

При  $v$  и  $v'$ , удовлетворяющих неравенствам  $v'^2/2S \ll 1$  и  $(S-v)/S \ll 1$ , получаем

$$r_{vv'} = \frac{(-1)^{v-v'+1}}{\alpha} \frac{\pi^{1/4} \sqrt{S-v}}{2^{S-1} S^{3/4}} e^{(S-v)^2/2S} \sqrt{\frac{(2S)^{v'}}{v'!}} \quad (v \gg v'). \quad (4)$$

Наконец, когда  $v$  и  $v'$  велики, так что  $(S-v)/S \ll 1$  и  $(S-v')/S \ll 1$ , из выражения (2) следует

$$r_{vv'} = \frac{(-1)^{v-v'+1}}{\alpha} \frac{2}{|v-v'|} \frac{\sqrt{(S-v)(S-v')}}{(2S-v-v')} e^{-\frac{S-v}{S}|v-v'| - \frac{(v-v')^2}{2S}} \quad (v \neq v'). \quad (5)$$

В заключение отметим, что с помощью полученных формул, в принципе, оказывается возможным объяснить экспериментальные значения констант скоростей безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения вследствие ее резонансного переноса на колебательные уровни основного состояния ближайшей молекулы среды [1-3]. Из этих же выражений легко получается эффект дейтерирования [2, 3].

### Литература

- [1] С. Н. Ting. Photochem. Photobiol., 9, 17, 1969.  
 [2] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 379, 1971.  
 [3] Е. Б. Свешникова, И. Б. Непорент. Тез. докл. Междунар. конф. по люминесценции, 220. Л., 1972.

Поступило в Редакцию 29 марта 1974 г.

УДК 535.375.5

## О ВКР НЕМОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СРЕДЕ С ЛИНИЕЙ СПОНТАННОГО РАССЕЯНИЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ

Г. А. Насманик

Известно, что колебательные и вращательные спектры молекул и кристаллов, измеренные с помощью спонтанного комбинационного рассеяния (СКР), имеют весьма сложную форму [1]. В то же время при исследовании вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) монохроматического или немонохроматического излучения накачки обычно рассматривается простейшая модель, в рамках которой считается, что спектр СКР является лорентцовым с полушириной линии, равной обратной величине времени релаксации  $\tau$  [1-4]. Анализ более общего случая проводился лишь для монохроматической накачки (см., например, [5]). В настоящей заметке находятся инкременты ВКР немонохроматической накачки в среде с произвольной формой линии СКР. Полученные результаты представляют интерес, например, при оценке инкрементов и порогов ВКР в таких газах, как  $H_2$ ,  $N_2$  и других, колебательные спектры которых расщеплены из-за влияния вращения молекул [6, 7].

В заданном поле накачки ВКР будем описывать системой уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left( \nu \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial z} \right) E_S &= \frac{ik_S}{2\epsilon^L(\omega_S)} E_L(\eta) \epsilon^{NL*}, \\ \hat{M} \left( \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \epsilon^{NL} &= i\alpha E_L(\eta) E_S^* + f(z, \eta). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь  $E_L$  и  $E_S$  — соответственно комплексные амплитуды накачки и стоксовой компоненты;  $\epsilon^{NL}$  — нелинейная добавка к диэлектрической проницаемости  $\epsilon^L$ , пропорциональная комплексной амплитуде оптического фонона;  $\alpha$  — коэффициент нелинейности;  $\nu = v^{-1}(\omega_S) - v^{-1}(\omega_L)$ ;  $v(\omega_L)$  и  $v(\omega_S)$  — групповые скорости соответственно на средней частоте накачки  $\omega_L$  и стоксовой волны  $\omega_S$ ;  $k_S = \omega_S/v(\omega_S)$ ;  $\eta = t - z/v(\omega_L)$ ;  $f(z, \eta)$  — дельта-коррелированный источник шума, служащий затравкой ВКР;  $\hat{M}(\partial/\partial \eta)$  — линейный оператор, спектр которого определяется частотной зависимостью комбинационной восприимчивости  $\chi_K$  вблизи частоты  $\omega_S$

$$M(\omega) = \frac{i\alpha}{8\pi\epsilon^L(\omega_S)\chi_K(\omega + \omega_S)}. \quad (2)$$



Система (1) обобщает хорошо известные уравнения, описывающие комбинационное взаимодействие в среде с лорентцовой линией СКР [3] (в последнем случае  $\hat{M} = \partial/\partial\gamma + 1/\tau$ ). В зависимости от расстройки групповых скоростей и ширины спектра накачки следует различать два случая когерентного и некогерентного усиления стоксовой компоненты [3, 4].

