

## ПРОЯВЛЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОСТИ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КОНТУРЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

М.М. Сущинский

*Показано, что некоторые особенности РКР, в частности, смещение контура возбуждения в красную сторону по отношению к контуру оптического поглощения, являются следствием нелинейности этого вида рассеяния.*

Зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния света от длины волны возбуждающего излучения, носящая название контура возбуждения, представляет важную характеристику резонансного комбинационного рассеяния (РКР). При сопоставлении контура возбуждения с контуром полосы оптического поглощения в работах [1-7] выяснилось, что эти два контура не совпадают, причем контур возбуждения смещен по отношению к контуру поглощения в сторону больших длин волн ("красное смещение"). Теоретическое объяснение этого смещения обычно базируется на анализе особенностей структуры электронных уровней рассеивающих молекул.

В настоящей работе делается попытка связать основные характеристики контура возбуждения с нелинейностью процесса РКР. Такой подход приводил к успеху в ряде других случаев [8-11].

Явление РКР описывается уравнением

$$dn_1/dx = (-L_1 + a_1 e^{-Lx})n_1 + b_1 n_0 e^{-Lx}, \quad (1)$$

где  $x$  – расстояние от входного окна кюветы с рассеивающим веществом;  $L$  и  $L_1$  – эффективные показатели поглощения для возбуждающего излучения и первой стоксовой компоненты;  $n_1$  – число стоксовых фотонов, распространяющихся в направлении лазерного луча;  $n_0$  – число фотонов возбуждающего излучения;  $b_1$  – коэффициент спонтанного РКР. Второй член в уравнении [1] описывает нелинейное рассеяние, причем

$a_1$  – коэффициент этого вида РКР – пропорционален  $n_0$ . При больших мощностях возбуждающего излучения нелинейный член в уравнении (1) описывает ВКР. При малых  $n_0$  заметный вклад нелинейного члена обусловлен большой величиной сечения КР в условиях резонанса.

Решение уравнения (1) приводит к приближенной формуле

$$n_1(l) = \frac{b_1 n_0 e^{-4l}}{a_1 + L - L_1} \left\{ \exp\left[\left(L - L_1\right)l + \frac{a_1}{L}(1 - e^{-4l})\right] - 1 \right\}, \quad (2)$$

где  $l$  – длина кюветы. Эта формула при  $a_1 = 0$  описывает интенсивность спонтанного РКР, выходящего из кюветы.

Для наиболее чувствительных к резонансу линий РКР можно принять, что коэффициент спонтанного комбинационного рассеяния и эффективный показатель поглощения, содержащие один и тот же резонансный знаменатель, прямо пропорциональны:  $b_1 = \beta L$ . По отношению к коэффициенту нелинейного рассеяния мы исследуем два случая. При двухфотонном рассеянии, как и для спонтанного рассеяния, можно положить  $a_1 = \alpha n_0 L$ . Если происходит нелинейное четырехфотонное рассеяние, состоящее из двух актов двухфотонного рассеяния, происходящих одновременно, то согласно [10] имеем  $a_1 = \gamma L^2 l$ , где  $\gamma = (\alpha^2/l)n_0$ .

Расчеты зависимости интенсивности РКР от величины оптического поглощения согласно формуле (2) проводились для спонтанного и обоих видов нелинейного рассеяния. Результаты представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными работы [3] для раствора йода в *n*-гексане. В этой работе для возбуждения РКР использовался ряд линий нескольких лазеров с мощностями от нескольких десятков до нескольких сотен милливатт. Величины  $L - L_1$  были найдены по форме контура поглощения, приведенного в этой работе (сплошная линия на рис. 1). С "красной" стороны контура поглощения  $L - L_1 > 0$ , с "синей" стороны  $L - L_1 < 0$ . Это обстоятельство очень существенно для объяснения его асимметрии. Расчеты проведены при значении параметров  $a_1/L = 0,4$  для двухфотонного рассеяния и  $\gamma = 0,4$  для четырехфотонного рассеяния. Как можно видеть из сопоставления рис. 1а (экспериментальный контур возбуждения) и рис. 1б (вычисленные контуры возбуждения), наилучшее согласие эксперимента и расчетов имеет место в предположении нелинейного четырехфотонного возбуждения РКР. Заметим, что в том же предположении удастся объяснить появление в спектрах РКР последовательности большого числа стоксовых компонент высших порядков [11].

