

О ФОРМЕ ЛИНИЙ АНТИСТОКСОВА ВКР В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В. И. Петров и Я. С. Бобович

Особенность резонансного ВКР (РВКР) состоит в том, что соответствующие линии попадают в спектральную область вынужденной люминесценции (ВЛ). При этом форма линий РВКР становится несимметричной: линии испускания сопутствует «провал» в полосе генерации (т. е. поглощение), причем всегда с низкочастотной стороны ее контура. Наблюдаются также и симметричные линии РВКР в испускании и поглощении [1]. Возможные механизмы, приводящие к асимметрии линий РВКР, обсуждаются в [1, 2].

Простые модели РВКР, в которых процесс описывается тремя уровнями, рассматриваются в [3] (для невозбужденных молекул) и в [4] (для молекул, рассеивающих в возбужденном электронном состоянии по схеме с промежуточным уровнем, лежащим ниже исходного и конечного). В этих работах рассчитана форма линии РВКР, когда последняя по спектральному положению совпадает с полосой ВЛ. Результат одинаков для обоих процессов (т. е. при рассеянии в состояниях S_0 и S_1): если линия РВКР попадает на длинноволновой край полосы ВЛ, то «провал» находится на низкочастотном крыле линии РВКР. На коротковолновом краю ВЛ получается обратное чередование максимума и минимума. Сложная, несимметричная форма линии в этих работах является результатом интерференции вероятностей двух процессов вторичного излучения РВКР и ВЛ. Как показано в [3], этот механизм формирования контура носит весьма общий характер и становится существенным, когда величина поля накачки $E(\omega_L)$ удовлетворяет условию $|\mu E(\omega_L)/\hbar|^2 \geq 1/T_{2РВКР}T_{2ВЛ}$, где μ — дипольный момент перехода, T_{2i} — времена дефазировки для обоих процессов, определяющие спектральные ширины РВКР и ВЛ. При типичной плотности мощности накачки, равной 100 МВт/см^2 , а также $T_{2РВКР} = 10^{-12} \text{ с}$, $T_{2ВЛ} = 10^{-13} \text{ с}$, это условие выполняется. Отметим, что процессы РВКР и ВЛ могут быть локализованы на молекулах разного сорта.

Наиболее вероятная причина отсутствия в спектрах РВКР красителями «провалов» с высокочастотной стороны линии связана с тем, что трехуровневая модель неадекватно описывает молекулярные системы. Модель двух электронных уровней, уширенных колебательной структурой, развитая в [5], является хорошим приближением для описания процессов вторичного излучения молекулами красителей. В рамках этой модели можно показать, что асимметрия в форму линии вносится интерференционным членом, пропорциональным произведению вещественных частей восприимчивостей для обоих процессов

$$\text{Re } \chi_{ВЛ}(\omega_g) \text{Re } \chi_{РВКР}(\omega_s) = \text{Re } \chi_{ВЛ}(\omega_g) \frac{-\bar{\chi}}{\delta_s^2 + 1} \delta_s, \quad (1)$$

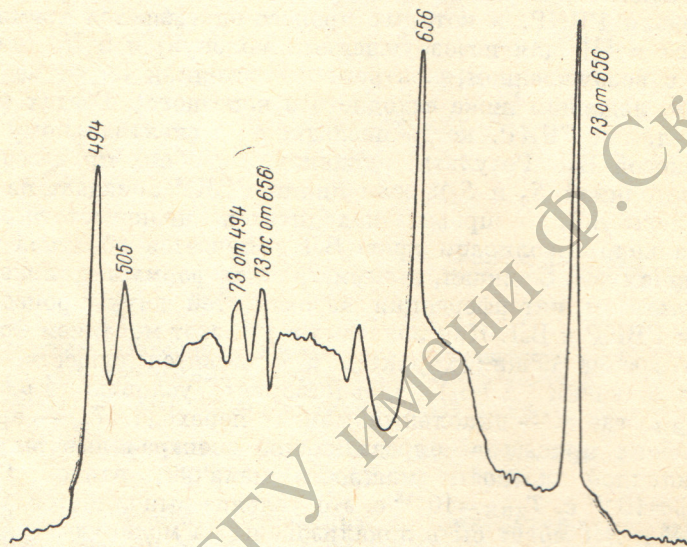
где ω_g и ω_s — частоты ВЛ и РВКР, $\bar{\chi} = (N \Delta c^4 / 4 \hbar \gamma \omega_s^4) (d\sigma/d\Omega)$, $\delta_s = (\omega_L - \omega_s - \omega_g/\gamma)$, ω_g и γ — колебательная частота и полуширина колебательного резонанса, $d\sigma/d\Omega$ — сечение комбинационного рассеяния, N — концентрация рассеивающих центров, Δ — относительная разность заселенностей начального и конечного колебательных уровней.

