

1. Вибронная теория в РГКР.

1.1. Общие выражения. Как известно, в дипольном приближении интенсивность излучения в единицу времени из состояния i в состояние f атома или молекулы равна [15]

$$I_{if} = \frac{4\omega_0^4}{3c^3} |\mu_{if}|^2; \tag{1.1}$$

здесь μ_{if} — матричный элемент дипольного момента перехода между состояниями i и f:

$$\mu_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} E_\sigma + \sum_{\sigma,\tau} \beta_{\rho\sigma\tau} E_\sigma E_\tau + \ldots, \tag{1.2}$$

где $\alpha_{\rho\sigma}$ и $\beta_{\rho\sigma\tau}$ — линейная и квадратичная поляризуемости системы, ρ, σ, $\tau = x, y, z$ — оси в системе координат, связанной с молекулой. Линейное слагаемое описывает обычное КР на частотах $\omega_0 = \omega_1 + \omega_{1f}$, $\hbar\omega_{1f}$ — разность энергий $E_i - E_f$ между состояниями i и f.

Квантово-механическое выражение для квадратичной поляризуемости β (гиперполяризуемости), описывающей процесс ГКР, получалось неоднократно различными методами [16, 17]. Приведем его в обозначениях [3]:

$$\beta_{\rho\sigma\tau}^{if} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \left[\frac{M_\rho^{fk} M_\tau^{kj} M_\sigma^{ji}}{(\omega_{ji} - \omega_1)(\omega_{kf} - \omega_0)} + \frac{M_\rho^{fk} M_\sigma^{kj} M_\tau^{ji}}{(\omega_{ji} - \omega_2)(\omega_{kf} - \omega_0)} + \right.$$
$$+ \frac{M_\tau^{fk} M_\rho^{kj} M_\sigma^{ji}}{(\omega_{ji} - \omega_1)(\omega_{kf} + \omega_2)} + \frac{M_\tau^{fk} M_\sigma^{kj} M_\rho^{ji}}{(\omega_{ji} + \omega_0)(\omega_{kf} + \omega_2)} +$$
$$\left. + \frac{M_\sigma^{fk} M_\rho^{kj} M_\tau^{ji}}{(\omega_{ji} - \omega_2)(\omega_{kf} + \omega_1)} + \frac{M_\sigma^{fk} M_\tau^{kj} M_\rho^{ji}}{(\omega_{ji} + \omega_0)(\omega_{kf} + \omega_1)} \right], \tag{1.3}$$

где $M_\rho^{fk} = \langle f | M_\rho | k \rangle$ — матричные элементы проекции дипольного момента перехода из состояния k в состояние f на ось ρ. $\hat{\beta}$ является тензором третьего ранга и в общем случае имеет 27 независимых компонент. В практически важном случае $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ тензор симметричен по двум последним индексам σ и τ и имеет 18 независимых компонент [3]:

$$\beta_{\rho\sigma\tau}^{nk} = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{r,s} \left[\frac{M_\sigma^{nr} M_\rho^{rs} M_\tau^{sk}}{(\omega_{sk} - \omega - i\Gamma_{sk})(\omega_{rn} + \omega - i\Gamma_{rn})} + \right.$$
$$\left. + \frac{M_\sigma^{nr} M_\tau^{rs} M_\rho^{sk}}{(\omega_{sn} + 2\omega - i\Gamma_{sn})(\omega_{rn} + \omega - i\Gamma_{rn})} + \frac{M_\rho^{ns} M_\sigma^{sr} M_\tau^{rk}}{(\omega_{sk} - 2\omega - i\Gamma_{sk})(\omega_{rk} - \omega - i\Gamma_{rk})} \right], \tag{1.4}$$

в котором k, n, r, s — индексы соответственно начального, конечного и промежуточных состояний, Γ_{ij} — ширина перехода $i \to j$.

В соответствии с (1.4) в ГКР возможны два типа резонансов: с обычной полосой однофотонного поглощения, ОФП, при $\omega \approx \omega_{rk}$ и с полосой двухфотонного поглощения, ДФП, когда $2\omega \approx \omega_{sk}$. В первом случае в (1.4) можно пренебречь вторым слагаемым, во втором — ограни-

читься рассмотрением только третьего слагаемого. Возможен также случай двойного резонанса, когда оба условия выполняются одновременно. При этом вклад последнего слагаемого по-прежнему оказывается доминирующим.

В РГКР по сравнению с нерезонансным вариантом его возбуждения (ГКР) соотношение между слагаемыми суммы (1.4) изменяется в пользу тех переходов, которые возбуждаются в резонансных условиях. Интенсивность РГКР становится зависящей от Вибронной структуры участвующих в акте состояний и от их взаимодействия с другими состояниями. Ограничимся рассмотрением случая рассеяния на колебательных подуровнях основного состояния, когда исходное и конечное электронные состояния совпадают между собой.

Запишем выражение (1.4) с учетом Вибронных функций в адиабатическом приближении. Взаимодействие электронных состояний будем учитывать по Герцбергу — Теллеру. При этом возмущенная взаимодействием волновая функция имеет следующий вид:

$$\varphi_s' = \varphi_s - \frac{1}{\hbar}\sum_{f\neq s}\sum_a \frac{V_{sf}}{\omega_{fs}} Q_a \varphi_f,$$

где φ_s — невозмущенная функция состояния s, $\hbar\omega_{fs}=\hbar(\omega_f-\omega_s)$ — разность энергий взаимодействующих состояний, V — оператор взаимодействия, равный изменению потенциальной энергии, вызываемой колебаниями ядер,

$$V = \sum_a h_a^0 Q_a,$$

где

$$h_a^0 = \left(\frac{\partial V}{\partial Q_a}\right)_{Q_a=0}.$$

В результате подстановок выражение для квадратичной поляризуемости приобретает вид [18, 19]

$$(\beta_{\rho\sigma\tau})_{k'n'',k'k''} = A + B + C, \tag{1.5}$$

где

$$A = \frac{2}{\hbar^2}\sum_{rr''}\sum_{s's''} L_{s's''}(2\omega)\, L_{r'r''}(\omega)\times$$
$$\times M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r'k'} \langle n''|s''\rangle\langle s''|r''\rangle\langle r''|k''\rangle, \tag{1.6}$$

$$B = -\frac{2}{\hbar^3}\sum_{r',r''}\sum_{s',s''}\sum_{f\neq r,s}\sum_a L_{s's''}(2\omega)\, L_{r'r''}(\omega)\times$$
$$\times\Big[M_\rho^{k's'}(h_a^0)^{s'f'} M_\sigma^{f'r'} M_\tau^{r'k'} \frac{1}{\omega_{f's'}}\langle n''|s''\rangle\langle s''|Q_a|r''\rangle\langle r''|k''\rangle +$$
$$+ M_\rho^{k'f'}(h_a^0)^{f's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r'k'} \frac{1}{\omega_{f's'}}\langle n''|Q_a|s''\rangle\langle s''|r''\rangle\langle r''|k''\rangle +$$
$$+ M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'f'} (h_a^0)^{f'r'} M_\tau^{r'k'} \frac{1}{\omega_{f's'}}\langle n''|s''\rangle\langle s''|Q_a|r''\rangle\langle r''|k''\rangle +$$
$$+ M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'r'} (h_a^0)^{r'f'} M_\tau^{f'k'} \frac{1}{\omega_{f'r'}}\langle n''|s''\rangle\langle s''|r''\rangle\langle r''|Q_a|k''\rangle\Big], \tag{1.7}$$

$$C = -\frac{2}{\hbar^3}\sum_{r',r''}\sum_{s',s''}\sum_{t\neq k}\sum_a L_{s',s''}(2\omega)\, L_{r',r''}(\omega)\times$$
$$\times\Big[(h_a^0)^{k't'} M_\rho^{t's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r'k'} \frac{1}{\omega_{t'k'}}\langle n''|Q_a|s''\rangle\langle s''|r''\rangle\langle r''|k''\rangle +$$
$$+ M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r't'} (h_a^0)^{t'k'} \frac{1}{\omega_{t'k'}}\langle n''|s''\rangle\langle s''|r''\rangle\langle r''|Q_a|k''\rangle\Big], \tag{1.8}$$

где i', i'' — индексы электронной и колебательной волновых функций i-состояния соответственно, $L_{s's''}(2\omega) = (\omega_{s's'',k'k''} - 2\omega - i\Gamma_{sk})^{-1}$, $L_{r'r''}(\omega) = (\omega_{r'r'',k'k''} - \omega - i\Gamma_{rk})^{-1}$.

Слагаемые A, B и C, входящие в (1.5), полностью аналогичны таковым в Вибронной теории РКР [6, 7, 20—22] и отражают вклад колебательной структуры актуальных полос ОФП и ДФП (член A) в интенсивность спектральных линий, а также роль взаимодействия электронно-возбужденных состояний между собой (член B) и с основным состоянием (член C).

Вдали от резонансов выражения (1.6) — (1.8) допускают некоторые упрощения. Пренебрегая ширинами переходов и учитывая, что в линейном приближении [20, 21]

$$L_{s's''}(2\omega) \approx \frac{1}{\omega_{s'k'} - 2\omega}\left(1 - \frac{\omega_{s's''} - \omega_{s'0}}{\omega_{s'k'} - 2\omega}\right),$$

$$L_{r'r''}(\omega) \approx \frac{1}{\omega_{r'k'} - \omega}\left(1 - \frac{\omega_{r'r''} - \omega_{r'0}}{\omega_{r'k'} - \omega}\right),$$

после суммирования по s'' и r'' получаем, что член A преобразуется в

$$A' = \frac{2}{\hbar^2}\sum_{r',s'} \frac{M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r'k'}}{(\omega_{s'k'} - 2\omega)(\omega_{r'k'} - \omega)}\delta_{n''k'} -$$
$$- \frac{2}{\hbar^3}\sum_{r',s'}\sum_a \frac{M_\rho^{k's'} M_\rho^{s'r'} M_\tau^{r'k'}}{(\omega_{s'k'} - 2\omega)(\omega_{r'k'} - \omega)}\left[\frac{(h_a^0)^{s's'}}{\omega_{s'k'} - 2\omega} + \frac{(h_a^0)^{r'r'}}{\omega_{r'k'} - \omega}\right]\langle n''|Q_a|k''\rangle, \quad (1.9)$$

а член B — в

$$B' = -\frac{2}{\hbar^3}\sum_{r',s',f'}\sum_a \frac{\langle n''|Q_a|k''\rangle}{(\omega_{s'k'} - 2\omega)(\omega_{r'k'} - \omega)} \times$$
$$\times\left\{\frac{1}{\omega_{f's'}}\left[M_\rho^{k's'}(h_a^0)^{s'f'} M_\sigma^{f'r'} M_\tau^{r'k'} + M_\rho^{k'f'}(h_a^0)^{f's'} M_\sigma^{s'r'} M_\tau^{r'k'}\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\omega_{f'r'}}\left[M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'f'}(h_a^0)^{f'r'} M_\tau^{r'k'} + M_\rho^{k's'} M_\sigma^{s'r'}(h_a^0)^{r'f'} M_\tau^{f'k'}\right]\right\}. \quad (1.10)$$

Первое слагаемое в (1.9) актуально только в гиперрэлеевском рассеянии (ГРР). Второе и третье слагаемые пропорциональны матричным элементам оператора взаимодействия $(h_a^0)^{s's'} = K_a^{s'}\Delta_a^{s'}$ и $(h_a^0)^{r'r'} = K_a^{r'}\Delta_a^{r'}$, в котором K и Δ — силовая постоянная и смещение потенциальной функции в соответствующих электронных состояниях. Поскольку для неполносимметричных колебаний $\Delta = 0$, (1.9) отражает преимущественное усиление полносимметричных колебаний при стремлении к резонансам $\omega \to \omega_{rk}$ и $2\omega \to \omega_{sk}$.

Из проведенного выше рассмотрения можно сделать следующие выводы. При приближении частоты падающего излучения к интенсивной полосе ОФП или ДФП с относительно большим сечением преимущественное усиление обеспечивается членом А, имеющим более резкую частотную зависимость, для полносимметричных колебаний. Если реализован резонанс со слабой полосой ОФП или ДФП, вблизи которой расположена интенсивная полоса, вклад члена А в рассеяние может быть мал по сравнению с членом В, описывающим усиление активных в смешении неполносимметричных колебаний. Таким образом, спектры РГКР, возбуждаемые в относительно слабой и относительно сильной полосах, могут в значительной степени различаться набором колебаний.

1.2. Правила отбора в ГКР. Правила отбора несколько различаются для тензоров ГКР, симметричных по всем трем индексам, когда имеется всего 10 независимых компонент, симметричных по двум последним индексам и несимметричных тензоров [2, 3]. Дадим сводку относящихся сюда результатов.

1. Все активные в ИК поглощении колебания разрешены и в ГКР.

2. В центросимметричных молекулах могут быть активны только нечетные колебания, т. е. в КР и ГКР выполняется альтернативный запрет.

3. В ГКР могут быть активны колебания, запрещенные в КР и ИК поглощении одновременно («молчащие моды»).

4. Для нецентросимметричных молекул некоторые типы колебаний активны в КР и ГКР одновременно. Однако имеются типы колебаний, разрешенные в ГКР, но запрещенные в КР и наоборот, запрещенные в ГКР, но разрешенные в КР.

5. Ряд колебаний, разрешенных для тензора общего вида, оказывается запрещенными в тензорах, симметричных по двум последним и по всем трем индексам; ряд колебаний, разрешенных в тензоре, симметричном по двум последним индексам, запрещены в полностью симметричном тензоре.

6. В ГКР нецентросимметричных молекул, кроме активных в ИК поглощении, разрешены и другие типы колебаний, запрещенных в ИК поглощении.

7. В центросимметричных средах, кроме дипольных колебаний, разрешены и другие типы колебаний, запрещенные в ИК поглощении.

Некоторые из перечисленных правил отбора могут нарушаться, если симметрия молекул изменяется в возбужденных электронных состояниях [19]. Пользуясь методом [23], легко показать, что для молекулярных групп, обладающих только одномерными неприводимыми представлениями, в ГКР разрешены те колебания, которые содержатся в разложении произведения $T_{\rho\sigma\tau}(G_0) \times \Gamma_{H_r}(G_0) \times \Gamma_{H_s}(G_0)$ по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы в основном состоянии G_0. Здесь $T_{\rho\sigma\tau}$ — тензорное представление, $\Gamma_{H_{r,s}}$ — приводимое в общем случае представление колебательного гамильтониана. В частности, если в возбужденных состояниях молекула теряет центр инверсии, в ГКР активизируются даже четные колебания.

В случае когда частота, форма и симметрия колебаний сохраняются в возбужденных состояниях, в гармоническом приближении разрешены только переходы с изменением колебательного квантового числа на единицу. Из [6] имеем

$$\begin{aligned}
\langle n'' | Q_a | k'' \rangle &= 0, && \text{если } v_{n''} \neq v_{k''} \pm 1,\\
&= \left[\frac{\hbar}{2\omega_a}(v_{k''}+1)\right]^{1/2}, && \text{если } v_{n''} = v_{k''} + 1,\\
&= \left(\frac{\hbar}{2\omega_a} v_{k''}\right)^{1/2}, && \text{если } v_{n''} = v_{k''} - 1,
\end{aligned}$$

где $v_{k''}$ и $v_{n''}$ — колебательные квантовые числа исходного и конечного состояний соответственно, ω_a — колебательная частота.

Появление обертонов и составных тонов возможно за счет раздельного или совместного влияния механической и электрооптической ангармоничностей. Если частоты колебаний в основном и возбужденном состояниях несколько различаются, появление спектра второго порядка возможно уже в гармоническом приближении. Для обертонов,

например, в этом случае возникает слагаемое вида

$$A'' = -\frac{1}{\hbar^3}\sum_{r',s'}\sum_{a}\frac{M_\rho^{k's'}M_\sigma^{s'r'}M_\tau^{r'k'}}{(\omega_{s'k'}-2\omega)(\omega_{r'k'}-\omega)}\times$$
$$\times\left(\frac{K_a^{s'}-K_a^{k'}}{\omega_{s'k'}-2\omega}+\frac{K_a^{r'}-K_a^{k'}}{\omega_{r'k'}-\omega}\right)\langle n''|Q_a^2|k''\rangle, \quad (1.11)$$

где $K_a^{i'}$ — силовая постоянная колебания a в состоянии i'. Правила отбора для обертонов в этой ситуации записываются так:

$v_{n''} = v_{k''} \pm 2.$

1.3. Соотношение интенсивностей полносимметричных, неполносимметричных и обертонных колебаний в ГКР. Как следует из (1.9), (1.10), интенсивность спектральных линий ГКР зависит от величины сечений ДФП при переходах в соответствующие актуальные состояния. ОФП вносит вклад в резонансное усиление сечений ДФП. Отношение интенсивностей линий полносимметричных и неполносимметричных колебаний (опускаем знаки суммы в (1.9), (1.10)) равно

$$\frac{I_{\text{пс}}}{I_{\text{непс}}} = \left|\frac{A'}{B'}\right|^2 = \left(\frac{\omega_{s's''}-\omega_{s'0}}{\omega_{s'k'}-2\omega}\right)^2\frac{\sigma_{sk}^{\text{ДФП}}}{\sigma_{fk}^{\text{ДФП}}}\left[\frac{2\Delta^{s'}}{(Q_a)_{01}}\right]^2. \quad (1.12)$$

Первый множитель в (1.12) в нерезонансных условиях имеет порядок 10^{-3}, однако его величина возрастает при $2\omega \to \omega_{s'k'}$, что отражает преобладающий рост интенсивности полносимметричных колебаний по мере приближения к сильной актуальной полосе ДФП. Число веществ, для которых известны величины сечений ДФП, невелико [24, 25]. Тем не менее имеющихся данных достаточно, чтобы оценить второй множитель величиной порядка 10^3. Наконец, третий множитель, согласно [20], по порядку величины равен 10, что приводит к оценке $(A/B)^2 \leqslant 10$.

