

### 5. Нелинейная спектроскопия и нелинейная диагностика вещества

Традиционным предметом спектроскопии до появления лазеров было исследование дисперсии действительной и мнимой частей линейной восприимчивости  $\chi^{(1)}(\omega)$ . В соответствии с этим, говоря о нелинейной спектроскопии, часто имеют в виду методы и результаты исследований частотной зависимости нелинейного отклика вещества или — для слабонелинейной среды — частотной зависимости нелинейных восприимчивостей. Фактически предмет и методы современной нелинейной спектроскопии шире и разнообразнее. Быстрый прогресс техники генерации коротких световых импульсов (длительностью всего в неск. световых периодов, фемтосекундные световые импульсы) привёл к разработке эфф. методов исследования нестационарного нелинейного отклика вещества на импульсное оптич. возбуждение. Эту спектроскопию, альтернативную традиционной «частотной» (frequency-domain) спектроскопии, принято называть временной (time-domain) спектроскопией. Совр. нелинейная лазерная спектроскопия включает и нелинейную спектхронографию, изучающую частотную зависимость нелинейного отклика нестационарных сред; имеется в виду частотная спектроскопия с временным разрешением. Помимо информации о новых (нелинейных) параметрах вещества, нелинейная спектроскопия открывает принципиально новые возможности извлечения данных, являющихся традиц. предметом линейной спектроскопии, — данных о положении и структуре спектральных линий, сечениях рассеяния и т. п.; один из ярких примеров — свободная от доплеровского уширения двухфотонная атомная и молекулярная спектроскопия.

Хотя нелинейная спектроскопия в принципе имеет дело с бесконечным числом новых параметров — нелинейных восприимчивостей разл. порядков  $\chi^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n)$ , фактически в большинстве применяемых методов (когерентная активная спектроскопия рассеяния света, спектроскопия двухфотонного поглощения, нелинейная поляризац. спектроскопия) исследуются резонансы в кубичной нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ , к-рая стала одной из важнейших характеристик материальных сред.

Примером может служить когерентная спектроскопия комбинац. рассеяния света, или, как её часто называют, КАРС-спектроскопия (когерентная антистоксова рамановская спектроскопия). Подчиняющиеся альтернативному запрету комбинац. резонансы (см. Комбинационное рассеяние света) в нелинейном отклике проявляются как резонансы в кубич. восприимчивости. Согласно классич. модели комбинац. рассеяния, поляризуемость молекулы

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\partial \gamma}{\partial Q} Q + \dots \quad (26)$$

где  $Q$  — смещение ядер, для  $k$ -рого ур-ние движения имеет вид

$$\ddot{Q} + 2\Gamma\dot{Q} + \Omega^2 Q = \frac{1}{2M} \frac{\partial \gamma}{\partial Q} E^2. \quad (27)$$

В соответствии с (26), (27) в поляризации  $P$  появляется член, кубичный по полю. Действительно,

$$P = P_{\text{л}} + P_{\text{нл}} = \gamma(Q)E = \gamma_0 E + \frac{\partial \gamma}{\partial Q} QE,$$

$$P_{\text{нл}} \sim \left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q}\right)^2 E^3.$$

Если на среду действует бигармонич. поле вида (13), в результате четырёхфотонных взаимодействий на кубич. нелинейности возникает, в частности, волна поляризации, а следовательно, и когерентное световое поле (его когерентность определяется целиком когерент-

ностью накачки) на частоте  $\omega_a = \omega_1 + \omega_1 - \omega_2 = 2\omega_1 - \omega_2$ .

Соответствующая кубич. восприимчивость

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1; -\omega_2) = NL^4 \langle \gamma_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1; -\omega_2) \rangle, \quad (28)$$

$$\gamma^{(3)} = \frac{1}{24M} \cdot \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial Q}\right)^2 \cdot \frac{1}{\Omega^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\Gamma(\omega_1 - \omega_2)}.$$

Частотная КАРС-спектроскопия основана на измерении зависимости интенсивности антистоксова сигнала (рис. 6, а)

$$I_a(\omega_a) \sim |\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1; -\omega_2)|^2 |A_1 A_2|^2 \quad (29)$$

от разности частот  $\omega_1 - \omega_2$ . Она даёт традиц. данные о комбинационных (рамановских) резонансах; чувствительность и спектральное разрешение при этом существенно превосходят таковые для спектроскопии

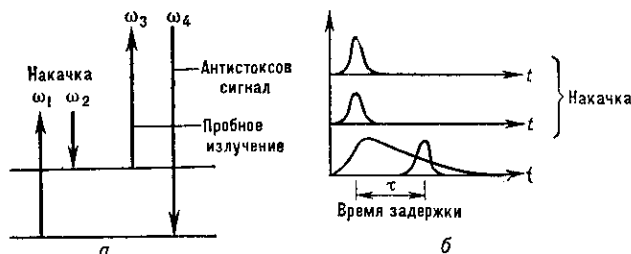


Рис. 6. Схема частотной (а) и временной (б) КАРС-спектроскопии комбинационных резонансов в кубической восприимчивости  $\gamma^{(3)}$ .

спонтанного комбинац. рассеяния. Вместе с тем КАРС-спектроскопия оказывается и источником принципиально новой информации, поскольку кубич. восприимчивость в (29) складывается из неск. составляющих — помимо резонансной восприимчивости  $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ , связанной с колебат. резонансом (28), вклад в антистоксов сигнал дают четырёхфотонные процессы, развивающиеся на быстрой нерезонансной электронной нелинейности  $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$  (см. Активная лазерная спектроскопия).

Принцип временной нелинейной спектроскопии комбинац. рассеяния (нестационарной КАРС-спектроскопии) поясняет рис. 6(б). Комбинац. резонанс возбуждается двумя короткими лазерными импульсами, разность ср. частот излучения к-рых  $\omega_1 - \omega_2$  ближе к частоте  $\Omega$ . Короткий зондирующий импульс  $E_{\text{пр}}$  с задержкой по отношению к возбуждающим импульсам используется для измерения кинетики затухания нелинейного отклика.

Кубич. нелинейный отклик на немонахроматич. поле

$$P^{(3)} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3) E(t-t_1) E(t-t_1-t_2) \times \\ \times E(t-t_1-t_2-t_3) dt_1 dt_2 dt_3, \quad (30)$$

где  $E = E_1 + E_2 + E_{\text{пр}}$ .

Измеряемая в частотной нелинейной спектроскопии спектральная компонента кубич. нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega_a)$  является, очевидно, трёхмерным фурье-образом фигурирующей в (30) нелинейной ф-ции отклика  $\chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$ :

$$\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_{\text{пр}}; \omega_1; -\omega_2) = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \exp [i(\omega_{\text{пр}} t_1 + \\ + \omega_1 t_2 - \omega_2 t_3)] dt_1 dt_2 dt_3. \quad (31)$$

При исследовании однородно уширенного комбинац. резонанса частотная и временная КАРС-спектроскопия