В [6] показано, что в красителях с инверсной заселенностью рабочих уровней в спектральной области, соответствующей ВЛ, величина $\text{Re } \chi_{ВЛ}(\omega_g)$, определяющая добавку к показателю преломления, отрицательна. Поэтому стоксовы линии РВКР всегда имеют «провал» на низкочастотном крыле. В [1, 2] рассмотрены также иные, неинтерференционные механизмы формирования несимметричной линии РВКР. Почти все они также приводят к появлению низкочастотного «провала», в связи с чем выявление истинного механизма формирования контура линии является затруднительным.

На основании изложенного выше осуществление условий, при которых «провал» образуется на длинноволновом крыле линии РВКР, позволило бы

исключить неинтерференционные механизмы и продемонстрировать в чистом виде вклад интерференции в спектры РВКР. Легко понять, что такие условия могут быть реализованы в случае антистоксовых линий РВКР. Для этого требуется двухчастотное возбуждение спектров, при котором одна компонента излучения осуществляет накачку возбужденного состояния красителя, а вторая, попадающая в полосу усиления, возбуждение антистоксова РВКР. Естественно, что при этом антистоксова линия должна также попадать в полосу ВЛ. Так как вещественные части стоксовой и антистоксовой комбинационных восприимчивостей равны, то «провал», в соответствии с (1), должен по-прежнему быть на низкочастотном крыле линии. Однако для антистоксовых линий это уже соответствует длинноволновому участку спектра.

В проведенном нами эксперименте исследовался замороженный до 77 К раствор полиметинового красителя 3,3'-диэтилтиатрикарбоданиниодида



Микрофотограмма спектра CS_2 , введенного в раствор красителя ДТТС в ДМФ. Числа — колебательные частоты в см^{-1} .

(ДТТС) в диметилформамиде (ДМФ), в который также вводился сероуглерод. Возбуждение осуществлялось комбинационным лазером на нитробензоле ($\lambda = 765.8 \text{ нм}$). В спектре, приведенном на рисунке, отчетливо видны на фоне полосы ВЛ красителя и вблизи нее линии, принадлежащие ДТТС и CS_2 . Излучение ВКР нитробензола возбуждает 6 гармоник с частотой 73 см^{-1} внешнего колебания кристаллического CS_2 (на рисунке не показаны) и его внутреннее колебание 656 см^{-1} .¹ Последнее попадает в полосу ВЛ и само является возбуждающим излучением для 5 стоксовых компонент 73 см^{-1} (на рисунке приведена только одна компонента). При этом первые две гармоники 73 см^{-1} оказались даже интенсивнее, чем возбуждающая их линия 656 см^{-1} , что указывает на большой коэффициент преобразования. Интересно отметить, что интенсивная линия 494 см^{-1} , принадлежащая спектру РВКР красителя, сама возбуждала колебание 73 см^{-1} .