Отношение интенсивности обертона, возникающего за счет изменения частоты колебания в возбужденном состоянии, к интенсивности основного тона, пользуясь (1.9) и (1.10), можно оценить как

$$\frac{I_{\text{об}}}{I_{\text{осн}}} = \left[\frac{(\omega_a^{s'})^2-(\omega_a^{k'})^2}{2(\omega_a^{s'})^2\Delta_a^{s'}}\frac{(Q_a^2)_{20}}{(Q_a)_{10}}\right]^2 \approx \left(\frac{\Delta\omega_a}{\omega_a}\right)^2\left[\frac{(Q_a^2)_{20}}{\Delta_a^{s'}(Q_a)_{10}}\right]^2. \quad (1.13)$$

Поскольку обычно $\Delta\omega_a/\omega_a \sim 10^{-1}$, а второй множитель имеет порядок 10^{-1}—10^{-2}, искомое отношение не превышает 10^{-3}—10^{-4}.

В резонансе следует ожидать интенсификации обертонов и составных тонов за счет влияния только электрооптической ангармоничности. Для полносимметричного колебания имеем

$$\frac{I_{\text{об}}}{I_{\text{осн}}} \approx \left[\frac{K_a^{s'}(\Delta_a^{s'})^2}{\hbar(\omega_{f'k'}-2\omega)}\right]^2\left[\frac{(Q_a^2)_{20}}{\Delta_a^{s'}(Q_a)_{10}}\right]^2. \quad (1.14)$$

Вне резонанса это отношение равно 10^{-4}—10^{-5}, однако оно быстро возрастает при приближении к сильной полосе ДФП. Так как знаменатель первого множителя в (1.13) ограничен полушириной электронного перехода $\Gamma_{sk} \sim 10^3$ см$^{-1}$, для частот $\omega_a \approx 10^3$ см$^{-1}$ отношение интенсивностей линий рассеяния второго и первого порядков составляет 10^{-1}—10^{-2}. Если актуальной в рассеянии является относительно слабая полоса ДФП, вибронно связанная с сильной, преимущественную интенсивность будут иметь составные тона, образованные комбинацией полносимметричных

и активных в смешении неполносимметричных колебаний. Ответственным за их появление будет выражение

$$B'' = \frac{2}{\hbar^3} \sum_{r',s',f'} \sum_{a,b} \frac{M_\rho^{k's'} (h_a^0)^{s's'} (h_b^0)^{s'f'} M_\sigma^{f'r'} M_\tau^{r'k'}}{(\omega_{s'k'} - 2\omega)^2 (\omega_{r'k'} - \omega)} \frac{1}{\omega_{f's'}} \langle n'' | Q_a Q_b | k'' \rangle, \quad (1.15)$$

имеющее более резкую частотную зависимость, чем основные тона неполносимметричных колебаний (1.10). В итоге для интенсивности составных тонов сохраняется оценка (1.14), где вместо $(Q^2)_{20}$ следует взять соответствующий множитель из (1.15).

1.4. Симметрия тензора ГКР. При исследовании вопроса о симметрии тензора КР было выяснено, что вдали от электронных и колебательных полос поглощения системы и в отсутствие вырождения основного электронного состояния (условия Плачека) тензор рассеяния с хорошей степенью точности симметричен [5]. Количественной мерой асимметрии служит отношение антисимметричной и симметричной частей тензора, для которой в [20] дается оценка

$$q \approx \frac{\hbar\omega/E_0^j}{1 - (\hbar\omega/E_0^j)} \frac{\hbar\omega_a}{E_0^j}, \quad (1.16)$$

где E_0^j и $\hbar\omega_a$ — энергии электронного и колебательного переходов соответственно. Эта оценка показывает, что в рассматриваемом случае (КР) антисимметрия может быть существенной только вблизи или внутри полос электронного поглощения, а в области прозрачности вещества ею можно пренебречь. Физически это связано с тем, что в нулевом приближении тензор КР симметричен, а его асимметрия связана с учетом колебательной структуры возбужденного электронного состояния и велика там, где этот учет необходим, т. е. в резонансных условиях возбуждения спектров КР.

Тензор ГКР (1.3), (1.4), как легко видеть, является несимметричным уже в нулевом приближении (в пренебрежении вибронной структурой возбужденных электронных состояний). Таким образом, асимметрия тензора ГКР должна обнаруживаться в широком диапазоне условий возбуждения, включая и область прозрачности вещества, и плачековская область для большинства соединений должна отсутствовать. Количественный критерий ситуации дается в [3], где показано, что тензор ГКР становится симметричным при выполнении условий $\hbar\omega/E_0^j$, $\hbar(2\omega \pm \omega_a)/E_0^j \ll 1$, однако практически осуществимо лишь условие $\hbar\omega/E_0^j$, $\hbar(2\omega \pm \omega_a)/E_0^j < 1$. Экспериментально антисимметрия тензора ГКР наблюдена в кристаллическом кварце [26] при возбуждении спектра в области прозрачности, где $\hbar(\omega_1 + \omega_2)/E_0^j \sim 0{,}3$, причем было показано, что симметричная и антисимметричная части сравнимы по величине. С другой стороны, тензор ГРР удовлетворяет условиям Клеймана, т. е. симметричен по всем индексам. Здесь имеется некоторая аналогия с электронным КР, для которого тензор рассеяния обычно имеет значительную антисимметричную часть, а тензор рэлеевского рассеяния симметричен [27].

1.5. Степень деполяризации спектральных линий. Для систем, элементы которых случайным образом ориентированы относительно неподвижной (лабораторной) системы координат, измерение отдельных компонент тензора ГКР невозможно. В [2] показано, что для полностью симметричного тензора ГКР после усреднения интенсивности рассеянного света от всех молекул по их ориентациям возможно выделе-

ние двух параметров A^2 и B^2, из которых первый может быть назван сферической частью квадратичной поляризуемости и имеет вид

$$A^2 = \sum_{i,j,k\text{-цикл}} (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{kki}),$$

а второй —

$$B^2 = \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{3}\sum_{i\neq j} \beta_{iii}\cdot\beta_{ijj} + \frac{11}{3}\sum_{i\neq j} \beta_{iij}. \tag{1.17}$$

При этом для естественно поляризованного падающего излучения при наблюдении рассеянного сигнала под прямым углом получено следующее выражение, описывающее степень деполяризации:

$$\rho' = \frac{4B^2}{7A^2 + 5B^2} \tag{1.18}$$

(для линейно поляризованного падающего излучения $\rho = \rho'/(2-\rho')$). Отсюда следует, что величина ρ' ограничена 4/5 ($\rho \leqslant 2/3$). В более общем случае, когда тензор симметричен только по двум последним индексам, из него можно выделить шесть инвариантов, преобразующихся как сферические функции, причем один из них проявляется только при эллиптической поляризации падающего излучения [28]. Как показано в [16, 28], симметричный тензор ГКР описывается двумя из этих инвариантов, а остальные соответствуют асимметричному тензору. В [29] рассмотрен случай, когда линия колебания, запрещенного в ИК поглощении, но разрешенного в ГКР (например, линия колебания симметрии a_1'' в молекуле симметрии D_{3h}), за счет асимметрии тензора имеет степень деполяризации, равную при возбуждении линейно поляризованным излучением ∞ (4 и 8/3 для циркулярно и естественно поляризованного света соответственно при наблюдении под 90°).

В случае колебательно-вращательного ГКР степень деполяризации с учетом асимметрии тензора при возбуждении спектра линейнополяризованным излучением и наблюдении под 90° равна [28]

$$D_\rho = \frac{1}{9}\,\frac{7\,|\widetilde{B}_\rho^{1(1)} + \sqrt{5}\,\widetilde{B}_\rho^{2(1)}|^2 + 21\,|\widetilde{B}_\rho^{2(2)}|^2 + 12\,|\widetilde{B}_\rho^{1(3)}|^2}{7\,|\widetilde{B}_\rho^{1(1)}|^2 + 2\,|\widetilde{B}_\rho^{1(3)}|^2}, \tag{1.19}$$

где

$$|\widetilde{B}_\rho^{s(l)}|^2 = \sum_\lambda |\widetilde{B}_{\rho\lambda}^{s(l)}|^2, \quad |\widetilde{B}_{\rho\lambda}^{s(l)}|^2 = \left|\left(\frac{\partial \widetilde{B}_\lambda^{s(l)}}{\partial Q_\rho}\right)\right|^2,$$

$\rho = 1, \ldots, 3p-6$, p — число нормальных колебаний, $|\widetilde{B}_{\rho\lambda}^{s(l)}|^2 = |\widetilde{B}_\lambda^{s(l)}(0)|^2$ для $\rho = 0$,

$$B_\lambda^{s(l)} = \sum_{i,j,k} C_{ijk}^{sl\lambda}\beta_{ijk},$$

$C_{ijk}^{sl\lambda}$ — коэффициенты, табулированные в [28, 30], β_{ijk} — тензор ГКР. Выражение для коэффициента обращения имеет вид

$$R_\rho = \frac{45\,|\widetilde{B}_\rho^{1(3)}|^2}{3\,|\widetilde{B}_\rho^{1(3)}|^2 + 21\,|\widetilde{B}_\rho^{2(2)}|^2 + 28\,|\widetilde{B}_\rho^{1(1)} - (\sqrt{5}/2)\,\widetilde{B}_\rho^{2(1)}|^2}. \tag{1.20}$$

Для симметричного рассеяния, описываемого лишь инвариантами $\widetilde{B}_\rho^{1(1)}$ и $\widetilde{B}_\rho^{1(3)}$, степень деполяризации D_ρ заключена в пределах $1/9 \leqslant D_\rho \leqslant 2/3$. В эти пределы также попадает степень деполяризации ГРР

[30]. Измеренное значение D_ρ в колебательно-вращательном РГКР молекул NH_3 равно 0,78 [31], что указывает на асимметрию ответственного за РГКР тензора.

1.6. Соотношение интенсивностей колебательно-вращательных компонентов ГКР. Теория вращательного и колебательно-вращательного ГКР дана в [28, 31] для симметричного и в [32] для несимметричного тензора ГКР. Вращательный гамильтониан в молекулярной системе координат записывается в виде

$$H_R = AJ_{x'}^2 + BJ_{y'}^2 + CJ_{z'}^2, \tag{1.21}$$

где $A=(1/2)I_{x'}^{-1}$, $B=(1/2)I_{y'}$, $C=(1/2)I_{z'}$, I_i — проекция момента инерции на ось i. Вращательные волновые функции имеют вид

$$|JKM\rangle = i^{J-K}\left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} D_{KM}^J(\Omega), \tag{1.22}$$

где квантовые числа J, K, M являются собственными значениями оператора $\mathbf{J}^2$ и его проекции на оси z' молекулярной и z лабораторной систем координат:

$$\begin{aligned} &\mathbf{J}^2|JKM\rangle = J(J+1)|JKM\rangle,\\ &J_{z'}|JKM\rangle = K|JKM\rangle,\\ &J_z|JKM\rangle = M|JKM\rangle, \end{aligned} \tag{1.23}$$

D_{KM}^J — матрицы Вигнера, $\Omega=\alpha$, β, γ — углы Эйлера. Собственные значения оператора H_R для молекул типа сферического волчка $(2J+1)^2$-кратно вырожденны и записываются в общем виде как

$$E_R = E_J = AJ(J+1). \tag{1.24}$$

Для симметричного волчка имеем

$$E_R = E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \tag{1.25}$$

с кратностью вырождения $2J(J+1)$.

Приведем выражения для интенсивности линий колебательно-вращательного ГКР молекулами типа симметричного волчка для линейно поляризованного падающего излучения и 90°-ной геометрии наблюдения [31]

$$I \sim \frac{1}{9}|\beta^{1,2}|^2 + \frac{2}{9}|\beta^{1,0}|^2 + \frac{1}{15}|\beta^{2,2}|^2 + \frac{2}{21}|\beta^{3,2}|^2 + \frac{2}{9\sqrt{5}}\operatorname{Re}(\beta^{1,2}\beta^{1,0*}), \tag{1.26}$$

где

$$\begin{aligned} |\beta^{l,Q}|^2 = \sum_{J_1''J_2'',K_2''K_1''} &(-1)^{-J_2''-J_1''-K_2''-K_1''}(2Q+1)(2l+1)\times\\ &\times(2J+1)(2J_1''+1)(2J_2''+1)(2J'''+1)\times\\ &\times\begin{Bmatrix} l & J & J'''\\ J_1'' & 1 & Q\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l & J & J'''\\ J_2'' & 1 & Q\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} J_1'' & Q & J\\ -K_1'' & -q & K\end{pmatrix}\times\\ &\times\begin{pmatrix} J_2'' & Q & J\\ -K_2'' & -q & K\end{pmatrix}\begin{pmatrix} J''' & 1 & J_1''\\ -K''' & p'' & K_1''\end{pmatrix}\begin{pmatrix} J''' & 1 & J_2''\\ -K''' & p'' & K_2''\end{pmatrix}\times\\ &\times\left|\sum_{s,v',p,p'}\frac{(M_{p''})_{ev''}^{gv'''}(M_p)_{sv'}^{ev''}(M_p)_{gv}^{sv'}}{\omega_{gv,sv'}-\omega}\begin{pmatrix} 1 & 1 & Q\\ p' & p & q\end{pmatrix}\right|^2\times\\ &\times(\omega_{gv,ev''}+\omega_{JK,J_1''K_1''}-2\omega-i\Gamma_{ev''}^{J_1''K_1''}/2)^{-1}\times\\ &\times(\omega_{gv,ev''}+\omega_{JK,J_2''K_2''}-2\omega-i\Gamma_{ev''}^{J_2''K_2''}/2)^{-1}. \end{aligned} \tag{1.27}$$

Суммирование проводится по вращательным квантовым числам J_1'', J_2'', K_1'', K_2'' промежуточного состояния, числа J, K и J''', K''' относятся к исходному и конечному состояниям. Индексы p, p', p'' нумеруют молекулярные оси координат, $|gv\rangle$, $|gv''\rangle$ — вибронные волновые функции начального и конечного состояний, $|sv'\rangle$, $|ev''\rangle$ — вибронные волновые функции промежуточных состояний. Здесь индексы 1 и 2 подчеркивают возможный вклад перекрестных членов в суммировании по вращательным подуровням в интесивность ГКР.

Для молекул типа асимметричного волчка выражение, описывающее относительные интенсивности колебательно-вращательных компонент ГКР, приведено в [32].

Правила отбора для переходов между вращательными подуровнями могут быть получены из (1.27). Из требования, чтобы были отличны от нуля входящие в (1.27) $3j$- и $6j$-символы, имеем $\Delta J = J''' - J = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ и $\Delta k = k'' - k = p + p' + p''$. В спектроскопии эти переходы обозначаются N, O, P, Q, R, S, *T*.

1.7. Соотношение между РГКР и люминесценцией. Классификация типов вторичного свечения. Как следует из (1.3), в процессе ГКР действуют, по крайней мере, четыре уровня: исходный, конечный и два промежуточных. Сечение ГКР зависит не только от величины дипольных моментов переходов между ними, но и от операторов их вибронного взаимодействия, а также от их релаксационных характеристик. Наиболее сильно последние сказываются в условиях резонансного возбуждения ГКР, например, когда $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{ik}$. При этом наряду с РГКР в зависимости от свойств состояния ($|k\rangle$) возможными становятся и другие процессы, в том числе и ДФП $i \to k$ с реальным заселением этого уровня и последующим его безызлучательным или же излучательным распадом с переходом на нижележащие уровни. Излучательный процесс (люминесценция при двухфотонном возбуждении) может происходить на те же состояния, что и РГКР, в связи с чем возникает проблема разделения этих двух типов вторичного свечения и определения их относительных вкладов в сигнал.