1. Когерентное усиление. Усиление стоксовой компоненты в поле монохроматической накачки с шириной спектра  $\delta\omega_L$  является когерентным, если можно пренебречь групповым запаздыванием взаимодействующих волн, т. е. на длине корреляции этих волн  $z_K = 2/\delta\omega_L |\nu|$  полный инкремент  $M_0 = \Gamma_0 z_K$  ( $\Gamma_0$  — инкремент на единицу длины при возбуждении монохроматической накачкой) велик по сравнению с единицей. В этом случае, очевидно, фазовые флуктуации накачки не влияют на инкремент поля стоксовой компоненты [3]. Более того, если характерная ширина спектра комбинационной восприимчивости, определяющая зависимость  $M^{-1}(\omega)$ , мала по сравнению с обратным временем корреляции интенсивности накачки  $I_L = [v(\omega_L) \varepsilon^L(\omega_L)/2\pi] |E_L|^2$ , то амплитудные флуктуации последней также не приведут к существенному изменению инкремента. Для стационарного процесса ВКР инкремент спектральной интенсивности стоксова излучения равен

$$\Gamma_\omega = \frac{k_S \alpha \langle |E_L|^2 \rangle}{\varepsilon^L(\omega_S)} \operatorname{Re} M(\omega + \omega_S) = 8\pi k_S \chi_K''(\omega) \langle |E_L|^2 \rangle, \quad (3)$$

где  $\chi_K''(\omega)$  — мнимая часть комбинационной восприимчивости.

Из формулы (3) видно, что при когерентном взаимодействии инкремент не зависит от ширины линии накачки. Частотный максимум инкремента  $\Gamma_\omega$  при большом усилении дает инкремент интегральной интенсивности

$$\Gamma = 8\pi k_S \langle |E_L|^2 \rangle \max \chi_K''(\omega). \quad (4)$$

Если мнимая часть нелинейной восприимчивости аппроксимируется суммой лорентцовых линий  $\chi_K''(\omega) = \gamma \sum \frac{T_2(i) N(i)}{1 + (\omega - \delta_i)^2 T_2^2(i)}$  [ $T_2(i)$  и  $N(i)$  — соответственно время релаксации и число молекул в единице объема, находящихся в  $i$ -м состоянии,  $\gamma = cc^4/8\pi\omega_S^4 \hbar \varepsilon^L(\omega_S)$  — постоянная, определяемая через интегральное сечение СКР молекулы  $\sigma$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме], то при их слабом перекрытии ( $\delta_i T_2(i) \ll 1$ )  $\max \chi_K''(\omega) \approx \gamma \max [T_2(i) N(i)]$ . Проведем численные оценки для попутного ВКР в газообразном водороде при  $p=200$  атм.,  $T=300^\circ$  К. Наиболее интенсивная линия в спектре СКР водорода, смещенном относительно накачки на величину  $(\omega_L - \omega_S)/2\pi c = 4450$  см $^{-1}$ , имеет полуширину  $T_2^{-1}(i)/2\pi c = 0.7$  см $^{-1}$  (линия Q (1)) [5]. Соответствующее значение  $N(i) = 0.44 \sum_i N(i) = 2.1 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$ ,

параметр  $\gamma = 3.6 \cdot 10^{-24}$  см $^4$  сек./г. Подставляя указанные значения в формулу (4), найдем  $\Gamma$  [см $^{-1}$ ] =  $2 \cdot 10^{-4} I_L$  [мвт/см $^2$ ]  $\lambda_S^{-1}$  [мкм] ( $\lambda_S = 2\pi \sqrt{\varepsilon^L(\omega_S)}/k_S$ ).

2. Некогерентное усиление. При выполнении условия  $M_0 \ll 1$  усиление стоксовой волны является некогерентным. Характерная длина нелинейного взаимодействия значительно превышает длину  $z_K$  и поэтому обе волны  $E_S$  и  $E_L$  слабо скоррелированы между собой. Для нахождения инкремента можно воспользоваться методикой, аналогичной той, которая применяется при исследовании преобразования волн в среде с лорентцовой линией спонтанного рассеяния [4, 8].

Таким образом, получим

$$\Gamma_\omega = \frac{16\pi^2 k_S}{v(\omega_L) \varepsilon^L(\omega_L)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' I_L(\omega') \chi_K''(\omega - \omega' + \omega_L). \quad (5)$$

При узком спектре возбуждающего излучения ( $I_L(\omega') = I_L \delta(\omega' - \omega_L)$ ) формула для инкремента совпадает с выражением (3). Однако при ширине спектра накачки  $\delta\omega_L$ , большей характерной ширины спектра комбинационной восприимчивости, формула (5) принимает вид

$$\Gamma_\omega = \frac{2\pi^2 \sigma \varepsilon^L(\omega_S) N}{\hbar k_S^3 v(\omega_L) \varepsilon^L(\omega_L)} I_L(\omega + \omega_L - \omega_S). \quad (6)$$

