

УДК 535.361

СТОКСОВЫ КОМПОНЕНТЫ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ В РЕЗОНАНСНОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЙЯНИИ СВЕТА

М. М. Сушинский

Показано, что наблюдаемые в спектрах РКР некоторых веществ интенсивные стоксовы компоненты высших порядков могут быть объяснены в предположении о нелинейности этого вида рассеяния.

Одной из интересных особенностей резонансного комбинационного рассеяния света (РКР) является появление в спектрах некоторых веществ интенсивных стоксовых компонент высших порядков [1, 2]. В отличие от обычных обертонов, колебательные частоты $\Delta\omega_p$ компонент порядка p довольно точно пропорциональны номеру p компоненты:

$$\Delta\omega_p = p\Delta\omega_1.$$

Соответствующие линии РКР имеют малую ширину и по внешнему виду также не похожи на обычно очень расплывчатые обертоны в спектрах спонтанного КР вдали от резонанса. Подобные спектры напоминают спектры вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). Однако для возбуждения ВКР требуется большая мощность возбуждающего излучения. При сравнительно малых мощностях возбуждающего излучения, используемого при изучении РКР, появление компонент высших порядков требует другого объяснения.

В резонансных условиях сечение КР очень велико. В соответствии с этим коэффициент усиления может быть велик даже при малых интенсивностях возбуждающего света. Соответственно, в общем случае необходимо рассматривать РКР как нелинейное оптическое явление. Такой подход позволяет объяснить ряд особенностей РКР [3 - 5]. Существенно, что нелинейность РКР может проявляться даже в условиях, когда

интенсивность рассеянного света, в отличие от ВКР, в пределах ошибок эксперимента может считаться пропорциональной интенсивности возбуждающего излучения [5].

В настоящей работе делается попытка объяснить особенности спектров РКР, о которых говорилось выше, за счет участия в возбуждении этого вида рассеяния когерентных нелинейных четырехфотонных процессов вида

$$\Phi_0 \rightarrow \Phi_1; \Phi_{p-1} \rightarrow \Phi_p. \quad (1)$$

Здесь Φ_i – фотон i -го порядка. В таких процессах принимает участие комбинационное рассеяние с возбуждением первой стоксовой компоненты. Поэтому они должны быть более вероятными, чем четырехфотонные процессы других видов.

Процесс вида (1) состоит из двух одновременных стоксовых двухфотонных процессов, которые происходят на одной и той же молекуле или двух молекулах, с расстоянием между ними меньшим длины волны λ . Обозначим W_1 вероятность процесса с образованием первой стоксовой компоненты, W_p – вероятность процесса с образованием компоненты порядка p . Тогда полная вероятность когерентного четырехфотонного процесса в слое толщины dx , через который проходит лазерный луч, может быть записана в виде [6]:

$$W dx = W_1 W_p dx = A_1 A_p n_p [n(n_{p-1} + m_{p-1})]^{1/2} dx. \quad (2)$$

Здесь n – число фотонов возбуждающего излучения; n_p – число фотонов стоксовой компоненты порядка p , распространяющихся в направлении лазерного луча, m_p – в противоположном направлении; A_1 , A_p – коэффициенты соответствующих двухфотонных процессов.

Для изучения упомянутых выше процессов нелинейного РКР используем модель встречных световых потоков [3, 4]. В этой работе мы будем предполагать, что макроскопическое рассеяние мало. Приближенный учет дисперсной природы среды реализуется посредством замены показателя поглощения $k(\omega)$ на эффективный показатель ослабления $L(\omega)$, где ω – частота излучения.