Ранее такая задача возникала применительно к случаю обычного РКР и однофотонной люминесценции. Важные результаты в этом направлении были получены при теоретическом изучении трехуровневых систем с амплитудной и фазовой релаксациями, характеризующими резонансный переход [33, 34]. Показано, что поглощение и последующая за ним фотолюминесценция в таких системах возникают только при учете фазовой релаксации. В случае ее экспоненциального хода (T_2-процесс) отношение интенсивностей КР и фотолюминесценции равно отношению скоростей амплитудной и фазовой релаксаций и не зависит от частоты возбуждающего света. Как установлено в [34], доля КР ($I_{кр}$) в общем вторичном свечении $I_0 = I_{кр} + I_{фл}$, где $I_{фл}$ — интегральная интенсивность фотолюминесценции, описывается выражением

$$\frac{I_{кр}}{I_0} = \frac{\gamma\,|\langle p\rangle|^2}{2\,\mathrm{Re}\,\langle p\rangle}, \tag{1.28}$$

в котором γ — скорость затухания заселенности резонансного уровня $|k\rangle$, учитывающего как излучательные, так и безызлучательные переходы,

$$\langle p\rangle = \int_0^\infty f(\tau)\exp\left[i(\omega_{ik} - \omega)\tau - \frac{\gamma}{2}\tau\right]d\tau,$$

$$f(\tau) = \left\langle \exp\left(i\int_0^\tau \omega(x)\,dx\right)\right\rangle,$$

$\omega(t)$ — изменение частоты перехода ω_{ik} вследствие взаимодействия с окружением. По смыслу $\omega(t)$ является случайной стационарной величиной с нулевым средним значением ($\langle\omega(t)\rangle=0$). Величина $I_{кр}/I_0$ в предположении, что $\omega(t)$ есть гауссова случайная функция, функция корреляции которой равна $\langle\omega(0)\omega(t)\rangle=\Delta^2\exp(-t/\tau_m)$, где $\Delta^2=\langle\omega^2(t)\rangle$, τ_m — время корреляции, вычислена в [34]. Оказалось, что $I_{кр}/I_0$ зависит от частоты, причем при удалении от резонанса ее величина стремится к единице. При δ-коррелированной модуляции $\omega(t)$ может быть введена скорость фазовой релаксации $\gamma_ф=1/(2T_2)$; тогда $f(\tau)=\exp(-\gamma_ф\tau)$, и

$$\frac{I_{кр}}{I_0}=\frac{\gamma}{2\gamma_ф+\gamma}$$

не зависит от частоты.

В работах [33, 34] также показано, что ширины компонент вторичных резонансных свечений определяются различными константами и могут быть неодинаковыми. Если спектральными ширинами источника возбуждения и конечного уровня можно пренебречь, то спектральная ширина линии КР изображается δ-функцией, а спектральная ширина полосы люминесценции — суммарной шириной резонансного уровня. Поэтому в предельном случае большой ширины промежуточного состояния оба компонента вторичного свечения легко могут быть разделены спектрально. При возбуждении КР импульсами света с длительностью короче времени жизни резонансного состояния можно реализовать временное разрешение КР и люминесценции: первый тип свечения возбуждается только в момент действия импульса, второй — экспоненциально релаксирует со скоростью, обратно пропорциональной времени жизни возбужденного состояния [33].

Очевидно, что все перечисленные закономерности полностью могут быть перенесены и на случай РГКР и двухфотонной люминесценции. Исследованием профилей возбуждения РКР и РГКР колебательно-вращательных переходов в газообразном аммиаке [35] показано, что спектральные ширины резонансных промежуточных состояний значительно превышают таковые индивидуальных полос вторичного свечения, и отсюда сделан вывод о принадлежности этих полос к рассеянию, а не к фотолюминесценции. В случае когда промежуточное состояние мало уширено, для идентификации типа вторичного свечения могут оказаться полезными измерения с временным разрешением [36].

2. Описание, обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов по РГКР.

2.1. Колебательно-вращательные переходы в газах. Преимущество простых молекулярных газов при низких и умеренных давлениях как объектов исследования РГКР в сравнении с большинством других систем состоит в узости свойственных им Вибронных переходов. Это обеспечивает реализацию больших коэффициентов резонансного усиления спектров. Но с другой стороны, при таких обстоятельствах возникает новая проблема идентификации истинного типа вторичного свечения, т. е. разделения РГКР и люминесценции. Некоторые теоретические соображения на этот счет даны в разделе 1.7. Практически проблема исчерпывается, когда имеется безызлучательная дезактивация резонансного состояния, протекающая со скоростями, по крайней мере, на порядок превышающими скорость колебательной релаксации в основном состоянии.

Именно такой случай был реализован при первом надежном наблюдении спектров РГКР на колебательно-вращательных (КВ) переходах

молекул NH_3 и ND_3 при двухфотонном резонансе возбуждающего излучения с полосой v_2'' перехода $^1A_1' - {}^1A_2''$ в работе [35] и в последовавшей за ней серии очень интересных публикаций той же группы [31, 37—39]. Резонансное состояние $^1A_2''$ является предиссоциационным и при возбуждении в него молекула диссоциирует с единичным квантовым выходом ($NH_3 \rightarrow NH_2 + H$). Ранее [39] было показано, что ширина вращательно-вибронных (ВВ) уровней состояния $^1A_2''$ (~ 60 см$^{-1}$) полностью определяется этим процессом, а в [35] установлено, что вклад люминесценции во вторичное свечение молекул при их двухфотонном возбуждении пренебрежимо мал. В этом смысле неоднозначна ситуация в других молекулах (CH_3I и CS_2), для которых также получен дискретный спектр вторичного свечения в газовой фазе при двухфотонном возбуждении [37], поскольку, несмотря на то, что и здесь резонансное состояние является предиссоциационным, но ширина ВВ уровней этого состояния сравнима с наблюдаемой шириной спектральных линий вторичного свечения (5—10 см$^{-1}$) и поэтому люминесценция может вносить в него значительный вклад.

На примере молекул NH_3 в [31, 37, 38] продемонстрировано, что полученные экспериментальные результаты могут быть качественно и даже количественно интерпретированы в рамках предложенной авторами ВВ теории РГКР (см. раздел 1.6), а изучение спектров возбуждения (СВ) линий РГКР позволяет определить возможные каналы протекания процесса рассеяния и, к тому же, получить информацию о константах дефазировки возбужденных ВВ уровней и на ее основе сделать выводы о механизме диссоциации молекул.

Спектры РГКР возбуждались перестраиваемым по частоте импульсным излучением, полученным смешением излучений лазера на жидком растворе красителя (накачка второй гармоникой лазера на ИАГ : Nd^{+3}) и его первой гармоники (1064 нм). Плотность мощности импульсов около 100 МВт/см^2, частота их следования 10 Гц. Рассеянное излучение регистрировалось в 90°-ной геометрии. Спектральный прибор — простой монохроматор с разрешением 5—6 см$^{-1}$. Сканирование спектра однократное. Спектры РГКР получены при совпадении удвоенной частоты падающего света с Вибронными полосами поглощения $v_2'' = 1$, 2 и 3 перехода $^1A_1' - {}^1A_2''$ (максимумы полос 425,6, 417,8 и 409,8 нм соответственно [31]). СВ для ряда линий в РГКР измерены при сканировании удвоенной частоты возбуждения вблизи и внутри полос $v_2'' = 2$ и 3 (419—416 и 411—407 нм соответственно [38]). Чтобы устранить поглощение рассеянного света, количественный анализ спектров проводился вблизи составного тона $\nu_1 + \nu_2^a$, имеющего стоксов сдвиг 4000 см$^{-1}$. Давление в рабочей кювете составляло 1—3 атм (содержание молекул около 0,1 М).

На рис. 1 приведены обзорные спектры аммиака при двухфотонном (РГКР) и однофотонном (РКР) возбуждениях в одной и той же полосе поглощения $v_2'' = 2$. Анализу спектров предпошлем описание Вибронной структуры поглощения молекул NH_3.

Спектр поглощения аммиака в области рассматриваемого электронного перехода содержит прогрессию на частоте ν_2 деформационного колебания изгиба, выводящего молекулу из плоскости. Инверсионное движение расщепляет уровни v_2 на симметричную и несимметричную пару a_1' и a_2''. Соответствующая схема Вибронных уровней, а также переходов в процессах КР и ГКР показана на рис. 2 [37].

Поскольку расщепление нижнего уровня сравнительно мало и составляет величину около 0,74 см$^{-1}$, то молекуле в основном состоянии с равной вероятностью можно приписать вибронную симметрию A_1' и A_2''. В группе симметрии D_{3h}, которой относится молекула NH_3, однофотон-

ный переход $A_1' - A_2''$ в дипольном приближении разрешен, а двухфотонный, напротив, запрещен, причем запрет может быть снят только за счет вибронного (герцберг-теллеровского) взаимодействия между электронными состояниями посредством асимметричного колебания $\nu_2(a_2'')$. В таком случае, как было показано в первой части обзора, основной вклад в интенсивность РГКР принадлежит члену В в выражении для компонент

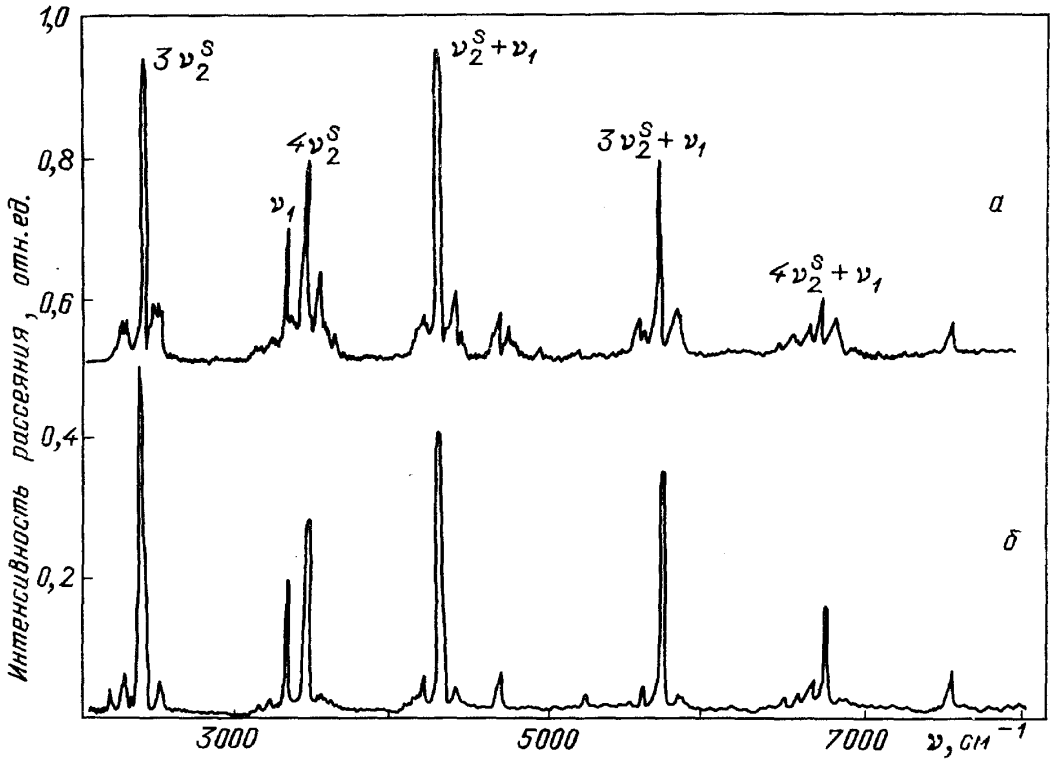


Рис. 1. *а* — Спектр РГКР NH_3 (8 атм), возбуждение 417,6 нм. *б* — Спектр РКР NH_3 (20 торр), возбуждение 208,8 нм [37]

тензора квадратичной поляризуемости. Авторы работы [37] проанализировали все возможные каналы формирования амплитуды РГКР для молекул аммиака с учетом того, что в КР разрешены колебательные переходы $a_1' \to a_1'$ и $a_2'' \to a_2''$, а в ГКР — переходы $a_1' \to a_2''$ и $a_2'' \to a_1'$. Ясно, что в данном случае в спектре РГКР должны наблюдаться линии асимметричных колебаний ν_1^a и ν_2^a и их асимметричные обертоны и составные тона типа $(2n+1)\,\nu_i^a + m\nu_j^s$, где $i, j=1, 2$; $m=0, 1, 2\ldots$, $n=1, 2\ldots$, а в спектре РКР — линии, соответствующие симметричным колебаниям ν_1^s (3461 см$^{-1}$), ν_2^s и их симметричным обертонам и составным тонам: $n\nu_i^s + 2m\nu_j^a$, где $i, j=1, 2$; $m, n=0, 1, 2\ldots$ Так как ν_2^s и ν_2^a отличаются между собой всего на $\sim$0,74 см$^{-1}$, а ν_1^s и ν_1^a — еще менее, то спектры РКР и РГКР на рис. 1 совпадают.

Теоретический анализ спектра РГКР молекул NH_3 проведен в [31, 38] на основе теории вращательного ГКР [28, 30], развитой в терминах неприводимых сферических тензорных операторов, где показано, что интенсивность ГКР молекулами типа симметричного волчка определяется в общем случае пятью инвариантами рассеяния — $|\beta^{l,q}|^2$, которые записаны в (1.26) настоящего обзора. Выражение для этого тензора, соответствующее условиям эксперимента обсуждаемой работы и учитывающее члены, резонансные по удвоенной частоте возбуждения, имеет вид (1.27). Применительно к молекулам NH_3 последнее выражение соответствует члену В. Запрет на двухфотонные переходы $^1A_1 \to {}^1A_2''$ приводит к

тому, что один из матричных элементов ВВ переходов $(M_p)_{gv}^{sv'}$ или $(M_p)_{sv'}^{ev''}$ в (1.27) будет формироваться за счет вибронного взаимодействия между подходящими электронными состояниями посредством колебания $\nu_2^a(a_2'')$. Следствием этого будет уменьшение интегральной интенсивности РГКР и появление в спектрах КВ переходов, относящихся лишь к колебанию ν_2^a и его асимметричным обертонам. В то же время, относительная интенсивность вращательных компонент в спектре РГКР, принадлежащих разрешенному колебательному переходу и определяемых в (1.27) множителями, которые содержат вращательные квантовые числа, остается неизменной.

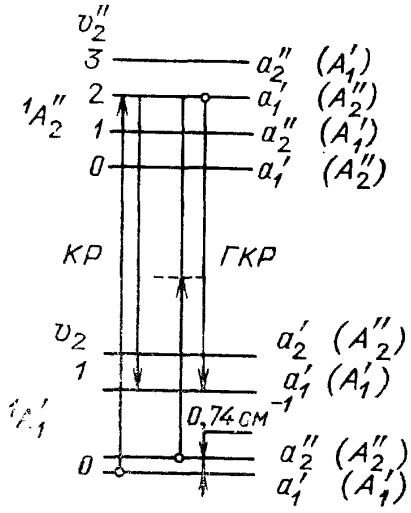


Рис. 2. Схема энергетических уровней NH_3 по координате v_2 для симметрии D_{3h}. Указаны электронные, колебательные и вибронные (в скобках) симметрии уровней, а также один из возможных каналов процессов РКР и РГКР [37]

Согласно правилам отбора по J и K для РГКР в аммиаке возможны пять резонансных ВВ уровней с $J''=J-2$, $J-1$, J, $J+1$, $J+2$, что приводит к появлению линий, относящихся к семи вращательным ветвям — N, O, P, Q, R, S и T. Анализ также показал, что интенсивность линии РГКР, относящейся к определенной ветви, определяется одним или несколькими каналами процесса, идущего через разные резонансные ВВ состояния, за каждый из которых ответственна та или другая компонента тензора $|\beta^{l,Q}|^2$ либо же несколько компонент вместе. Сравнение с экспериментальными спектрами позволяет установить вклад определенных компонент $|\beta^{l,Q}|^2$ в интенсивность РГКР.

На рис. 3 приведен участок спектра РГКР рассматриваемых молекул NH_3 в области колебания $\nu_1+\nu_2^a$, где разрешена структура, обусловленная вращательными переходами [31]. Как оказалось, в спектре проявляются линии, соответствующие лишь ветвям P, Q, R, что и обозначено на рисунке. Это возможно в случае, когда вклад в интенсивность вносит в основном компонента тензора рассеяния $|\beta^{1,0}|^2$. Оценки показали, что вклад компонент с $Q=2$ составляет около 5%. Аналогичная картина наблюдалась и при резонансном возбуждении с полосами поглощения $v_2''=1$ и $v_2''=3$.

В такой ситуации выражение (1.27) для интенсивности РГКР на переходах с $J''=J-1$, J, $J+1$ (P-, Q- и R-ветви) в лабораторной системе координат преобразуется к виду

$$
\begin{aligned}
I \sim |\beta^{1,0}|^2 &= \frac{J^2-K^2}{J}\,G_Q^0 \text{ — P-ветвь,}\\
&= \frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)}\,G_Q^0 \text{ — Q-ветвь,}\\
&= \frac{(J+1)^2-K^2}{J+1}\,G_Q^0 \text{ — R-ветвь,}
\end{aligned}
\qquad (2.1)
$$

где

$$G_Q^0 = \left| \sum_{s,v'} \frac{(M_z)_{ev''}^{gv'''} \left[(M_x)_{sv'}^{ev''} (M_x)_{gv}^{sv'} + (M_y)_{sv'}^{ev''} (M_x)_{gv}^{sv'} + (M_z)_{sv'}^{ev''} (M_z)_{gv}^{sv'} \right]^{\frac{1}{2}}}{(\omega_{gv,sv'} - \omega)(\Delta_Q - i\Gamma_{ev''}^{J''K''}/2)} \right|^2,$$

а

$$\Delta_Q = \omega_{gv,ev''} + (B_{v''} - B_v) J (J+1) + [(C_{v''} - B_{v''}) - (C_v - B_v)] K^2 - 2\omega$$

— отстройка удвоенной частоты возбуждающего излучения относительно частоты резонансного ВВ перехода ветви Q с данным J; B и C — вращательные константы симметричного волчка. Из приведенных выше выражений также видно, что спектры возбуждения (СВ) линий РГКР в случае P-, Q- и R-ветвей имеют один резонанс лоренцевского типа с шириной, определяемой $\Gamma_{ev''}^{J''K''}$, вообще говоря, зависящей от J''.

