

их форму проявляется при  $\lambda \geq 0,05$  вплоть до исследуемого значения  $\lambda = 0,8$  и составляет примерно 20%. Отчасти это объясняется невысоким значением нелинейности. Заметим, что если  $M < 1$ , то переход к пучку с  $m=4$  позволяет увеличить концентрацию энергии гипергауссова пучка в 1,1÷2 раза при уменьшении  $M$  от 0,8 до 0,2 соответственно. При этом деформация зеркала уменьшается в 1,5÷3 раза.

Аналогичные результаты получены при компенсации стационарного теплового самовоздействия и керровской дефокусировки профилированных пучков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Харди Дж. У. // ТИИЭР. 1978. 66, № 6. С. 31—85. [2] Карамзин Ю. Н., Сухоруков А. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1978. 42, № 12. С. 2547—2559. [3] Ахманов С. А. и др. // Изв. вузов, Радиофизика. 1980. 23, № 1. С. 3—37. [4] Выслоух В. А., Егоров К. Д., Кандидов В. П. // Изв. вузов, Радиофизика. 1979. 22, № 5. С. 434—440. [5] Карамзин Ю. Н., Сухоруков А. П., Трофимов В. А. // Квант. электроника. 1984. 11, № 4. С. 693—700. [6] Сухоруков А. П., Трофимов В. А. // Там же. 1985. 12, № 8. С. 1617—1627. [7] Сухоруков А. П., Тимофеев В. В., Трофимов В. А. // Там же. 1986. 13, № 7. С. 1484—1495.

Поступила в редакцию  
29.04.86

После переработки  
26.01.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987, Т. 28, № 5

УДК 535.3

#### **АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С СИЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ**

**Н. И. Коротеев, Б. А. Медведев, О. Штенцель (ГДР)**

*(кафедра общей физики и волновых процессов)*

Теоретически проанализирована новая схема когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света в молекулярном комплексе-димере, обладающем «гигантской» оптической нелинейностью. Комплекс образован ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулой-примесью и резонансно поглощающим атомом.

Целью настоящей работы является анализ новой схемы активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР), которая потенциально обладает повышенной чувствительностью к малым примесям в газовых смесях, а также демонстрирует необычные черты, характерные для схем с гигантской оптической нелинейностью. Речь идет об АСКР комплексов молекул-димеров (связанных, например, ван-дер-ваальсовым взаимодействием), одна из составляющих которых — молекула примеси, исследуемой с помощью АСКР, а вторая — специально подобранные молекула или атом, обладающие резонансным электронным переходом по одной или нескольким частотам, используемым для накачки АСКР. Последняя составляющая служит в качестве своеобразного резонатора, усиливающего действие накачки АСКР на молекулу-примесь.

Сильная (гигантская) оптическая нелинейность таких молекулярных комплексов может быть обусловлена как усилением внешних полей локальным полем, так и резонирующими с внешними полями и между собой переходами в составляющих комплекса. Очевидно, описанная схема является одной из разновидностей «гигантского КР» [1] в активном варианте. В работах [2—4] сходные модели молекулярного комплекса с резонансной добавкой были исследованы с точки зрения их нелинейно-оптических свойств. Мы хотим подчеркнуть, что подобные комплексы обладают интересными и практически важными спектроскопическими особенностями.

Энергетическая модель ван-дер-ваальсового комплекса, стабилизируемого дисперсионным взаимодействием, представлена на рис. 1.

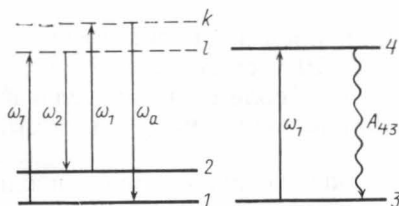


Рис. 1. Схема уровней в молекулярном комплексе: слева — уровни и диаграмма АСКР в молекуле-примеси, справа — уровни резонансной составляющей комплекса

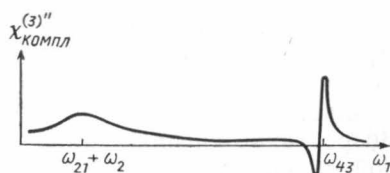


Рис. 2. Частотная дисперсия мнимой части кубической восприимчивости  $\chi''_{\text{компл}}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1 - \omega_2)$  в комплексе  $\text{H}_2 - \text{Na}$  при перестройке  $\omega_1$

Колесательные уровни 1 и 2 основного электронного состояния и виртуальные уровни  $l$  и  $k$  относятся к исследуемой молекуле; уровни 3, 4 нумеруют основное и первое возбужденное электронные состояния атомов, вызывающих за счет резонансного поглощения усиление рассеянного излучения на стоксовых и антистоксовых частотах.