Обычно под "нелинейностью" КР понимается нарушение пропорциональности между интенсивностью КР и интенсивностью возбуждающего излучения. Однако реальная

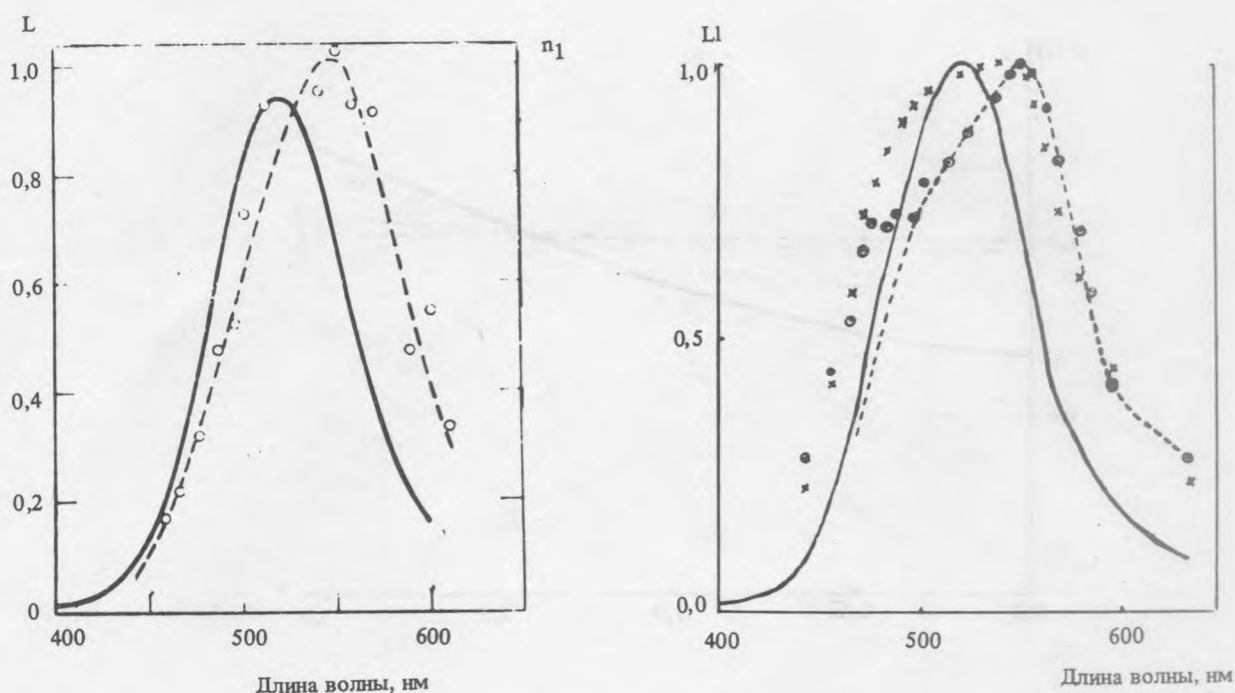


Рис. 1. Контур возбуждения РКР в растворе йода в н-гексане. а) Точки и штриховая линия соответствуют экспериментальным данным работы [3]. б) Данные расчета: штриховая линия – для нелинейного четырехфотонного РКР; кружки – для нелинейного двухфотонного РКР; крестики – для спонтанного РКР. Сплошной линией на обоих рисунках показан контур полосы оптического поглощения.