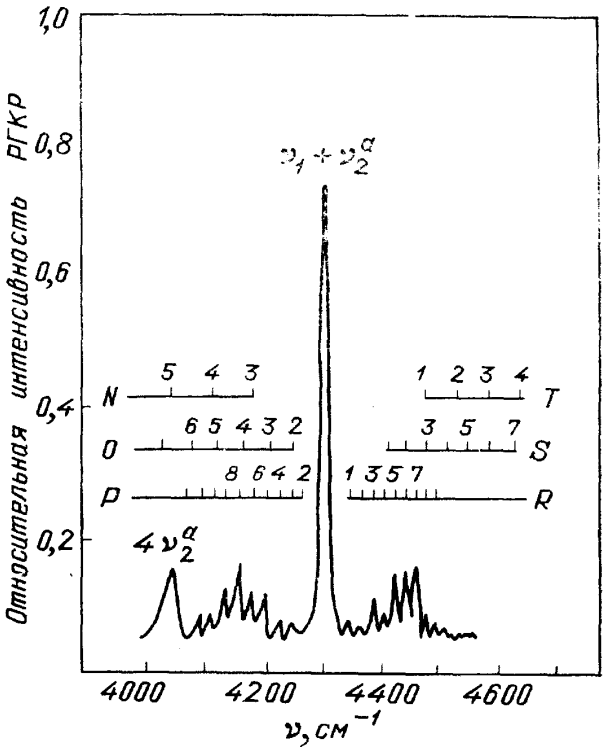


Рис. 3. Участок спектра РГКР NH_3 в области колебания $\nu_1 + \nu_2^a$. Резонанс с полосой $v_2'' = 2$. Показано, как должны быть расположены полосы, соответствующие разным ветвям [31]

Действительно, полученные экспериментально СВ для линий РГКР вращательных переходов ветви R при резонансе с полосами $v_2'' = 2$ и $v_2'' = 3$ [38] подтвердили наличие одиночного резонанса, хорошо аппроксимируемого контуром лоренцевского типа с одним подгоночным параметром $\Gamma_{ev''}^{J''K''}$, что иллюстрирует рис. 4. Такая подгонка была использована в [38] с целью измерения ширины резонансных ВВ уровней NH_3 для $v_2'' = 2$, 3 и $J'' = 1$—8 и определения соответствующих времен полной дефазировки. Полученные значения хорошо согласуются с временами, найденными для $v_2'' = 2$ ранее методом РКР, и обнаруживают аналогичную зависимость от J'', уменьшаясь от 119 до 76 фс при увеличении J'' от 1 до 8. Это обстоятельство, а также совпадение относительных интенсивностей с расчетным значением, полученным по формуле (2.1), подтверждают адекватность предложенной теории реальному процессу РГКР. Для $v_2'' = 3$ наблюдалась подобная же зависимость — при возрастании J'' от 1 до 8 времена полной дефазировки ($\tau = 2\pi c/\Gamma_{ev''}^{J''K''}$) уменьшались от 68 до 47 фс.

Поскольку константа $\Gamma_{ev''}^{J''K''}$ определяется фотодиссоциацией, а именно процессом $NH_3 \to NH_2 + H$, оказалось возможным исследовать влия-

ние на ее протекание вращательного движения. Зависимости скорости фотодиссоциации от квантового числа J'' для $v_2'' = 2$, 3 позволили авторам [38] сделать вывод о центробежном механизме понижения барьера туннелирования атома H как о преобладающем в процессе фотодиссоциации молекул NH_3 при их возбуждении на уровни $v_2'' = 2$ состояния $^1A_2''$.

Хотя аналогичную информацию можно извлечь и из спектров РКР [39], однако в данном случае метод РГКР оказывается предпочтительнее. Поскольку в РГКР молекул NH_3 преобладает вклад одного инварианта тензора рассеяния, в спектре обнаруживаются лишь три вращательные ветви, СВ которых имеют один резонанс, благодаря чему существенно облегчается анализ спектров по сравнению со спектрами РКР, где три типа резонансов приводят к появлению пяти ветвей с перекрывающимися линиями. Кроме того, двухфотонное возбуждение с частотной перестройкой в дальней УФ области легче осуществить, чем однофотонное, ввиду большей доступности источников возбуждения.

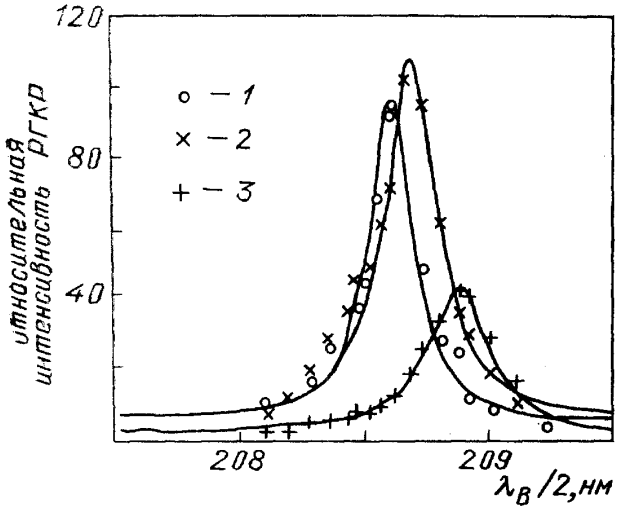


Рис. 4. Экспериментальные СВ линий РГКР NH_3, относящиеся к ветви R с $J''=2$ (*1*), 4 (*2*) и 7 (*3*). Показан результат аппроксимации по формуле (2.1) с $\Gamma=47$, 59 и 64 см$^{-1}$ для $J''=2$, 4 и 7 соответственно [38]

Отметим, что исчезающе малые потери на поглощение возбуждающего РГКР излучений в исследуемой среде при двухфотонном резонансе позволяют включить в процесс рассеяния значительно большее, по сравнению с РКР, число рассеивающих центров за счет увеличения как освещаемого объема, так и концентрации центров. Это дало возможность в цитируемых выше работах получить для NH_3 сигналы РГКР, сравнимые по абсолютной величине с сигналами РКР [35].

2.2. Молекулы органических красителей. Все результаты по РГКР названных соединений, являющиеся содержанием настоящего раздела, получены при адсорбции молекул на агрегированных частицах коллоидного серебра, т. е. в условиях гигантского усиления регистрируемых сигналов [40—48]. Это позволило резко (до $\sim 10^4$ раз) интенсифицировать спектры, что экспериментально впервые показано в работе [40]. Вместе с тем адсорбция обеспечила радикальное подавление люминесцентного фона, что позволило получить спектры РГКР люминесцирующих красителей, а также их спектры РКР, необходимые для сопоставлений. Исходный золь был получен восстановлением Ag_2O в воде водородом [49] и содержал сферические частицы со средним диаметром ~ 30 нм. Агрегация достигалась добавлением $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора NaCl, в результате чего образовывались компактные кластеры со средним раз-

мером 150—200 нм. Спектры экстинкции исходного и агрегированного гидрозоля приведены на рис. 5 [40].

Эффект усиления обычного КР при адсорбции молекул на шероховатой поверхности разных металлов, в частности серебра, детально и во всех аспектах исследован последние 15 лет [50, 51]. Большинство из полученных при этом результатов справедливо и для нелинейных процессов. Дадим сводку относящихся сюда главных выводов.

Общепризнано, что эффект гигантского усиления обусловлен химическим или электромагнитным механизмами либо же их одновременным действием [51]. Первый механизм специфичен для типа молекул адсорбата и связан с образованием химических комплексов, например переноса заряда с полосой поглощения, попадающей в область возбуждения спектров, вследствие чего происходит резонансное возрастание их интенсивности. При этом, как правило, наблюдается заметная перестройка не только электронной, но и колебательной системы энергетических уровней, что проявляется в изменении положения, числа и относительной интенсивности спектральных линий адсорбированных молекул, а также находит отражение и в их спектрах возбуждения (СВ). Второй механизм

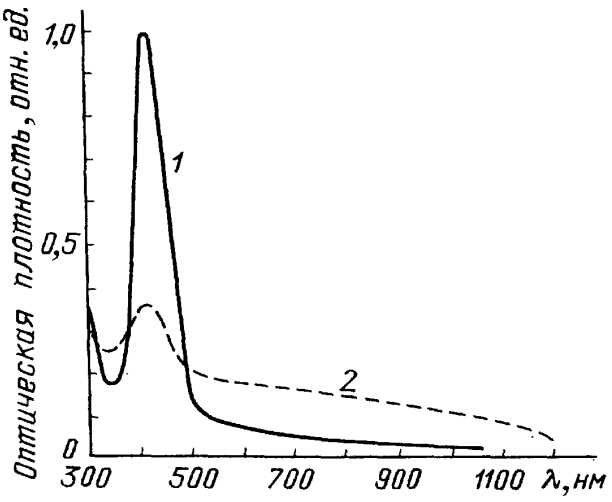


Рис. 5. Спектры экстинкции исходного (*1*) и агрегированного (*2*) гидрозолей серебра [40]

связан с локальным увеличением эффективного электромагнитного поля, действующего на молекулу вблизи поверхности металла при возбуждении в нем локальных плазменных колебаний (локальных плазмонов, ЛП) и не зависит от типа и вообще от наличия адсорбированных молекул на поверхности. Именно этим механизмом обусловлено резкое возрастание эффективности генерации второй гармоники шероховатой поверхностью или же системой ультрадисперсных частиц металла.

С целью выяснения вопроса, в какой мере при анализе спектров РГКР адсорбированных молекул можно использовать данные колебательной и Вибронной спектроскопии молекул в растворах, было проведено сравнение спектров РКР адмолекул и молекул в растворах при сопоставимых условиях возбуждения. В тех случаях, когда такое сопоставление удалось провести, оказалось, что спектры практически идентичны по набору и относительной интенсивности линий [44, 45]. В других случаях сравнение велось со спектрами РКР твердых растворов красителей в КВг, что менее корректно [46, 47].

В отношении Вибронных спектров удалось провести сопоставление спектров поглощения или несущих аналогичную информацию СВ РКР

молекул в растворах с СВ РКР адмолекулами. Оказалось, что они хорошо совпадают по положению и ширине [52].

Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно слабом влиянии адсорбции на колебательную и электронную подсистемы молекул и дают основания использовать необходимые для анализа данные (положение и ширины Вибронных переходов, величины сечений ОФП и ДФП) молекул в растворах.

В [40, 41] отмечено, что возрастание интенсивности РГКР адсорбированными молекулами наблюдается одновременно с появлением в области длины волны возбуждающего излучения (1064 нм) полосы поглощения гидрозоля при агрегации его частиц, которая согласно [53] связана с полосой возбуждения ЛП. Одновременно наблюдалось также резкое возрастание рассеяния во вторую гармонику (РВГ). Такое поведение характерно для электромагнитного механизма, где фактор усиления ГКР и РВГ имеет вид [51]: $K(\omega_p) \sim |g(\omega_i)|^4 |g(\omega_p)|^2$ (множители $g(\omega_i)$ и $g(\omega_p)$ описывают возрастание локального поля на частоте возбуждающего (ω_i) и рассеянного (ω_p) излучений). В совокупности с фактом отсутствия сильного влияния адсорбции на вибронные спектры молекул, отмеченным выше, это позволило сделать вывод о преобладающем вкладе в усиление РГКР молекул красителей, исследованных в [40—48], электромагнитного механизма. Преобладание электромагнитного механизма дало основания, с учетом того, что в исследованных системах интенсивность РВГ определяется в основном рассеянием на частицах серебра [46], использовать сигналы РВГ в качестве внутреннего эталона для исследования вкладов молекулярных резонансов в интенсивность РГКР [47].

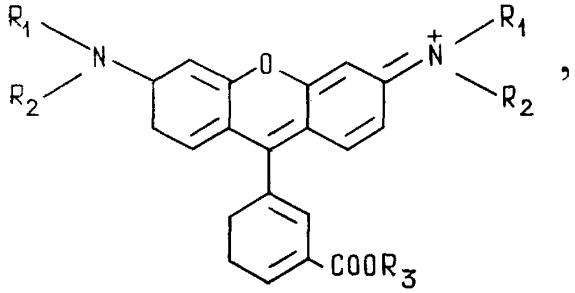
Резкое увеличение эффективности процесса РГКР при адсорбции молекул наряду с действием молекулярных резонансов позволили зарегистрировать с помощью стандартной аппаратуры интенсивные и информативные спектры РГКР от множества родаминов, пиронинов и других красителей класса акридиновых, индигоидных, полиметиновых и т. д., имеющих длинноволновые полосы ОФП в области длин волн 500—1000 нм.

Спектры РГКР возбуждались излучением 1064 нм квазинепрерывного лазера на кристалле АИГ: Nd^{+3} с пиковой мощностью 10 кВт и частотой следования импульсов ~ 10 кГц. Для получения спектров усиленного и обычного РКР применялись излучения второй гармоники того же лазера либо же ионного аргонового лазера. Спектральный прибор — двойной монохроматор ДФС-24 с усилением по постоянному току. При сопоставлении спектров РГКР и РКР считалось, что сравниваемые линии относятся к разным типам колебаний, если различия в их частоте не менее 4 $см^{-1}$. Водонерастворимые красители вводились в гидрозоль серебра через промежуточные растворители — ацетон, этанол, пиридин. Типичные молекулярные концентрации в объеме составляли 10^{-6}М, а в некоторых случаях — на два порядка ниже.

Поскольку ранее было показано, что полосы ДФП в процессе РГКР играют ту же роль, что и полосы ОФП для РКР, обратимся сначала к тем соединениям, чьи спектры ДФП известны либо же для которых имеется менее полная информация о ДФП. К числу их относятся родамины 6G и 110 (Р6G и Р110 соответственно), а также акридиновый оранжевый (АО). Спектры ДФП первых двух красителей получены в [54], а для АО измерены сечения ДФП и в [55] установлена симметрия нижних электронных состояний.

Отметим еще, что выбор названных объектов исследования в целом позволяет провести наиболее последовательное сопоставление результатов эксперимента с выводами теории. Родамины и родственные им ксантеновые красители имеют структурную формулу следующего

вида:



где $R_{1,2}=H$, CH_3, C_2H_5; $R_3=H$, C_2H_5. В пиронинах и акридиновом красном отсутствует фенильный радикал, а в ксантеновом фрагменте АО, кроме того, гетероатом О заменен на N.

Авторами работы [56] установлено, что наличие карбоксифенильной группы в родаминах не оказывает существенного влияния на πэлектронную систему ксантенового фрагмента (определяющую свойства нижних электронных уровней молекул) по причине ортогональности плоскостей обоих фрагментов. Благодаря этому симметрия электронных уровней молекул в целом такова же, как и ксантенового хромофора (C_{2v}).

Согласно теоретическим расчетам (56) и поляризационным измерениям спектров ОФП и ДФП, родаминов [55—58], а также их люминесценции, схема соответствующих электронных уровней имеет вид, показанный на рис. 6. Дипольный момент однофотонного перехода $S_0\to S_1(1^1A_1—1^1B_2)$ лежит в плоскости z, y ксантенового скелета и направлен вдоль большой оси y. Дипольные моменты переходов $S_0\to S_n$, $n=2$, 3, 4 примерно на порядок меньше, причем в случае $S_0\to S_2$, $S_0\to S_4(A_1\to A_1)$ направлены вдоль оси z. Спектр ОФП молекул P6G приведен на рис. 6. Хотя формально в группе C_{2v} одновременно разрешены одно- и двухфотонные переходы между состояниями A_1 и B_2, но из экспериментальных данных для ДФП в P6G ([54]; рис. 6, *3)* следует, что переход $1^1A_1\to 1^1B_2$ в действительности весьма слаб и разрешается в основном неполносимметричными колебаниями b_2 за счет вибронного взаимодействия между состояниями $S_1(B_2)$ и $S_4(A_1)$, поскольку двухфотонный переход в состояние S_4, согласно [57], для молекул P6G хорошо разрешен и характеризуется сечением, на два порядка большим. Для P110 картина аналогична.

Спектры РГКР и РКР для молекул P6G в фундаментальной области приведены на рис. 7. Видно, что оба типа спектров отличаются друг от друга как по частотам почти всех линий, так и по распределению интенсивностей. Обращает на себя внимание пренебрежимо малая интенсивность линий в «низкочастотной» (<1190 см$^{-1}$) области спектра РГКР. Аналогичные особенности были обнаружены и в случае родаминов 3B, 1/2B и 110. Отметим, что спектры РГКР последних двух красителей соответственно в ~ 10 и 100 раз слабее спектров P6G, что сопоставимо с уменьшением остроты резонанса.