Здесь использовано соотношение между сечением СКР и комбинационной восприимчивостью [1, 2]

$$\sigma = \frac{8\hbar k_S^4}{N \varepsilon^L(\omega_S)} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_K''(\omega) d\omega,$$



где  $N$  — полное число молекул. Поскольку максимум усиления приходится на частоту  $\omega_S$ , то

$$\Gamma = \frac{2\pi\sigma\varepsilon^L(\omega_S) N I_L(\omega = \omega_S)}{\hbar k_S^2 v(\omega_L) \varepsilon^L(\omega_L)}. \quad (7)$$

Из формул (6) и (7) следует, что в рассматриваемом случае инкремент ВКР зависит лишь от интегрального сечения СКР и не чувствителен к тонкой структуре линий. Приведем численные оценки для обратного ВКР в газообразном водороде при  $p = 200$  атм.,  $T = 300^\circ$  К. Ширина полного спектра комбинационной восприимчивости в полосе, включающей линии  $Q(0)$ ,  $Q(1)$ , ..., составляет величину порядка  $\delta\omega_{\text{см}}/2\pi c \approx 40$  см $^{-1}$  [6],  $\sigma = 1.45 \cdot 10^{-29} \lambda^{-4}$  [мкм] $^6$ . При ширине спектра на качки  $\delta\omega_L/2\pi c = 200$  см $^{-1}$  и интегральной интенсивности  $I_L = I_L(\omega_L) \delta\omega_L$  на основании формулы (7) получим  $\Gamma$  [см $^{-1}$ ] =  $10^{-4} I_L$  [вт/см $^2$ ]  $\lambda^{-1}$  [мкм].

Автор благодарит В. С. Авербаха за обсуждения.

### Литература

- [1] М. М. Сущинский. Комбинационное рассеяние молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] Н. Бломберген. Усп. физ. наук, 97, 307, 1969.
- [3] С. А. Ахманов, А. С. Чиркин. Статистические явления в нелинейной оптике. Изд. МГУ, М., 1971.
- [4] С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьяков. Письма в ЖЭТФ, 18, 519, 1973.
- [5] Б. Я. Зельдович. Письма в ЖЭТФ, 15, 226, 1972.
- [6] A. D. May, I. S. Stryland, G. Varghese, H. L. Welsh. Canad. J. Phys., 42, 1057, 1964.
- [7] A. D. May, I. S. Stryland, G. Varghese. Canad. J. Phys., 48, 2331, 1970.
- [8] Г. А. Пасманик. ЖЭТФ, 66, 790, 1975.

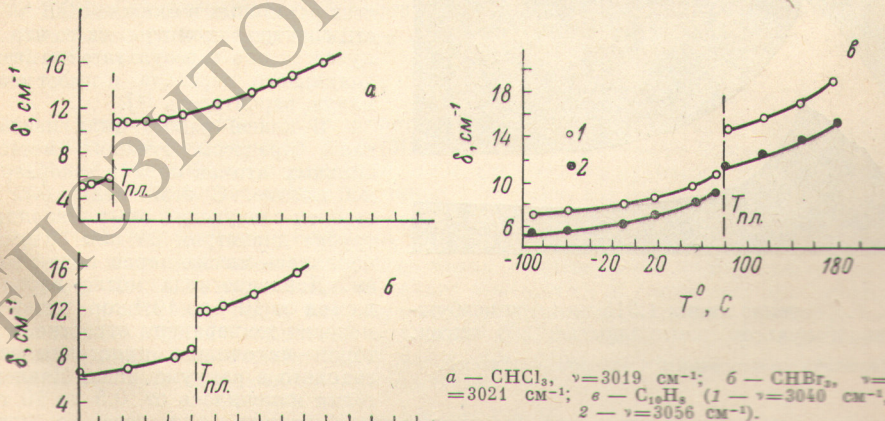
Поступило в Редакцию 29 марта 1974 г.

УДК 539.194

## ИЗМЕНЕНИЕ ШИРИНЫ ИК ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ

А. Ф. Бондарев, А. В. Коршунов и А. И. Мардаева

Известно [1, 2], что флуктуации микроплотности среды вносят значительный, а иногда и главный вклад в ширину линий колебательных спектров молекул. Представляет интерес исследовать проявление этого механизма уширения линий в случае, когда изменяется уровень флуктуаций плотности среды, например при фазовом пере-



ходе кристалл—жидкость. В настоящем сообщении приводятся некоторые данные по этому вопросу.

На рисунке показана температурная зависимость ширины  $\delta$  ряда ИК полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям С—Н хлороформа, бромформа и нафталина. Спектры записывались на приборе UR-20. Изменения ширины линий вблизи точек плавления носят характер скачков. Объяснить эти скачки «замораживанием»