Для сравнения интенсивностей сигналов АСКР от исследуемых молекул в изолированном состоянии и в ван-дер-ваальсовом комплексе мы провели расчет нелинейной восприимчивости комплекса, воспользовавшись кинетическими уравнениями для двухчастичной матрицы плотности [2, 5]:

$$\chi''_{\text{компл}}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \sim \frac{p_{2l}^0 p_{1k}^0 p_{l1}^{\text{эф}} p_{k2}^{\text{эф}}}{[\omega_{2l} - (\omega_1 - \omega_2) - iT_{21}^{-1}](\omega_{k1} - \omega_a)} \times \left\{ \frac{R_{11}}{\omega_{l1} - \omega_1} - \frac{R_{22}}{\omega_{l2} - \omega_2} \right\}. \quad (1)$$

Для простоты анализа формула (1) выведена для ситуации, когда частоты полей накачки далеки от частот электронных резонансов исследуемой молекулы, т. е.  $\omega_1, \omega_2 \ll \omega_{k1}, \omega_{2l}$  и квадратичный эффект Штарка не искажает контура линии КР. В (1)  $p_{2l}^0, p_{1k}^0, p_{l1}^{\text{эф}}, p_{k2}^{\text{эф}}$  — соответственно невозмущенные и возмущенные локальным полем матричные элементы дипольных моментов переходов,  $T_{21}$  — время дефазировки перехода 2—1. При дисперсионном взаимодействии  $p_{l1}^{\text{эф}}$  имеет вид

$$p_{l1}^{\text{эф}} = p_{l1}^0 + \frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \beta_{l1} \beta_{34} \frac{R_{43}}{E_1^*}, \quad (2)$$

где в случае электронного резонанса ( $\omega_{43} = \omega_1$ )  $|R_{43}| = \hbar^{-1} p_{43}^0 E_1^* T_{43}$ ,  $R_{ij}$  — элементы матрицы плотности,  $I_1, I_2$  — энергии ионизации составляющих комплекса;  $\beta_{11}, \beta_{34}$  — статические поляризуемости соответствующих переходов,  $R$  — расстояние между составляющими комплекса. Второе слагаемое в (2) описывает возрастание локального поля в комплексе.

На рис. 2 мы приводим дисперсионную зависимость мнимой части  $\chi_{\text{компл}}^{(3)''}$  восприимчивости в случае, когда комбинационный и электронный резонансы разнесены относительно перестраиваемой частоты  $\omega_1$ .

Для изолированной молекулы такая зависимость, естественно, отсутствует, так что ее существование может служить качественным критерием образования комплекса с сильной оптической нелинейностью.

При подстановке в формулу (2) типичных значений параметров:  $p_{ij}^0 \sim 10^{-18}$  ед. СГСЭ,  $\beta_{ij} \sim 10^{-24}$  см<sup>-3</sup>,  $T_{43} \sim 10^{-8}$  с;  $I_{1,2} \approx 10^{-12}$  эрг,  $R \approx 4$  Å, можно оценить, что член с локальным полем (второе слагаемое в формуле (2)) увеличивает значение дипольного момента почти на 3 порядка.

Возрастание сигнала АСКР от комплекса по сравнению с изолированной молекулой можно оценить по формуле

$$\eta = \frac{I_{\text{АСКР}}^{\text{компл}}}{I_{\text{АСКР}}^{\text{изолир}}} \approx \left| \frac{\chi_{\text{компл}}^{(3)}}{\chi_{\text{изолир}}^{(3)}} \right|^2 \approx \left| \frac{p_{11}^{\text{эф}} p_{k2}^{\text{эф}}}{p_{11}^0 p_{k2}^0} \right|^2, \quad (3)$$

и для приведенных выше значений параметров эта формула дает огромный выигрыш в интенсивности:  $\eta \geq 10^{12}$ . Очевидно, однако, что необходимо учесть ряд факторов, приводящих к снижению значения

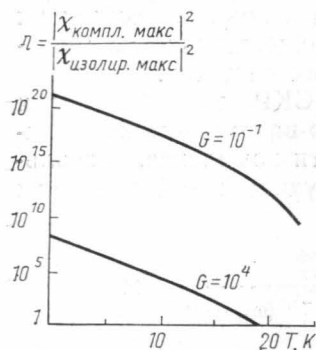


Рис. 3. Температурная зависимость возрастания сигнала АСКР в молекуле  $\text{H}_2$ , входящей в комплекс  $\text{H}_2$ — $\text{Na}$ , по сравнению с изолированной молекулой для различных значений фактора насыщения  $G$  резонансного перехода в атоме  $\text{Na}$