Установленные закономерности нашли качественное объяснение в рамках изложенной в первой части обзора теории РГКР [45]. Действительно, резонанс с сильной полосой ОФП приводит к преимущественному усилению полносимметричных колебаний (a_1) в спектрах РКР молекул P6G (см. рис. 7, *б*) и определяется франк-кондоновским слагаемым А [6, 7]. Однако возбуждение спектра РГКР того же вещества производится в области слабой полосы ДФП, разрешенной благодаря герцберг-теллеровскому взаимодействию. Тогда основной вклад в интенсивность РГКР вносит уже член В (формула (1.10)), что и является причиной избирательного усиления тех неполносимметричных колебаний,

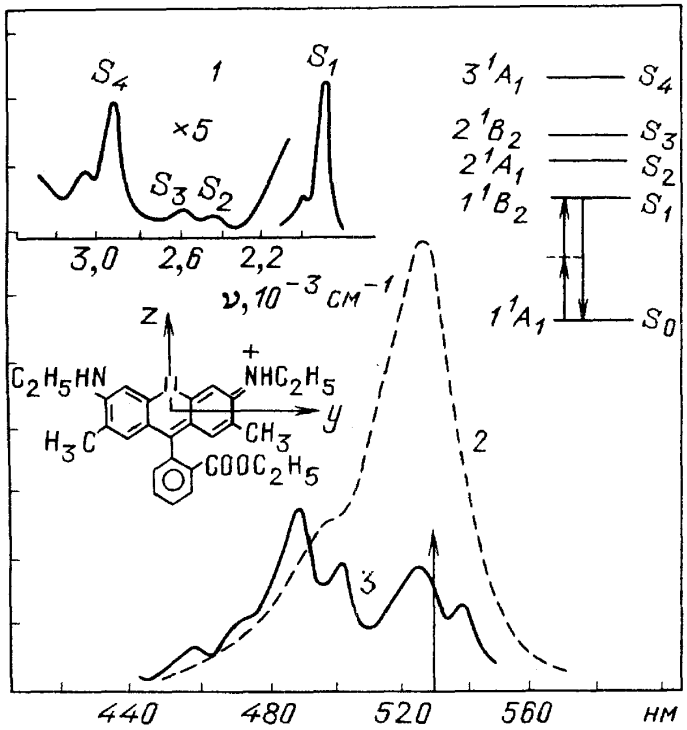


Рис. 6. *1* — спектр ОФП родамина 6G в этаноле при 77 К [58]; *2* и *3* — соответственно спектры ОФП и ДФП красителя при 300 К [54]. Приведены структурная формула и схема электронных уровней с указанием их симметрии. Показано положение удвоенной частоты возбуждающего света

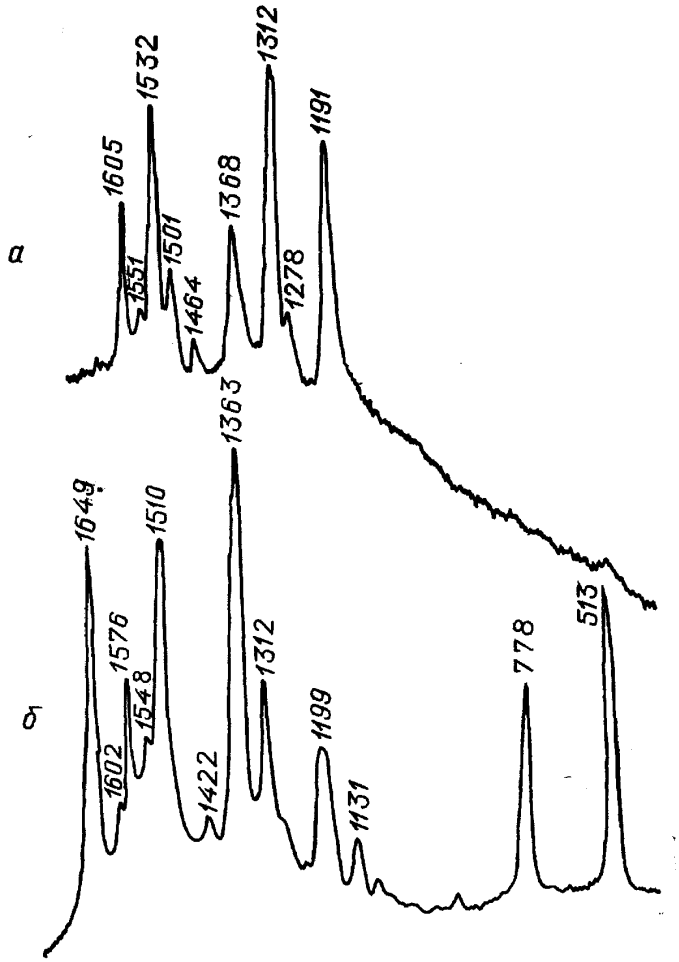


Рис. 7. *а* и *б* — Соответственно спектры РГКР и РКР родамина 6G, адсорбированного на частицах серебра. Указаны частоты линий в см⁻¹

которые наиболее активно смешивают состояния S_1 и S_4. В случае если при возбуждении молекул в состояния и S_4 сохраняется симметрия ксантенового скелета (C_{2v}), смешивающие колебания должны иметь симметрию b_2, поскольку моменты переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_4$ направлены соответственно вдоль осей y и z, а $B_2(y) \times b_2 = A_1(z)$. Таким образом, в спектре РГКР молекул Р6G проявляются неполносимметричные колебания b_2 (см. рис. 7, *а*), что и приводит к отчетливому его отличию от спектра РКР. Аналогичный вывод можно сделать и для остальных упоминавшихся красителей (родаминов 3В, 1/2В и 110).

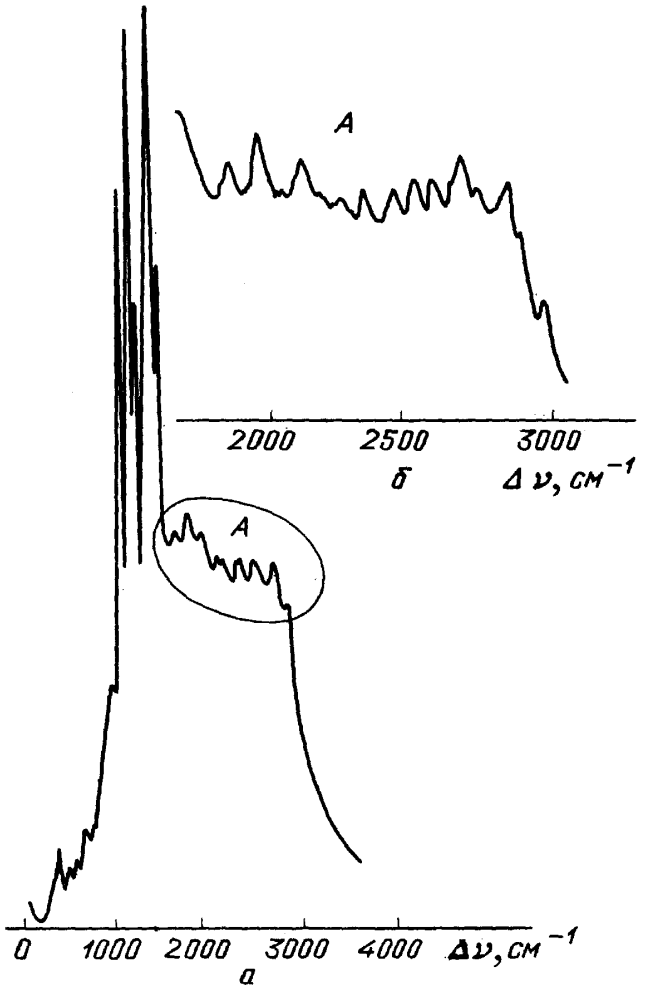


Рис. 8. Спектр РГКР родамина 6G (*а*) и более подробно (*б*) его обертонная область [43]. Частоты обертонных колебаний и их интерпретация приведены в табл. I

К тем же результатам приводит и сравнительный анализ спектров РГКР и РКР второго порядка для родаминов 6G, и 3В. На рис. 8 в качестве примера представлен спектр РГКР родамина 6G в фундаментальной и первой обертонной областях [43]. Одним из следствий вибронной теории РГКР является то, что в случае преобладания члена В в обертонной области будут также содержаться линии неполносимметричных колебаний, в нашей ситуации также симметрии b_2. С другой стороны, симметрия обертонов и составных тонов определяется симметрией исходных фундаментальных колебаний. Так как в группе симметрии C_{2v} имеется единственная возможность образования высших тонов нужной симметрии ($b_2 = b_2 \times a_1$), то в первой обертонной области спектра РГКР следует ожидать появления лишь составных тонов, образованных двумя колебаниями, одного (a_1), активного в РКР, и другого (b_2) — активного в РГКР. Этот вывод полностью подтверждается экспериментально (табл. 1) [43], что позволяет объяснить наличие в обоих спект-

рах общей линии ($\sim$1312 см$^{-1}$) как случайное совпадение частот разных по симметрии колебаний. Полученные для исследованных родаминов результаты позволяют также заключить, что в этом случае относительная интенсивность линий РГКР в фундаментальной и обертонной областях соответствует оценкам, сделанным в рамках предложенной теории процесса.

Таблица I. Идентификация обертонных полос в спектре РГКР родамина 6G [43]

Частоты линий в спектрах, см$^{-1}$			Частоты линий в спектрах, см$^{-1}$		
Обертоны РГКР	Линии РГКР	Линии РКР	Обертоны РГКР	Линии РГКР	Линии РКР
1805	1191	613	2695	1191	1510
1917	1312	613	2733	1532	1199
2100	1312	778		1368	1363
2387	1191	1199	2835	1191	1649
2495	1191	1312	2891	1532	1363
2564	1368	1199	2959	1312	1649
2629	1312	1312	3177	1532	1649
				1605	1576

Качественно по-иному ведет себя один из красителей класса акридиновых — АО, чьи спектры РГКР и РКР содержат одинаковый набор линий с близкими относительными интенсивностями, что видно на рис. 9. Как уже отмечалось, молекулы АО по структуре аналогичны молекулам пиронина (П), но в качестве гетероатома содержат N вместо O. Эта замена, однако, не меняет симметрии хромофора, а следовательно, и его электронных состояний. Существенное же отличие АО от красителей родаминового ряда заключается в том, что ему свойственно весьма большое сечение ДФП для перехода $S_0 \rightarrow S_1$, непосредственно измеренное в [55]. Этот факт, а также сравнение сечений ДФП света с линейной и круговой поляризацией дало основание авторам [55] предположить, что состояния S_0 и S_1 в данном случае имеют одну и ту же симметрию. Вместе с тем прямые измерения показывают, что рассматриваемый переход интенсивен и в ОФП (см. вставку на рис. 9). Возможное согласование перечисленных результатов проводится в [55] на основе квантово-химического анализа и учета специфики вклада разных электронных конфигураций в состояние S_1 акридинов [59]. С точки зрения вибронной теории РГКР существенно, что в данной ситуации для обоих типов спектра — РГКР и РКР — резонансным является одно и то же электронное состояние (S_1), в которое хорошо разрешены одно- и двухфотонные переходы. Тогда интенсивность обоих процессов рассеяния определяется франк-кондоновским механизмом (член A), с чем связано преимущественное усиление полносимметричных колебаний (a_1) в спектрах каждого из типов, а следовательно, идентичность последних, что и наблюдается экспериментально.

Отметим еще, что, согласно измерениям в [45], интенсивности в спектрах РГКР молекул Р6G и АО оказываются сравнимыми. В то же время теория предсказывает, что доля члена А в интенсивности рассеяния должна быть приблизительно на два порядка больше, чем члена В. Но это справедливо лишь в случае равенства моментов переходов и при одинаковых резонансных условиях возбуждения. Учет того, что для АО резонанс является менее острым, а моменты переходов меньше, чем для молекул Р6G, позволяет констатировать отсутствие противоречия с теорией.

Хотя и менее убедительно интерпретируемые, но все же интересные результаты получены и для ряда других родаминов и красителей близ-

ких классов. Установлено [45], что в спектрах РГКР и РКР родаминов В и С при общем несовпадении линий по частотам интенсифицируются линии в сравнительно низкочастотной области (менее ~ 1150 см$^{-1}$), а в таких спектрах родамина S, пиронинов В и Ж и акридинового красного, кроме того, появляется много общих линий, в том числе и линия ~ 1650 см$^{-1}$, по-видимому, принадлежащая полносимметричным колебаниям связей C=C ксантенового скелета, что иллюстрируется рис. 10 для родамина S.

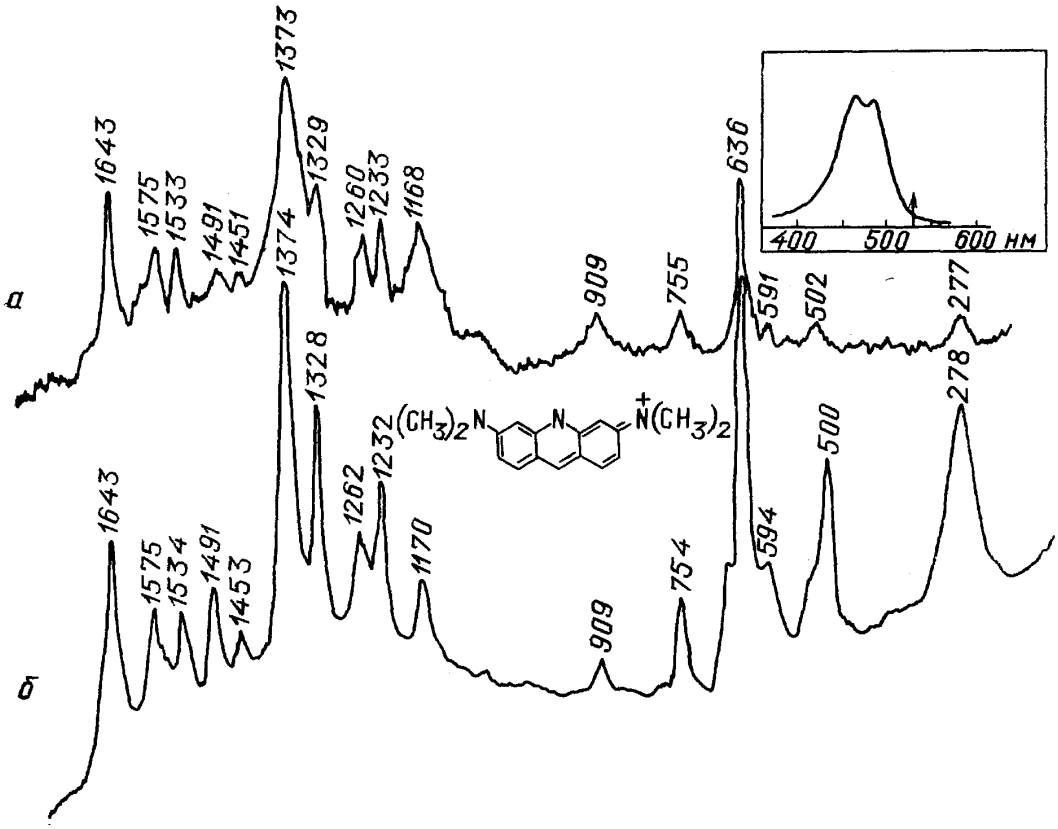


Рис. 9. Спектры РГКР (*а*) и РКР (*б*) акридинового оранжевого [45]. Приведены структурная формула и положение длинноволновой полосы ОФП красителя

Что касается интенсификации сравнительно низкочастотных колебаний, то при условии преобладающего вклада в рассеяние члена В это может указывать, например, на деформацию плоскости ксантенового скелета данных молекул в возбужденном состоянии S_4, сопоставимую с понижением симметрии молекулы до C_2. В таком случае в процессе смешения электронных состояний могут принимать участие и проявляться в РГКР деформационные неплоские колебания симметрии b_1. Меньшую жесткость ксантенового скелета у данной группы молекул естественно связать с отсутствием у них карбоксифенильной группы, которая, согласно [60], уменьшает подвижность аминогруппы в возбужденном состоянии.

С другой стороны, обнаружение в спектрах РГКР полносимметричных колебаний, сравнимых по интенсивности с неполносимметричными, свидетельствует об увеличении относительного вклада в РГКР члена А, который, вообще говоря, не запрещен по симметрии для рассматриваемой группы молекул. Адекватные изменения должны наблюдаться и в спектрах ДФП тех же молекул. К сожалению, таких данных в литературе нет, что не позволяет сделать корректные заключения о деталях процесса РГКР в том случае, когда он одновременно определяется франк-кондоновским и герцберг-теллеровским механизмами. Полезной

может также оказаться информация, которую обычно удается извлечь из сравнения спектров возбуждения РГКР и спектров ДФП.

Встречаются, однако, ситуации, когда совместное изучение даже трех типов колебательных спектров — РКР, РГКР и ИК поглощения — все же не дает непротиворечивого доказательства истинной структуры молекул. Примером может служить краситель трифенилметанового класса, так называемый кристаллический фиолетовый [44, 45]. Причина, вероятно, заключается в том, что отсутствие тех или других аналитических спектральных линий РКР или РГКР может быть связано не только с нарушением правил отбора, но и с низкой интенсивностью линий, в частности, обусловленной разной остротой резонансов.