Рассмотрим РКР от лазерного луча, проходящего через трубочку с веществом вдоль ее оси x . Обозначим L и L_p эффективные показатели поглощения света для падающего света и p -ой стоксовой компоненты. Рассмотрим плоскость на расстоянии x от входного окна трубочки, на которое падает поток n_0 фотонов. Условие светового баланса дает для слоя толщины dx следующую систему уравнений:

$$dn_1/dx = -L_1 n_1 + a_1 e^{-Lx} n_1 + b_1 e^{-Lx}, \tag{3}$$

$$dm_1/dx = L_1 m_1 - a_1 e^{-Lx} m_1 - b_1 e^{-Lx}, \tag{4}$$

.....

$$dn_p/dx = -L_p n_p + v_p(x) n_p + B_p(n_{p-1} + m_{p-1}), \tag{5}$$

$$dm_p/dx = L_p m_p - v_p(x) m_p - B_p(n_{p-1} + m_{p-1}). \tag{6}$$

Здесь $b_1 = B_1 n_0$, $a_1 = A_1 n_0$ (B_1 и A_1 - соответственно коэффициенты спонтанного и нелинейного рассеяния; B_p - коэффициент спонтанного РКР для компоненты порядка p). Функция $v_p(x)$, согласно формуле (2), имеет вид:

$$v_p(x) = A_1 A_p [n(n_{p-1} + m_{p-1})]^{1/2}; \quad n = n_0 e^{-Lx}.$$

Уравнения (3) - (6) должны решаться при граничных условиях

$$n_1(0) = n_p(0) = 0, \tag{7}$$

$$m_1(l) = m_p(l) = 0, \tag{8}$$

где l - длина кюветы.

Приближенные решения уравнений (3), (4) при граничных условиях (7), (8) имеют вид:

$$n_1(x) = \frac{b_1}{a_1 + L - L_1} \left\{ \exp[-L_1 x + \frac{a_1}{L}(1 - e^{-Lx})] - e^{-Lx} \right\},$$

$$m_1(x) = \frac{b_1}{a_1 - L - L_1} \left\{ \exp[-(L + L_1)l + L_1 x - \frac{a_1}{L}(e^{-Ll} - e^{-Lx})] - e^{-Lx} \right\}.$$

Используя разложение $e^z \simeq 1 + z$ для $z < 0,5$, имеем

$$n_1(x) = b_1 x e^{-Lx}; \quad m_1(x) = b_1(l - x) e^{-Lx}, \tag{9}$$

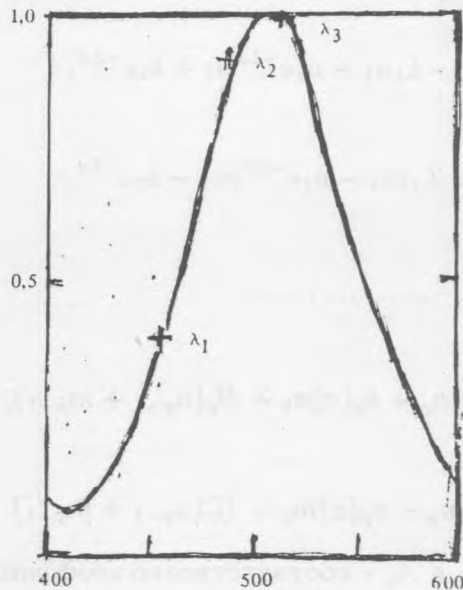


Рис. 1. Спектр поглощения раствора йода в хлороформе [2]. Концентрация $10^{-2} M$; толщина кюветы $l = 1$ мм; $\lambda_1 = 514,5$; $\lambda_2 = 488,0$; $\lambda_3 = 457,9$ нм - длины волн возбуждающих линий.

$$n_1(x) + m_1(x) = b_1 e^{-Lx}.$$

Использование этого выражения для суммы в уравнении для $n_2(x)$ дает

$$dn_2/dx = -L_2 n_2 + a_2 e^{-Lx} n_2 + b_2 e^{-Lx}. \quad (10)$$

Здесь

$$a_2 = A_1 A_2 n_0 \sqrt{B_1 l}; \quad b_2 = B_1 B_2 n_2 l.$$

Аналогичные вычисления могут быть выполнены для $m_2(x)$. Уравнения для $n_2(x)$ и $m_2(x)$ имеют ту же форму, как и уравнения (3), (4) для $n_1(x)$ и $m_1(x)$. Граничные условия также сохраняются. Следовательно, мы можем записать решение уравнения (10) в форме

$$n_2(x) = \frac{b_2}{a_2 + L - L_2} \left\{ \exp[-L_2 x + \frac{a_2}{L}(1 - e^{-Lx})] - e^{-Lx} \right\},$$