нелинейность процесса может проявляться и в пределах практической пропорциональности указанных величин. Для более детального исследования этого вопроса мы провели вычисления для четырехфотонного нелинейного РКР функции

$$\varphi(\gamma) = \frac{\exp[(L - L_1)l + \gamma Ll(1 - e^{-Ll})] - 1}{\gamma(Ll)^2 + (L - L_1)l}, \quad (3)$$

характеризующей отклонение этого процесса от спонтанного РКР. Результаты представлены на рис. 2. Как можно видеть,  $\varphi(\gamma) \approx 1$  в широком интервале значений  $\gamma$  при малых значениях параметра  $Ll$ . Существенное изменение  $\varphi(\gamma)$  при увеличении  $\gamma$  происходит лишь при  $Ll = 2$ . В обычных условиях работы  $Ll < 1$ . При этом отступления от линейного роста интенсивности РКР с увеличением мощности возбуждающего излучения с трудом поддаются регистрации, хотя в общем процесс остается нелинейным. Конечно, при больших значениях  $\gamma$  происходит очень быстрый рост интенсивности

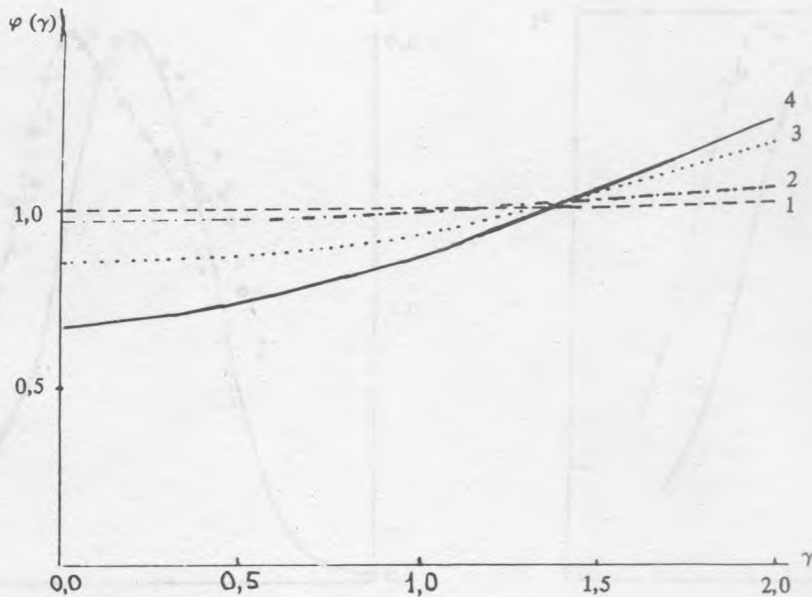


Рис. 2. Зависимость функции  $\varphi(\gamma)$ , определяющей отступления от линейности, от параметра  $\gamma = (\alpha^2/l)n_0$  при значениях  $l = 0,2(1); 0,5(2); 1,0(3); 2,0(4)$ .

РКР, соответствующий переходу к ВКР.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Matsuzaki S., Maeda S. Chem. Phys. Lett., **28**, 27 (1974).
- [2] Friedman J.M., Rousseau D.U., Bohdye V.E. Phys. Rev. Lett., **37**, 1910 (1976).
- [3] Руссо Д., Фридман Ж., Вильямс П. В книге "Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях". М., Мир, 1982, с. 247.
- [4] Cheung L.D., Yu N.T., Felton R.H. Chem. Phys. Lett., **55**, 527 (1978).
- [5] Lukashin A.V., Frank-Kamenetski V.A. J. Raman Spectroscopy, **12**, 234 (1982).
- [6] Kinoshita S., Watanabe J., Kushida T. J. Phys. (Paris), **46**, 419 (1985).
- [7] Kushida T., Kinoshita S. Vibrational Spectra and Structure. **17B**, 495 (1989).
- [8] Сушинский М.М. УФН, **154**, 353 (1988).
- [9] Сушинский М.М. Труды ФИАН, **212**, 156 (1991).

- [10] С у щ и н с к и й М.М. Вынужденное рассеяние света. М., Наука, 1985.
- [11] S u s h c h i n s k i y M.M. Proceedings 13th Raman Conference, John Wiley and Sons, Sussex, 1992, p. 21.

Поступила в редакцию 17 декабря 1992 г.