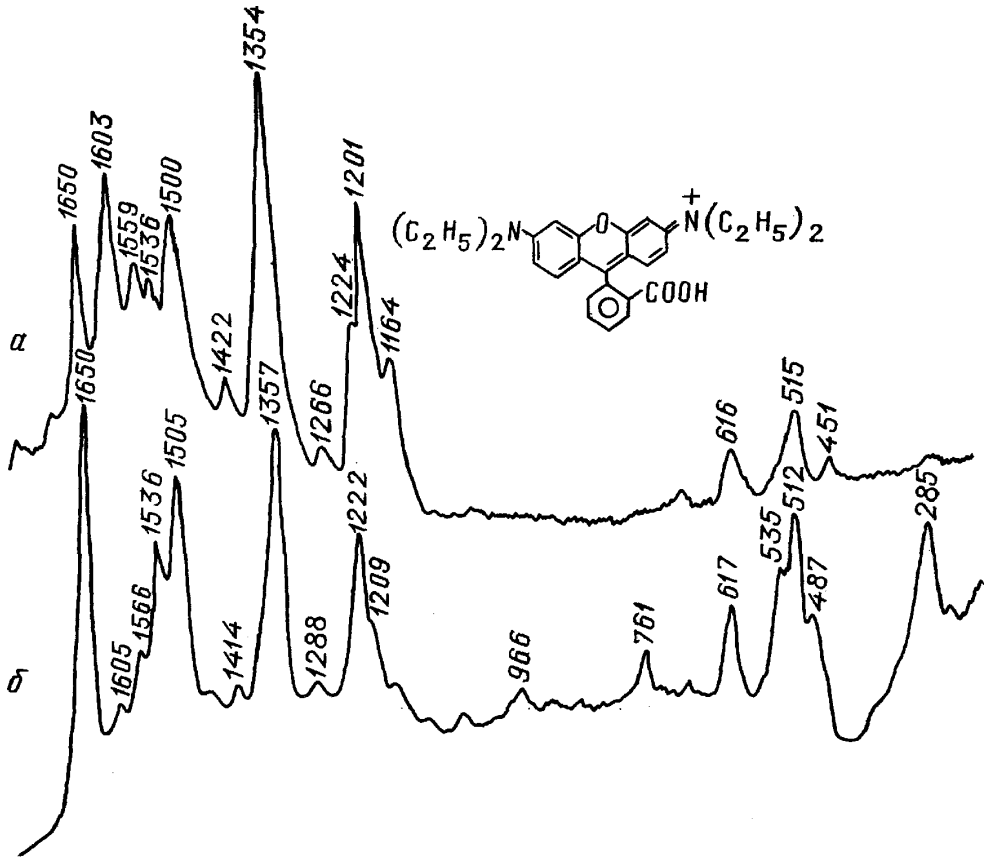
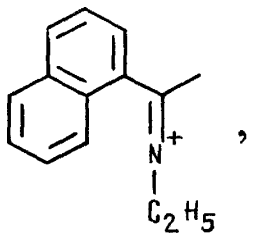


Рис. 10. Спектры РГКР (*а*) и РКР (*б*) родамина S [45]

Фундаментальная особенность РГКР по сравнению с РКР, как уже отмечалось, заключается в принципиальной возможности двойных резонансов (ДР), когда одновременно выполняются условия близости основной (ω_1) и удвоенной ($2\omega_1$) частот возбуждающего света к реальным энергетическим состояниям рассеивающих центров (выражение (1.3)). Идеализированные оценки показывают, что эффективность процесса при этом может возрасти по сравнению с однократным резонансом еще в 10^3—10^6 раз.

Для детального исследования ДР в молекулярных системах с неэквидистантными электронными уровнями, очевидно, требуется возбуждение РГКР двумя излучениями с разными частотами, одно из которых (или оба) меняются по частоте. Тем не менее в [47] удалось экспериментально проследить за влиянием ДР на эффективность «вырожденного», т. е. с возбуждением на одной частоте РГКР молекулами полиметиновых красителей, характеризующимися одинаковыми по симметрии, но разными по энергетическим параметрам системами электронных уровней.

Сравнивались интегральные интенсивности РГКР молекулами псевдоизоцианина (ПИЦ) и ряда молекул полиметинового класса со структурной формулой $R^+—CH=(CH—CH)_n=R$, где R^+



а $n=1$, 2, 3, которые имеют симметрию C_{2v} и обозначены условно номерами 1, 2, 3 соответственно.

Полученные спектры ОФП и схема электронных уровней молекул показаны на рис. 11. Обменное взаимодействие приводит к расщеплению состояния $2A_1$ на три уровня (обозначенные на схеме значками (+), (∘), (—)) и к появлению дополнительного (хотя и слабого) правила отбора для перехода между состояниями разной четности [61]. В частности, одно- и двухфотонные переходы одновременно хорошо разрешены между состояниями $1A_1^- \to 1B_2^+$ и $1A_1^- \to 2A_1^\circ$ и именно от этих двух каналов следует ожидать наибольшего вклада в интенсивность РГКР. В спектрах ОФП данным переходам отвечают полосы S_1 и S_3 (для ПИЦ полоса, соответствующая S_3, не указана; она имеет максимум в области ~320 нм).

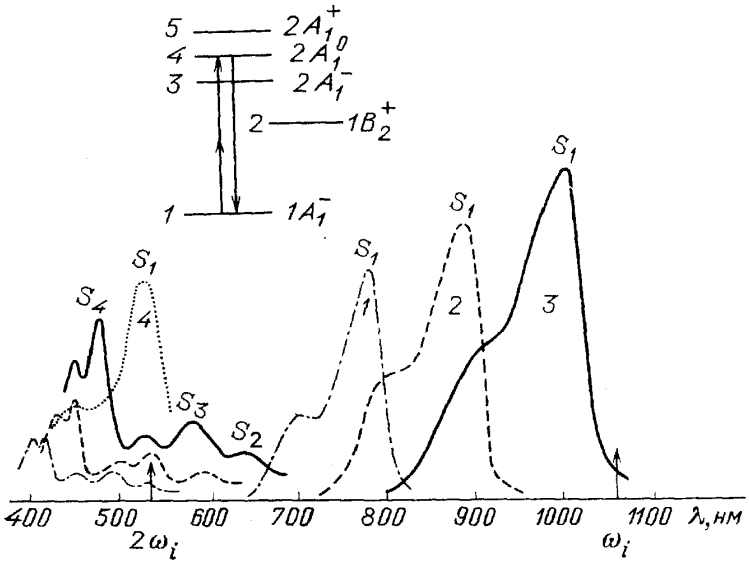


Рис. 11. Спектры ОФП красителей *1—3* в пиридине; *4* — аналогичный спектр ПИЦ; коротковолновая часть спектров увеличена в 5 раз. Указаны положения основной и удвоенной частот возбуждающего света. Вверху — схема электронных уровней красителей с указанием их симметрии и канала РГКР. (Из [47])

К обычным условиям получения спектров усиленного РГКР, которые перечислялись ранее, добавим, что для исключения тепловой расфокусировки возбуждающего излучения золь серебра в данном случае приготовлялся на основе тяжелой воды, сами же красители вводились в него через их растворы в пиридине. Интегральная интенсивность рассеянного излучения нормировалась по отношению ко второй гармонике, учитывающей как потери возбуждающего и смещенного излучений, так и воздействие локального поля вблизи частиц серебра. Заметим также, что по мере приближения основной частоты (ω_i) к длинноволновой по-

лосе ОФП наблюдалась фотодесорбция молекул красителей с серебра, пропорциональная средней интенсивности ИК излучения. Уменьшение энергии импульсов позволило исключить этот эффект, что контролировалось пропорциональностью интенсивности РГКР квадрату интенсивности возбуждения.

Результаты измерений, отнесенные к интенсивности РГКР молекулами ПИЦ, для которых был реализован достаточно острый резонанс по $2\omega_i$, приведены в табл. II.

Таблица II. Относительные интенсивности РГКР молекулами полиметиновых красителей. Экспериментальные данные и результаты оценок по формуле (2.2). Параметры переходов получены из спектров ОФП (см. рис. 11)

Красители	Относительная интенсивность РГКР		Параметры переходов, используемые для оценок			
	Эксперимент	Оценка	ω_{21}, см$^{-1}$	ω_{31}, см$^{-1}$	Γ_{21}, см$^{-1}$	Γ_{31}, см$^{-1}$
ПИЦ	1	1	18 870	31 250	590	600
1	2,1	2,0	12 930	20 745	360	600
2	55	58	11 390	18 800	335	600
3	67	73	10 030	17 310	355	600
$\omega_{21} = \varphi_i$ $\omega_{31} = 2\omega_i$	—	2400	9 397	18 794	350	600

Согласно Вибронной теории РГКР в ситуации, когда одновременно разрешены одно- и двухфотонные переходы, преобладающую роль играет член А. Это подтверждается и сходством спектров РКР и РГКР, наблюдаемым в рассматриваемом случае. Тогда

$$I_{\text{РГКР}} \sim K\{[(\omega_{41} - 2\omega_i)^2 + \Gamma_{41}^2]^{-1}[(\omega_{21} - \omega_i)^2 + \Gamma_{21}^2]^{-1} + \\ + [(\omega_{21} - 2\omega_i)^2 + \Gamma_{21}^2]^{-1}[(\omega_{41} - \omega_i)^2 + \Gamma_{41}^2]^{-1}\}, \qquad (2.2)$$

где $K \sim |M_{12}M_{24}M_{41}|^2 I_0^2$, ω_i и I_0 — частота и интенсивность возбуждающего излучения, ω_{ij} — частота электронного перехода $i \to j$, Γ_{ij} — полная ширина перехода $i \to j$, $|M_{ij}|^2 = |M_{ji}|^2$ — дипольный момент перехода $i \to j$. Выражение (2.2) сводится к выражениям (1) и (2) из [47] для интенсивности РГКР молекул ПИЦ и красителей 1, 2, 3.

Полученные экспериментально значения интенсивности РГКР свидетельствуют об одновременном действии резонансов по ω_i и $2\omega_i$. Сравнительно небольшое увеличение интенсивности РГКР за счет первого из них связано с тем, что вместе с улучшением резонансных условий по ω_i ухудшаются условия по $2\omega_i$. В [47] приведены оценки интенсивности РГКР в предположении, что промежуточным уровнем (r) является уровень $2A_1^+$, на который разрешен интенсивный переход $1A_1^- \to 2A_1^+$ (полоса S_4 в спектре ОФП), чему, однако, противоречат существенные особенности экспериментальных данных.

Хотя приведенное с табл. II расчетное значение коэффициента усиления при точных резонансах по ω_i и $2\omega_i$ и типичных параметрах переходов в исследованных молекулах довольно велико (~ 2000), его, однако, в варианте «вырожденного» РГКР нельзя реализовать. Тем не менее даже в этом случае возрастание интенсивности РГКР при оптимизации условий резонансов составляет около двух порядков, что позволяет надеяться на регистрацию спектров РГКР молекулами в обычных растворах, притом с помощью традиционной техники, применяемой в исследованиях по комбинационному рассеянию.

Завершим этот раздел обзора кратким изложением результатов изучения спектров РГКР группы красителей индигоидного класса [46].

Отличительная особенность их молекул заключается в том, что они фотохромны и существуют в виде устойчивых цис- и трансизомеров с симметрией C_{2v} и C_{2h} соответственно. В [62] показано, что адсорбция не препятствует фотоизомеризации, хотя и изменяет ее скорость. Применение излучения с $\lambda = 1064$ нм в качестве возбуждающего выгодно, так как оно не вызывает фотопревращений, которыми можно управлять путем дополнительной подсветки в полосу ОФП в видимом диапазоне спектра, чем и воспользовались авторы [46].

Было установлено, что полученные спектры РГКР принадлежат исключительно цис-изомерам красителей, поскольку по оценкам интенсивность линий РГКР трансизомерами меньше, по крайней мере, в 10^2 раз. Это соответствует ожидаемым результатам для центросимметричных молекул.

Сравнительный анализ спектров РКР и РГКР одного из представителей исследованных красителей — перинафтотиоиндиго (ПНТИ) — дал основание предположить, что самые интенсивные линии в спектре РГКР относятся к колебаниям симметрии b_2, с чем совместим преобладающий вклад в РГКР члена В, тогда как в спектре РКР тех же молекул помимо полносимметричных колебаний проявляются также неполносимметричные, правда, в виде слабых линий. Аналогичное поведение обнаруживают и спектры Шпольского тиоиндиго [63]. Возможной причиной этих фактов может быть наличие в области длинноволнового ОФП трансизомера ПНТИ двух близких полос поглощения, между которыми существует вибронное взаимодействие.

На примере ПНТИ авторам [46] удалось также корректно оценить величину вклада адсорбированных красителей в усиление второй гармоники системой золь+краситель. Интенсивность рассеяния во вторую гармонику (РВГ) измерялась параллельно с интенсивностью РГКР для ПНТИ в зависимости от дополнительной подсветки. При этом оказалось, что при изменении эффективности РГКР более, чем на порядок, сигнал РВГ оставался практически постоянным. Отсюда можно заключить, что в использованных коллоидных растворах серебра возрастание РВГ происходит преимущественно за счет самих частиц серебра.

2.3. Твердые кристаллические тела. Чтобы лучше осмыслить представленный ниже экспериментальный материал, сделаем несколько общих замечаний о процессе ГКР в твердых телах. Процесс

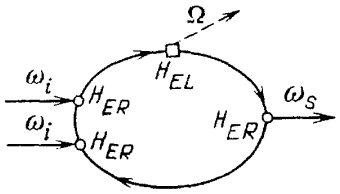


Рис. 12. Диаграмма процесса ГКР в четвертом порядке теории возмущений. H_{ER} и H_{EL} — электронно-фотонные и электронно-фононные взаимодействия, ω_i и ω_s — частоты возбуждающего и рассеянного света, Ω — частота фонона. Изображен вклад электрона

можно изобразить последовательностью четырех электронных переходов (рис. 12), индуцированных электрон-фотонным (H_{ER}) и электрон-фононным (H_{EL}) взаимодействиями: а) в результате взаимодействия фотона возбуждения (ω_i) с кристаллом рождаются электронно-дырочные (e—h) пары; б) под воздействием второго фотона (для простоты имеющего ту же частоту ω_i) e—h-пара переходит в новое электронное состояние; в) взаимодействие электрона (или дырки) с решеткой кристалла приводит к образованию фонона (Ω) и к переходу e—h-пары в новое электронное состояние; г) аннигиляция e—h-пары вызывает испускание рассеянного фотона (ω_s), и система возвращается в исходное электронное состояние. Возможные диаграммы для трехзонной схемы ГКР в случае внутризонного и межзонного H_{EL} для электронов и дырок построены на

рис. 13, *а—г*. Соответствие реальных энергетических зон данным схемам должно рассматриваться отдельно в каждом конкретном случае. Так, для центросимметричных сред, когда фононы и электронные состояния в особых точках зоны Бриллюэна имеют определенную четность, процесс ГКР разрешен в дипольном приближении, только если H_{EL} связывает разные зоны.

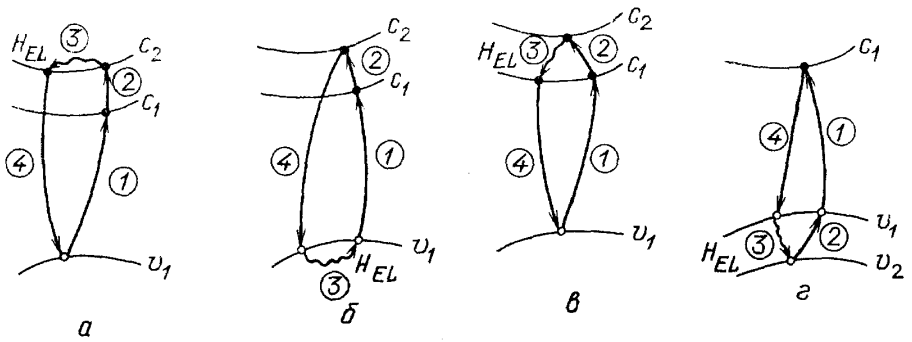


Рис. 13. Диаграммы трехзонной схемы ГКР для электронного (*а, в*) и дырочного (*б, г*) вкладов в случае внутризонного (*а, б*) и межзонного (*в, г*) H_{EL}. Указаны последовательности переходов. v_i и c_i — соответственно валентные зоны и зоны проводимости

Детальные расчеты компонентов тензора ГКР на фононах при резонансных условиях возбуждения спектров в литературе отсутствуют. Для качественного понимания резонансных эффектов в ГКР кристаллов можно воспользоваться выражением для компоненты тензора ГКР [64], оставляя только резонансные члены, соответствующие диаграммам на рис. 13, и феноменологически учитывая конечную ширину промежуточных состояний. В этом случае компонента тензора ГКР имеет вид

$$\beta_{ijk} = C \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \frac{d^i_{0\gamma} M_{j\beta} d^j_{\beta\alpha} d^k_{\alpha 0}}{(E^\gamma - \hbar\omega_i - i\Gamma_\gamma)(E^\beta - 2\hbar\omega_i - i\Gamma_\beta)(E^\alpha - \hbar\omega_s - i\Gamma_\alpha)}, \qquad (2.3)$$

где индексы i, j относятся к падающему, а k — к рассеянному свету, 0 — начальное, α, β, γ — промежуточные состояния, d^i_{mn} — матричные элементы дипольного момента перехода $m \to n$, связанные с H_{ER}, M_{mn} — матричный элемент электронно-фононного взаимодействия при переходе $m \to n$, C — константа, $\hbar\omega_s = 2\hbar\omega_i - \hbar\Omega$.

По своей структуре выражение (2.3) таково же, как и член В в выражении (1.7) для компоненты тензора РГКР молекулами. Дополнительный множитель в знаменателе описывает так называемый «выходной» резонанс, когда частота рассеянного света (ω_s) близка к частоте электронного перехода, и аналогичен множителю в выражении для сечения РКР, которое получено в статическом приближении [65]. Так же как и в РКР, конкретный вид β_{ijk} определяется свойствами промежуточных состояний, дискретных (экситоны, уровни размерного квантования) либо же непрерывных, обязанных своим происхождением, например, слабо связанным e—h-парам, и типом электронно-фононного взаимодействия [66].

Поскольку первые наблюдения резонансных эффектов в РГКР были сделаны в [14, 67, 68], а позже обобщены в [69] при исследовании монокристалла CdS, мы начнем обзор результатов именно с этого полупроводникового материала, имеющего структуру вюрцита с пространственной группой симметрии C^4_{6v}. Спектры РГКР получены под углом 90° к падающему пучку для разных геометрий рассеяния. Возбуждающим служило импульсное излучение с $\lambda = 1064$ нм лазера на кристалле ИАГ: Nd^{+3} ($P_{имп} = 30$—500 кВт, частота следования 50 Гц). Спектраль-

ный прибор — монохроматор МДР-2 со стробированной фотоэлектронной регистрацией.