Главная особенность спектра состоит в том, что антистоксова компонента 73 см^{-1} , возбужденная линией 656 см^{-1} , имеет глубокий «провал» на длинноволновом крыле контура. Мы полагаем, что эта линия возникла в спектре не в результате параметрического взаимодействия, затрудненного дефектностью кристаллов [7], а по прямому механизму усиления соответствующего спонтанного сигнала. Равновесная заселенность возбужденного колебательного состояния 73 см^{-1} при 77 К всего в четыре раза меньше, чем основного. В условиях же весьма мощной накачки оно заселяется дополнительно за счет

¹ В прежних работах мы приводили менее точное значение этой частоты (75 см^{-1}).

ВКР. Совместное воздействие усиления на инверсно заселенных уровнях молекул красителя и последнего обстоятельства, по нашему мнению, может привести к устранению конкуренции со стороны процесса возбуждения стоксовых линий ВКР для этого колебания и тем самым к реализации пороговых условий для антистоксовой компоненты.

Предположение об интерференционной природе «провала» вполне согласуется с тем, что максимум испускания антистоксовой линии не равен в точности 73 см^{-1} , а несколько больше (76 см^{-1}). Здесь ситуация вполне аналогична имеющей место в спектроскопии КАРС, где для не слишком интенсивных линий истинное положение колебательного перехода расположено между максимумом и минимумом интерференционной картины.

Таким образом, описанный эксперимент свидетельствует о существенном вкладе интерференционного механизма в формирование контура линий РВКР даже в случае разных центров вторичных излучений. Следовательно, интерференция двух рассмотренных процессов преобразования излучения является достаточно общим свойством молекул, находящихся в мощном когерентном световом поле.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. Квант. электрон., 4, 485, 1977.
- [2] А. Г. Спиро, Б. С. Непорент, Б. Д. Файнберг, В. Б. Шилов. Ж. прикл. спектр., 35, 52, 1981.
- [3] M. Pfeiffer, A. Lau, H.-J. Weigmann, K. Lenz. Opt. Commun., 6, 284, 1972.
- [4] С. Г. Раутиан, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 34, 617, 1973.
- [5] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 45, 1968.
- [6] В. В. Кабанов, А. С. Рубанов. ДАН БССР, 24, 34, 1980.
- [7] В. И. Петров, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 48, 536, 1980.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1981 г.

УДК 539.186.3

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИ ТЕПЛОВЫХ ЭНЕРГИЯХ

В. А. Картазаев и В. Н. Комар

За последнее время появилось несколько экспериментальных работ, в которых исследуются лазерно-индуцируемые неупругие столкновения [1-5]. Среди этих работ одна [3] посвящена исследованию радиационной перезарядки. Особенностью наблюдаемой перезарядки $\text{Ca}^+ + \text{Sr} + \hbar\omega \rightarrow \text{Ca} + \text{Sr}^+$ является сдвиг центра линии радиационной перезарядки в область более коротких длин волн от положения, соответствующего дефекту резонанса на бесконечности. Попытка рассчитать зависимость сечения радиационной перезарядки от частоты предпринята в работе [6]. Авторы [6] учитывали обменный вклад в диагональные матричные элементы взаимодействия, что, по мнению авторов, и приводит к сдвигу центра линии за счет немонотонности функции $\Delta E(R)$, определяющей разность адиабатических термов квазимолекулы $(\text{SrCa})^+$. Учет обменного взаимодействия приводит к наличию минимума $\Delta E(R)$ и сдвиг линии происходит в красную сторону от положения, соответствующего дефекту на бесконечности. Вместе с тем в эксперименте [3] наблюдается сдвиг в фиолетовую сторону.

Наличие максимума в сечении радиационной перезарядки дает рассмотренные процесс с помощью модели Ландау—Зинера, если не учитывать обменный вклад в диагональные элементы, а недиагональный матричный элемент считать экспоненциальной функцией $R V(R) = BE_0 \exp(-\gamma R)$ [7]. Однако этот максимум хотя и смещен в область более коротких длин волн, но расположен при больших расстройках $\Delta\omega = \omega_{\text{max}} - \omega_\infty$, так что величина расстройки