$\eta$ : 1) эффект насыщения электронного перехода 3—4; в предположении, что двухфотонные процессы в молекуле слабо влияют на однофотонный в атоме, влияние эффекта насыщения проводится по известной формуле для двухуровневой системы; 2) температурный фактор; глубина потенциальной ямы  $D_e$  ван-дер-ваальсового комплекса изменяется, как показали наши оценки, от  $\sim 17$  см<sup>-1</sup> для  $\text{H}_2$ — $\text{Na}$  до 250 см<sup>-1</sup> для  $\text{I}_2$ — $\text{Ag}$  [6]. Для  $\text{H}_2$ — $\text{Na}$  величина  $D_e \approx 17$  см<sup>-1</sup> соответствует температуре  $T \approx 24$  К. Выше этой температуры комплекса не существует. Аппроксимируя потенциальную яму комплекса потенциалом Морзе, в предположении равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы нетрудно выявить зависимость  $P$  от  $T$ . Учет изменения величины сигнала АСКР в функции температуры и фактора насыщения  $G$  показан на рис. 3 для комплекса  $\text{H}_2$ — $\text{Na}$  с параметрами, взятыми из таблиц 5.2, 6.1 и 10.2 работы [7]. Видно, что в области температур до 10 К даже при  $G \approx 10^4$

( $I \sim 150$  Вт/см<sup>2</sup>) усиление сигнала АСКР  $\eta$  остается достаточно высоким:  $\sim 10^4$ — $10^5$ , что стимулирует проведение экспериментальных исследований в этой области.

Целесообразно рассмотреть изменение вращательного спектра двухатомной молекулы, если она образует комплекс с атомом. Потенциал дисперсионного взаимодействия имеет вид

$$V = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{R^6 (I_1 + I_2)} \beta_1 \beta_2.$$

Простые соображения показывают, что анизотропия поляризационных свойств молекулы приведет к расщеплению ее вращательных уровней. Представим поляризуемость молекулы в виде

$$\beta_1 = \sqrt{\beta_{1\parallel}^2 \cos^2 \theta + \beta_{1\perp}^2 \sin^2 \theta},$$

где  $\theta$  — угол между осью молекулы и направлением на атом. В приближениях  $\beta_{1\parallel} \approx \beta_{1\perp}$  и  $R = \text{const}$  поправки к вращательной энергии двухатомной молекулы можно вычислить в общем виде. Если  $|J, m\rangle$  — собственная функция вращательного гамильтониана двухатомной изолированной молекулы, то поправка в первом приближении теории возмущения вычисляется с помощью [8]:

$$E'(J, m) = \langle J, m | V(\theta) | J, m \rangle \approx -\frac{3}{4} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\beta_{1\parallel} \beta_2}{R^6} \left\{ 1 + \frac{\beta_{1\perp}^2}{\beta_{1\parallel}^2} + \frac{(1 - \beta_{1\perp}^2 / \beta_{1\parallel}^2)}{2J + 3} \left[ 1 + \frac{2(J^2 - m^2)}{2J - 1} \right] \right\},$$

т. е. в данном приближении порядок расщепления определяется параметром

$$\varepsilon = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\beta_{1\parallel} \beta_2}{R^6} \left( 1 - \frac{\beta_{1\perp}^2}{\beta_{1\parallel}^2} \right).$$

Для использованных ранее типичных значений параметров и  $|1 - \beta_{1\perp}^2 / \beta_{1\parallel}^2| \approx 0,1$  получаем  $\varepsilon \approx 2,44 \cdot 10^{-17}$  эрг  $\approx 0,14$  см<sup>-1</sup>.

Подведем итоги. Проведенные расчеты и сделанные оценки показывают, что в ван-дер-ваальсовых комплексах сигнал АСКР может возрасти на 5 и более порядков величины по сравнению с изолированной молекулой. Это означает, что использование эффекта комплексобразования при сильном охлаждении газа (например, в сверхзвуковой струе) может существенно повысить чувствительность АСКР по отношению к молекулярным примесям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Емельянов В. И., Коротеев Н. И. // УФН. 1981. 135, № 2. С. 345—361. [2] Блок В. Р. // ЖЭТФ. 1982. 82. С. 673—681; Опт. и спектр. 1983. 54. С. 196—201. [3] Зельдович Б. Я., Кузмичев С. Д. // Письма в ЖЭТФ. 1983. 37. С. 85—88. [4] Сафонов В. П., Чернобород Б. М. // Там же. С. 548—551. [5] Боголюбов Н. Н. Избранные труды. Киев, 1970. Т. 2. [6] Смирнов Б. М. // УФН. 1984. 142, № 1. С. 31—71. [7] Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980. [8] Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Специальные функции. М., 1983.

Поступила в редакцию  
22.05.86