На рис. 14, *б* изображен спектр рассматриваемого кристалла в его геометрии (по обозначению Порто) $z(yy,\ z+y)x$ [69]. Во всех других геометриях спектры также содержат только две линии. Тот факт, что этот спектр резко отличается от спектра РКР, полученного при близких резонансных условиях возбуждения (рис. 14, *а*), по мнению авторов, доказывает его принадлежность к РГКР.

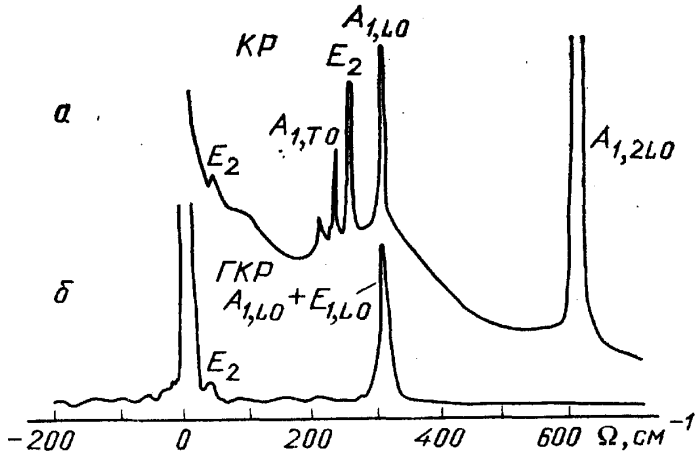


Рис. 14. *а*—Спектр РКР (геометрия $z(y,\ y)x$). *б* — Спектр РГКР (геометрия $z(yy,\ z+y)x$) кристалла CdS. (Из [69])

Положение длинноволновой границы полосы поглощения CdS ($2\cdot10^4$ см$^{-1}$ при 300 К) зависит от температуры, смещаясь в сторону больших длин волн с ее увеличением. Этим воспользовались авторы [14], причем ими зафиксировано четырехкратное увеличение интегральной интенсивности РГКР по мере приближения границы полосы к удвоенной энергии фотонов возбуждения ($2\hbar\omega_i=18793$ см$^{-1}$) с увеличением температуры кристалла от 173 до 400 К. Было обнаружено также, что относительная интенсивность антистоксовой компоненты с частотой 305 см$^{-1}$ превышает ожидаемую для соответствующей температуры образца, а интенсивность РГКР отклоняется в сторону уменьшения от квадратичной зависимости по полю накачки, стремясь к насыщению. Эти особенности были связаны авторами [14, 67—69] с резонансными условиями возбуждения спектров: возрастание интенсивности РГКР — с приближением величин $2\hbar\omega_i$ и $\hbar\omega_s$ к актуальным полосам поглощения, большая по сравнению с теоретической интенсивность антистоксовой компоненты — с обострением резонанса для нее в сопоставлении со стоксовой компонентой (третий множитель в знаменателе выражения (2.3)), а тенденция к насыщению — с влиянием на РГКР двухфотонного поглощения рассеянного излучения в поле возбуждающего.

Колебательное представление для оптических мод кристалла CdS, имеющее вид $\Gamma=A_1$(КР, ГКР, ИК)$+2B_1$(ГКР)$+E_1$(КР, ГКР, ИК)$+$ $+2E_2$(КР, ГКР) [70], позволяет ожидать в спектре ГКР восьми линий (дипольные моды A_1 и E_1 расщепляются на LO- и TO-компоненты). В геометриях эксперимента, использованных авторами [14, 67—69], в спектрах ГКР должны были бы проявиться линии обеих компонент с симметрией A_1 и E_1, а также моды B_1 и E_2. Тем не менее в спектрах РГКР обнаружены только линии LO фононов симметрии A_1 и E_1 ($\sim$305 см$^{-1}$) и линия моды E_2 ($\sim$43 см$^{-1}$). TO-фононы и линию на частоте $2\Omega_{LO}$ (самая интенсивная в спектре РКР; см. рис. 14, *а*) зарегистрировать не удалось даже при увеличении чувствительности аппаратуры на два порядка.

Отсутствие в спектре РГКР TO-фононов поставлено авторами в связь с тем, что в процессе рассеяния преобладающую роль играет фрелиховский механизм электронно-фононного взаимодействия, а отсутст-

вие линии на частоте $2\Omega_{LO}$ обсуждается в рамках экситонной природы электронных состояний, актуальных для РГКР, и каскадного механизма формирования рассеяния на частотах $n\Omega_{LO}$ по аналогии с моделью, предложенной в [71] для описания РКР в CdS. В данном случае электронные состояния приобретают определенную четность, и если РГКР на частоте Ω_{LO} соответствует разрешенному двухфотонному переходу ($p \to s$), то на частоте $2\Omega_{LO}$ — запрещенному ($s \to s'$) и, следовательно, отличается малой интенсивностью. С учетом последнего предположения следует ожидать совпадения максимума СВ для ГРКР с положением $2p$-уровня экситона. Заметим, что если модель верна, то H_{EL} должен носить межзонный характер.

В связи с изложенным выше естественно рассмотреть результаты, относящиеся к свойствам спектров РГКР ультрадисперсными двухмодовыми смешанными кристаллами CdS_xSe_{1-x} в стеклянной матрице, которые имеют такое же колебательное представление и правила отбора, как и CdS [72]. Малость размеров кристаллов (аппроксимированных сферами) с радиусом от 12 до 50 Å в зависимости от состава и термической обработки приводит к размерному квантованию энергетических зон [73], когда из всех возможных волновых векторов электронов и дырок разрешены лишь удовлетворяющие равенству $k_{l,n} = \varphi_{l,n}/a$, где $\varphi_{l,n}$ — корни сферической функции Бесселя порядка l, a — радиус частицы. Это приводит к тому, что в отсутствие кулоновского взаимодействия электрона и дырки коэффициент поглощения одного шара $K(\omega)$ равен

$$K(\omega) = A \sum_{l,n} (2l+1)\, \delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 k_{l,n}^2}{2\mu}\right), \tag{2.4}$$

где ω — частота света, E_g — ширина запрещенной зоны в макрокристалле, μ — приведенная масса электрона и дырки, A — константа.

Таким образом, зоны распадаются на ряд дискретных уровней и частица приобретает атомоподобный спектр поглощения с нижней энергией перехода, сдвинутой в сторону больших, чем E_g, значений. Дисперсия частиц по размерам, которая сопутствует их формированию из перенасыщенного твердого раствора в стеклянной силикатной матрице, приводит к неоднородному уширению спектра поглощения реальных систем. В качестве таковых подходящими для исследования РКР и РГКР показали себя светофильтры из каталога цветных оптических стекол с термонаведенной окраской (ОС-13, 14, КС-10, 11, 14). Так как положение края их поглощения зависит от состава (рис. 15), то в отсутствие лазеров с перестройкой частот это позволило надеяться на реализацию достаточно острых резонансов для обоего типа спектров рассеяния. Вместе с тем произвольная ориентация ультрадисперсных частиц в матрице обеспечивала получение полного набора разрешенных для процессов РКР и РГКР колебательных мод. Аппаратура и условия эксперимента аналогичны примененным при исследовании адсорбированных красителей (раздел 2.2).

Спектры РГКР и для сравнения типичный спектр РКР исследованных стекол приведены на рис. 16. Для всех систем видно близкое сходство в частотах и распределении интенсивностей и (за вычетом КС-10 и КС-11) одинаковый набор спектральных линий. В двух последних случаях удалось зарегистрировать дополнительную линию ~ 325 см$^{-1}$.

В согласии с [70] линии 200 и 290 см$^{-1}$ нужно соотнести с LO-фононами симметрии $A_1(E_1)$, а высокочастотные линии (~ 400, 490 и 570 см$^{-1}$) — с их обертонами и составным колебанием, относительная интенсивность которых, в отличие от данных [71], невелика и, как видно, слабо меняется от образца к образцу. Линий, которые можно было бы отнести к ТО-фононам, ни в спектрах РКР, ни в спектрах РГКР не об-

наруживается, что указывает на преобладание в процессах рассеяния H_{EL} фрелиховского типа. Отсутствие в спектрах РКР микро- и макрокристаллов CdS, CdSe и CdS_xSe_{1-x} линии ~ 325 см$^{-1}$ позволило приписать ее моде симметрии B_1, разрешенной правилами отбора только для ГКР. Ее появление в спектрах РГКР лишь двух образцов свидетельствует об отличии СВ РГКР на моде B_1 от СВ РГКР на LO-компоненте дипольной моды $A_1(E_1)$. Причиной этого может быть преобладание H_{EL} типа деформационного потенциала при рассеянии на недипольной моде B_1 и (или) случайно реализованные условия острых резонансов при узких СВ, в отличие от моды A_1, которая наблюдается для всех образцов.

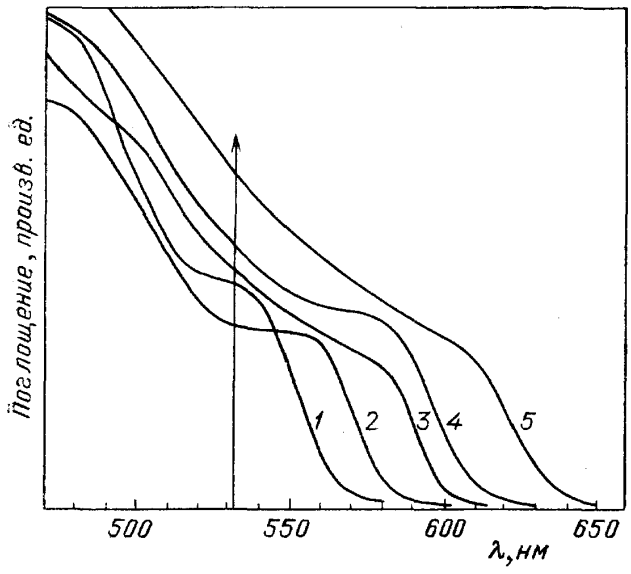


Рис. 15. Длинноволновый край ОФП стекол, содержащих частицы CdS_xSe_{1-x}: *1—5* — соответственно ОС-13, 14, КС-10, 11, 14. Указано положение удвоенной частоты возбуждающего излучения

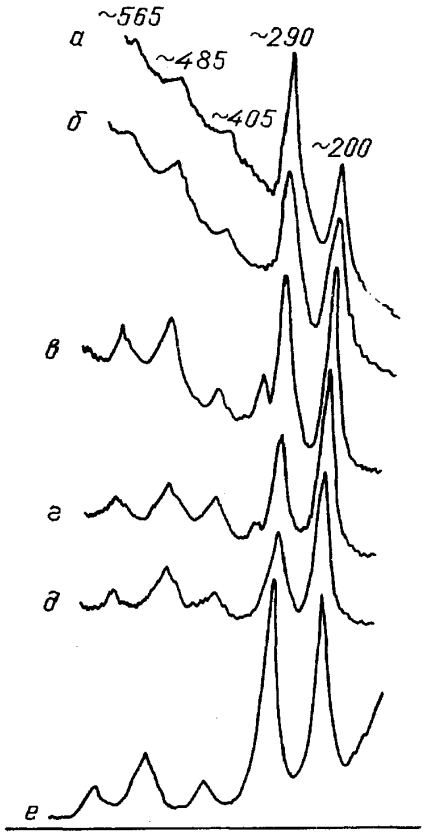


Рис. 16. *а—д* — Соответственно спектры РГКР стекол ОС-13, 14, КС-10, 11, 14, возбуждение 1064 нм. *е* — Спектр РКР стекла КС-10; возбуждение 532 нм. Указаны частоты в см$^{-1}$

Изложенное выше показывает, что принципиально важная информация об особенностях РГКР содержится в его СВ. Впервые их удалось получить авторам [74, 75] при исследовании монокристалла $SrTiO_3$. Выбор объекта был связан с тем, что $SrTiO_3$ хорошо изучен разными методами, в том числе и с помощью нерезонансной спектроскопии ГКР [76, 77]. При температуре образца (120 К), примененной в [74, 75], кристалл $SrTiO_3$ находится в кубической модификации с точечной группой симметрии O_h, т. е. является центросимметричным. Оптическое колебательное представление имеет вид $\Gamma = 3F_{1u}$(ИК, ГКР) $+ F_{2u}$(ГКР). LO—TO-расщепление моды F_{1u} приводит к появлению в спектрах ГКР семи линий, которые и наблюдались в 90°-ной геометрии рассеяния [77]. В геометрии обратного рассеяния LO-фононы запрещены [76]. Граница запрещенной зоны находится в области около 3,46 эВ.

Спектры ГКР получены при возбуждении импульсным излучением лазеров на красителях ($P_{имп} \sim 15$ кВт, $f \sim 20$ Гц) с удвоенной энергией фотонов $2\hbar\omega_i$, изменяемой в диапазоне 2,95—3,48 эВ. Использовались геометрии рассеяния «вперед» [74] и «назад» [75]. СВ измерены при постоянных импульсных мощностях возбуждения около 10 кВт, учете

спектральных зависимостей показателя преломления и поглощения в согласии с [65], а также спектральной чувствительности всего комплекса аппаратуры и закона ω^4.

На рис. 17 приведен спектр предрезонансного ГКР кристалла $SrTiO_3$, полученный в геометрии «вперед» при $2\hbar\omega_i=3{,}08$ эВ, а на вставке — его спектр ОФП при температуре 121 К. Отмечены три оптические моды ТО-1, ТО-2 и LO-3 (обозначения из [74]), а также структура в области ~ 1500 см$^{-1}$, связанная с поляритонной модой. На рис. 18, *а* и *б* показаны спектры возбуждения РГКР ТО-1 и LO-3 мод соответственно. Можно видеть, что оба СВ различаются в существенных чертах: если интенсивность РГКР на ТО-моде монотонно возрастает по мере приближения $2\hbar\omega_i$ к границе запрещенной зоны, то на LO-моде слабо меняется в предрезонансных условиях, когда $2\hbar\omega_i<3{,}3$ эВ, и резко возрастает в области $2\hbar\omega_i>3{,}3$ эВ. Кроме того, в обоих СВ наблюдаются особенности вблизи 3,3 эВ.

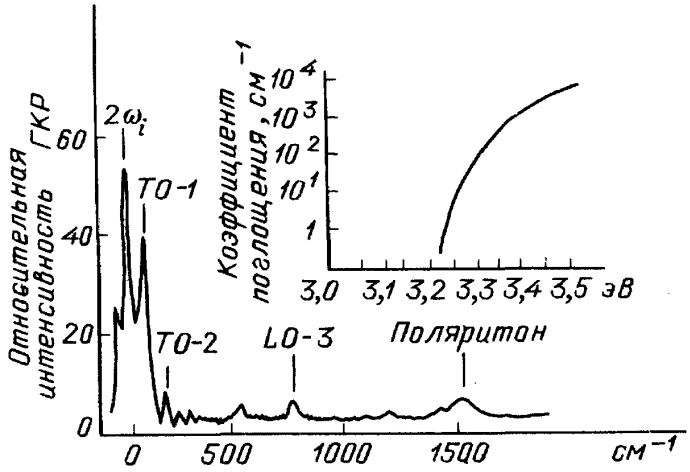


Рис. 17. Спектр ГКР $SrTiO_3$ в геометрии «вперед», возбуждение— $2\hbar\omega_i=3{,}08$ эВ. Отмечены три оптические и поляритонная моды. На вставке — спектр ОФП кристалла при 121 К. (Из [74])

В нерезонансном спектре ГКР кристалла, регистрируемом в геометрии «обратного» рассеяния ($2\hbar\omega_i=2{,}32$ эВ) [75], интенсивность LO-3-моды очень слаба по сравнению с ТО-1-модой (рис. 19, *а*), однако по мере увеличения $2\hbar\omega_i$ ее интенсивность начинает расти опережающим темпом (рис. 19, *б*), что характерно для эффекта резонансного возрастания интенсивности запрещенного LO-рассеяния, который известен в спектроскопии РКР твердых тел [65]. Из приведенного на рис. 20 СВ РГКР на моде LO-3 видно, что приближение к границе зоны сопровождается увеличением интенсивности РГКР вплоть до $\sim 10^3$ раз. Кроме того, ярко выраженная особенность в СВ имеется вблизи 3,05 эВ. Наконец, обнаружено, что интенсивность РГКР на LO-моде практически не зависит от поляризации возбуждающего излучения, тогда как в РКР поляризация запрещенного LO-рассеяния совпадает с поляризацией возбуждения.