или, приближенно

$$n_2(x) = b_2 x e^{-Lx}. \quad (11)$$

Используя (9) и (11), находим

$$n_2(x)/n_1(x) = b_2/b_1 = B_2 l.$$

Мы можем продолжить этот процесс. Для отношения стоксовых компонент p -го и $(p-1)$ -го порядков имеем:

$$\frac{n_p(x)}{n_{p-1}(x)} = \frac{n_p(l)}{n_{p-1}(l)} = \frac{b_p}{b_{p-1}} = B_p l. \quad (12)$$

В простейшем случае, когда исследуемое вещество имеет единственную полосу оптического поглощения, можно считать [7], что коэффициенты A_p , B_p , характеризующие процесс РКР, пропорциональны показателю оптического поглощения L_{p-1} для частоты ω_{p-1} . В этом случае формула (12) принимает форму

$$n_p(l)/n_{p-1}(l) = \beta L_{p-1} l, \quad (13)$$

которая удобна для сравнения с экспериментальными данными. Здесь β - множитель пропорциональности.

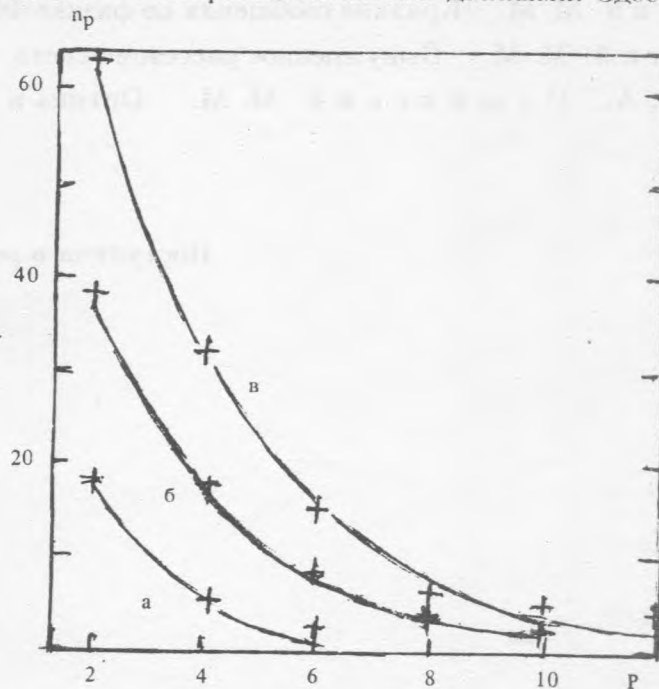


Рис. 2. Зависимость числа стоксовых фотонов n_p от порядка p компоненты. Непрерывные кривые - вычисленная зависимость, \times - данные эксперимента [2] для раствора йода в хлороформе (концентрация $10^{-2} M$.) Длина волны возбуждающих линий: $\lambda = 514,5$ (а), $488,0$ (б), $457,9$ нм (в); $\beta = 0,3$.

Сопоставление расчетов по формуле (13) с экспериментом удобно проводить по данным для спектров РКР растворов йода в органических растворителях. Подобные растворы обладают в видимой области спектра единственной полосой оптического поглощения.

В качестве примера на рис. 1 приведена кривая оптического поглощения для раствора йода в хлороформе по данным работы [2]. На рис. 2 представлены зависимости n_p от p , вычисленные для того же раствора для трех возбуждающих линий. Расчетные кривые сравниваются с экспериментальными результатами [2]. Согласие экспериментальных данных с теорией весьма хорошее.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Ш о р ы г и н П. П. УФН, **109**, 293 (1970).
- [2] K i e f e r W., Appl. Spectrosc., **28**, 115 (1974).
- [3] С у щ и н с к и й М. М. УФН, **154**, 353 (1988).
- [4] С у щ и н с к и й М. М. Труды ФИАН, **212**, 156 (1991).
- [5] С у щ и н с к и й М. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 1 - 2, 61 (1993).
- [6] С у щ и н с к и й М. М. Вынужденное рассеяние света. М., Наука, 1985.
- [7] З у б о в В. А., С у щ и н с к и й М. М. Оптика и спектроскопия, **13**, 766 (1962).

Поступила в редакцию 13 мая 1994 г.