Для интерпретации особенностей РГКР кристалла $SrTiO_3$ в геометрии рассеяния «вперед» (см. рис. 17, 18) авторы [74] предполагают, что процесс РГКР протекает по диаграмме рис. 13, *г*. При этом они исходят из того, что в центросимметричной среде H_{EL} носит межзонный характер, а преобладание дырочного вклада обусловлено наличием в области валентных зон зоны v_2 с подходящей симметрией, отделенной от зоны v_1 с зазором ~ 1—2 эВ, которая могла бы играть роль квазирезонансного промежуточного состояния. Отличия в СВ РГКР на ТО-1- и LO-3-модах связываются с тем, что для первой из них H_{EL} носит деформационный, а для второй — фрелиховский характер. Авторы [74] делают также предположение (вообще говоря, недостаточно обоснованное), что особенности в СВ РГКР обеих мод в области 3,34 эВ обуслов-

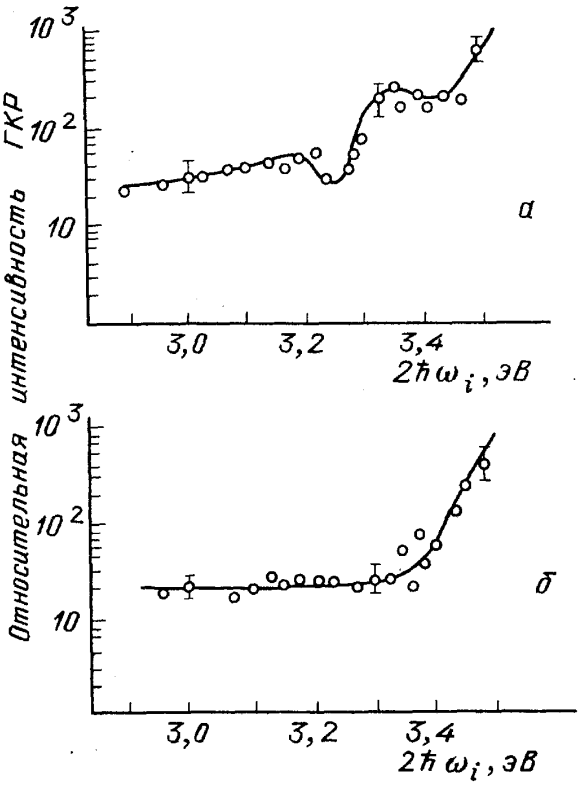


Рис. 18. Спектры возбуждения ГКР $SrTiO_3$. *а* — Мода TO-1. *б* — Мода LO-3. Линии проведены для удобства. (Из [74])

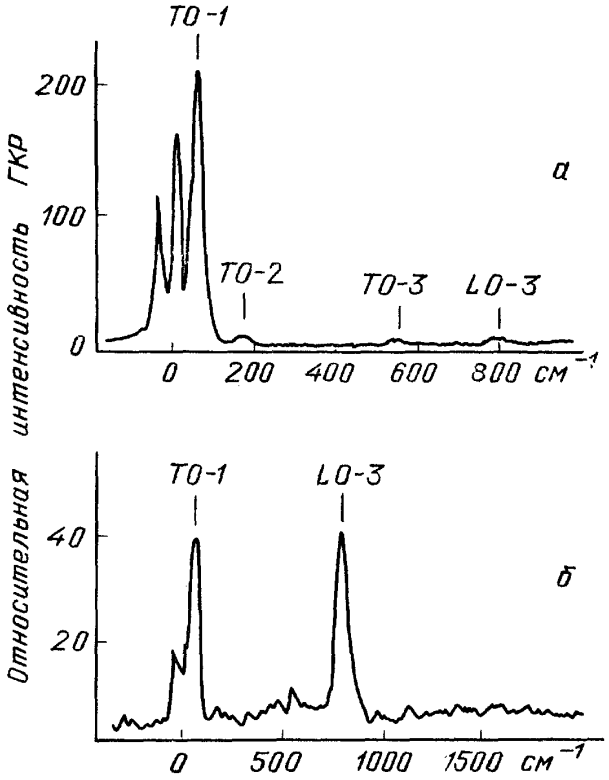


Рис. 19. Спектры ГКР $SrTiO_3$ в геометрии $z(xx,\ x+y)z$. *а* — Возбуждение с $2\hbar\omega_i = 2{,}32$ эВ. *б* — Возбуждение с $2\hbar\omega_i = 3{,}28$ эВ. (Из [75])

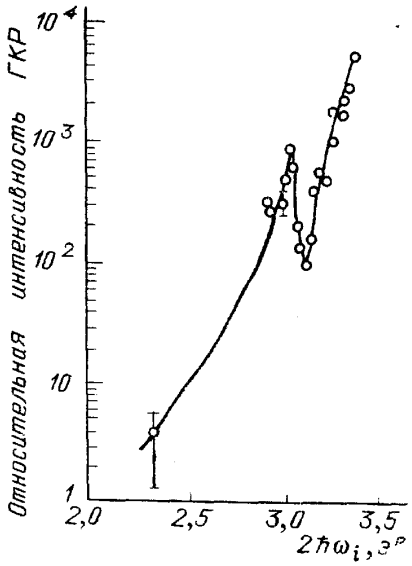


Рис. 20. Спектр возбуждения ГКР $SrTiO_3$ на LO-3-моде. (Из [75])

лены непрямыми переходами. Этот вопрос, однако, пока еще следует считать открытым.

Эффект резонансного возрастания интенсивности РГКР на LO-моде в геометрии, где оно запрещено для нерезонансного ГКР (см. рис. 19, 20), в [75] по аналогии с РКР сопоставляется с внутризонным H_{EL} фрелиховского типа, т. е. с процессом, отвечающим диаграммам *а* и *б* рис. 13. Но так как кристалл $SrTiO_3$ обладает центром инверсии, то для снятия запрета на переходы в РГКР предполагается, что, по крайней мере, один из H_{EL} является квадрупольным. Хотя на такой основе можно было бы объяснить результаты поляризационных измерений, это предположение кажется все же сомнительным: трудно допустить сравнимые интенсивности РГКР на TO-моде и на LO-моде, за которую ответствен процесс более высокого порядка. В работе [75] также рассмотрены возможные каналы рассеяния, в том числе учитывающие наличие примесных уровней в качестве промежуточных. Они также могут определять и упоминавшиеся выше резонансные особенности в области $\sim$3,05 эВ. Окончательное решение этих вопросов требует дальнейших исследований.

В заключение остановимся кратко на двух работах, где получен спектр РГКР кристалла $LiTaO_3$ в его тетрагональной фазе [78, 79]. Интерес представляют не только результаты, но и сами особенности эксперимента. Для возбуждения РГКР в стоксовой области впервые применены излучения лазера на парах меди — 578,2 и 510,6 нм. Спектры наблюдались в области удвоенной частоты первого из них и их суммарной частоты при $P_{имп}=20$ кВт и $f=8$ кГц. Отмечается, что зарегистрированные спектры отличаются от спектра РКР только распределением интенсивности.

Заключение. Спектроскопия резонансного ГКР является новым методом исследования колебательной и электронной структуры молекул и твердых тел. В отличие от нерезонансного ГКР этот метод несет информацию не только о наборах молекулярных колебаний или частотах фононов в твердых телах, но и о некоторых параметрах электронных переходов (однофотонных или двухфотонных), в резонансе с которыми находится возбуждающее излучение.

Эта информация может быть извлечена из спектров РГКР и, в особенности, из спектров возбуждения РГКР с помощью Вибронной теории процесса, в которой установлена связь между актуальными в рассеянии промежуточными состояниями и интенсивностями линий в спектрах РГКР. Если, в частности, возбуждение осуществляется в области интенсивной полосы ДФП молекул, то в спектре усиливаются преимущественно полосы полносимметричных колебаний; при возбуждении в слабой полосе ДФП, вибронно связанной с сильной, наибольшей интенсивностью будут обладать полосы тех неполносимметричных колебаний, которые осуществляют смешение соответствующих электронно-возбужденных состояний.

Вибронная теория РГКР молекулами разрабатывалась по аналогии с Вибронной теорией РКР. Ряд ее выводов (преимущественное усиление полос колебаний той или иной симметрии в зависимости от относительной интенсивности актуальных электронных переходов, соотношение интенсивностей полносимметричных и неполносимметричных колебаний, полос первого и второго порядков и др.) сопоставимы с результатами теории РКР. В ряде отношений (антисимметрия тензоров, правила отбора) выводы теорий значительно различаются, что связано с различной фотонностью процессов.

Справедливость теории РГКР молекулами подтверждается множеством примеров молекул в газовой фазе и адсорбированных на поверх-

ности ультрадисперсных частиц серебра. Экспериментальные исследования позволили получить новую информацию, которую не удавалось получить другими методами.

Для твердых тел теория РГКР к настоящему времени отсутствует, поэтому интерпретация полос РГКР и соответствующих спектров возбуждения часто затруднительна. Тем не менее анализ экспериментальных работ по исследованию РГКР в твердых телах указывает на возможность извлечения сведений о типах колебаний в кристаллах, параметрах актуальных в рассеянии электронных состояний, типах электронно-фотонного и электронно-фононного взаимодействий. Перспективы развития спектроскопии РГКР здесь связаны в первую очередь с созданием адекватной теории процесса.

Несмотря на то, что резонансные условия возбуждения резко повышают эффективность процесса ГКР, абсолютные интенсивности сигналов весьма малы и требуют для регистрации высокочувствительной аппаратуры. Для систематических исследований оптимальными являются перестраиваемые по частоте источники возбуждения в видимой и ближней ИК области спектра со сравнительно небольшой импульсной мощностью, ограниченной фотохимическими процессами в образцах, но с достаточно большой средней мощностью, что достижимо при высоких частотах повторения импульсов. Для люминесцирующих объектов, как и в РКР, должна быть решена проблема дискриминации люминесценции.

Тем не менее уже достигнутая информативность метода РГКР весьма велика и следует ожидать дальнейших исследований в этом направлении. Не вызывает сомнений, что РГКР займет важное место в ряду других методов исследования колебательной и электронной структуры молекул и твердых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] *Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M.*//Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 681.
2. *Cyvin S. /., Rauch J. E., Decius J.* C.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4083.
3. *Christie J. H., Lockwood D. J.*//Ibidem. 1971. V. 54. P. 1141.
4. *Denisov V. N., Mavrin B. N., Podobedov V. B.*//Phys. Rep. 1987. V. 151. P. 1.
5. *Плачек Г.* Рэлеевское рассеяние и раман-эффект: Пер. с нем.— Киев; Харьков: ГНТИУ, 1934.
6. *Albrecht A.* C.//J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1476.
7. *Tang J., Albrecht A. C.*//Raman Spectroscopy/Ed. H. A. Szymanski.— New York; London, 1970.— V. 2. P. 33.
8. *Kim D. J., Koleman P. D.*//IEEEJ. Quantum Electron. 1980. V. 16. P. 300.
9. *Savage C. M., Maker P. D.*//Appl. Opt. 1971. V. 10. P. 219.
10. *Verdieck J., Peterson S. H., Savage C. M., Maker P. D.*//Chem. Phys. Lett. 1970. V. 7. P. 219.
[11] *Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. Б., Стерин Х.* .//ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 684; 1983. Т. 84. С. 1266.
12. *Чанг Р., Лонг М.*//Рассеяние света в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта.— М.: Мир, 1984.— Вып. II.— С. 238.
13. *Ахманов С. А., Клышко Д. Я.*//Письма ЖЭТФ. 1965. Т. 2. С. 171.
14. *Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.*//Ibidem. 1979. Т. 30. С. 617.
15. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения: Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1956.
16. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика: Пер. с польск./Под ред. И. Л. Фабелинского.— М.: Мир, 1982.
17. *Long D. A., Stanton L.*//Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1970. V. 318. P. 441.
18. *Петров В. И.*//Опт. и спектр. 1985" Т. 59. С. 469.
19. *Петров В. И.*//Ibidem. С. 1315.
20. *Верлан Э. М.*//Ibidem. 1966. Т. 20. С. 605.
[21] *Верлан Э. М.*//Ibidem. С. 802.
22. *Champion P. M., Korenowski G. M., Albrecht A.* C.//Sol. State Commun 1979 V. 32. P. 7.
23. *Верлан Э. М.*//Опт. и спектр. 1966. Т. 20. С. 916.
24. *Friedrich D. M., McClain W. M.*//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 559.
25. *Parma L., Omenetto N.*//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 54. P. 541.
26. *Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. Б., Стерин Х. Е.*//ЖЭТФ 1986. Т 90 С. 581.

27. *Конигстайн И. А., Мартенсон О. С.*//Применение спектров комбинационного рассеяния: Пер. с англ./Под ред. А. Андерсона.— М.: Мир, 1977.— С. 121.
28. *Ozgo Z.* Wieloharmoniczne molecularne rozpraszanie swiatla wujeciu algebry Racacha.— Poznan, 1975.
29. *Kozierowski M., Ozgo Z., Kielich S./J.* Chem. Phys. 1986. V 84. P. 5271.
30. *Maker P. D.*//Phys. Rev. Ser. A. 1970. V. 1. P. 923.
[31] *Ziegler L. D., C hang Y. C., Zhang Y. P.*/ /J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P 4498.
32. *Dixon R. N., Bayley J. M., Ashfold M. N. R.*//Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 21.
33. *Новак Ф., Фридман Д. М., Хохштрассер Р.*//Лазерная и когерентная спектроскопия: Пер. с англ./Под ред. Дж. Стейнфелда.— М.: Мир, 1982.—С. 547.
34. *Мазуренко Ю. Т.*//Опт. и спектр. 1984. Т. 56. С. 653.
35. *Ziegler L. D., Roeber J. L.*//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. P. 377.
36. *Horwitz J. S., Kohler B. E., Spriglenin T. A.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1574
37. *Chung Y. C., Ziegler L.).*//Ibidem. 1988. V. 88. P. 7287.
38. *Chung Y. C., Ziegler L. D.*//Ibidem. V. 89. P. 4692.
39. *Ziegler L. D.*//Ibidem. 1987. V. 86. P. 1703.
40. *Баранов А. В., Бобович Я. С.*//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 277.
[41] *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И.*//Совещание по спектроскопии КР: Тезисы докладов.— Красноярск, 1983.—С. 273.
42. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И.*//XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии: Тезисы докл.— Томск, 1983.—Ч. IV. С. 134.
43. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Денисов В. Н. и др.*//Опт. и спектр. 1984 Т. 56. С. 580.
44. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И.*//Ibidem. 1985. Т. 58. С. 578.
45. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. Я.*//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 741.
46. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. Я.*// Опт. и спектр. 1986. Т. 61. С. 505.
47. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Василенко Н. П.*//Ibidem. С. 780.
48. *Баранов А. В., Попов С. В.*//ЖПС. 1989. Т. 50. С. 764.
49. *Баранов А. В., Бобович Я. С.*/Опт. и спектр. 1982. Т. 51. С. 385.
50. Гигантское комбинационное рассеяние: Пер. с англ./Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака.— М.: Мир, 1984.
[51] *Otto A.*//Light Scattering in Solids IV./Eds. M. Cardona, G. Güntherodt.— New York a. o.: Springer-Verlag, 1984.
52. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. Я.*//Опт. и спектр. 1986. Т. 61. С. 992.
53. *Крейтон Д. А.*//[50].— С. 311.
54. *Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.*//Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 453.
55. *Foucaut B., Hermann J. P.*//Opt. Commun. 1975. V. 75. P. 412.
56. *Аристов А. А., Маслов В. Г., Семенов С. Г., Шевандин В. С.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. С. 750; Теор. и эксп. химия. 1982. Т. 18. С. 619; Хим. физика. 1983 Т 11 С 1592
57. *Hermann J. P., Ducuing J.*//Opt. Commun. 1972. V. 6. P. 101.
58. *Ермолаев В. Л., Любимцев В. А.*// Тр. ГОИ. 1987. Т. 65. № 199. С. 20.
59. *Kuhn H.*//Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe. 1959. 17. 404.
60. Лазеры на красителях: Пер. с англ./Под ред. Ф. П. Шефера.— М.: Мир, 1976.
[61] *Мелищук М. В., Прохоренко В. И., Дядюша Г. Г. и др.* Полиметиновые красители для пассивной модуляции добротности.— Киев, 1986.— (Препринт/ИФ АН УССР. № 60).
62. *Баранов А. В., Вениаминов А. В., Петров В. И.*// ЖПС. 1986. Т. 44. С. 59.
63. *Гастилович Е. А., Цхай К. В., Шигорин Д. Н.*//Опт. и спектр. 1976. Т. 41. С. 556.
64. *Jha S. S., Woo J. W. F.*//Nuovo Cimento. Ser. B. 1979. V. 2. P. 164.
65. *Кардона М*//[12].— С. 35.
66. *Мартин Р. М., Фаликов Л. М.*//Рассеяние света в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта.— М.: Мир, 1979.—С. 101.
67. *Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.*//Крат. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1979. № 8. С 31
68. *Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.*//КЭ. 1979. Т. 6. С. 2485.
69. *Саяхов Р. Ш.*//Тр. ИОФАН. 1986. Т. 2. С. 56.
70. *Уилкинсон Г. Р.*//Применение спектров комбинационного рассеяния: Пер. с англ./Под ред. А. Андерсона.— М.: Мир, 1977.—С. 408.
[71] *Клочихин А. А., Пермогоров С. А., Резницкий А. Я.*//ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 2230.
72. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Гребенщикова Н. И., Петров В. И., Центер М. Я.*// Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 1108.
73. *Эфрос Ал. А., Эфрос А. Д.*//ФТП. 1982. Т. 16. С. 1209.
74. *Watanabe K., Inoue K.*//J. Phys. Soc. Japan. 1989. V. 59. P. 726.
75. *Inoue K., Watanabe K.*//Phys. Rev. Ser. B. 1989. T. 39. P. 1977.
76. *Inoue K., Asai N., Sameshima T.*//J. Phys. Soc. Japan. 1981. V. 50. P. 1291.
77. *Vogr H., Heumann G.*//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1979. V. 92. P. 56.
78. *Агальцов А. М., Горелик В. С., Сущинский М. М.*//[41].—С. 42.
79. *Агальцов А. М., Горелик В. С., Сущинский М. М.*//Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 386.