

Розділ 3. Нелінійні явища, пов'язані з кубічною нелінійною сприйнятливістю $\chi^{(3)}$.

Лекція 3-3(9). Вимушене комбінаційне розсіювання.

Вимушене комбінаційне розсіювання- це розсіювання світла великої інтенсивності у нелінійному середовищі, при якому збуджуються когерентні коливання молекул і розсіяна світлова хвиля отримує стоксову компоненту з частотою $\omega - \omega'$. Нехай на молекулу падає квант світла з енергією $E = \hbar\omega$. Частина енергії $E_x = \hbar\omega'$ вона поглинає і переходить на більш високий коливальний рівень. Енергія, що залишається випромінюється у вигляді кванту з енергією $E_g = E - E_x = \hbar(\omega - \omega')$, утворюючи стоксову компоненту. Антистоксова хвиля з частотою $\omega + \omega'$ також може збуджуватися, якщо коливні рівні молекул достатньо сильно збуджені при відповідній температурі. Квант світла $E = \hbar\omega$ поглинається молекулою, що знаходиться на збудженому коливальному рівні. Після поглинання кванту випромінювання молекула переходить на більш низький коливальний рівень і енергію, що вивільнюється при цьому приєднує до енергії поглинутого кванту, випромінюючи квант з енергією $E_n = E + E_x = \hbar(\omega + \omega')$.

При не дуже високих температурах число молекул, що можуть прийняти участь у випромінювання стокових компонент, значно більше, ніж тих, що спроможні випромінювати антистоксови компоненти. Різниця інтенсивностей стокових та антистоксових компонент зменшується із збільшенням температури, тому що, відносно збільшується число збуджених молекул, які спроможні випромінювати випромінювання з частотою $\omega + \omega'$. Можуть бути присутні і частоти більш високих порядків з $\omega \pm k\omega'$ ($k = 2, 3, \dots$).

При малих інтенсивностях падаючої хвилі відбувається самодовільне (спонтанне) комбінаційне розсіювання коли теплові коливання молекул відбуваються хаотично (некогерентно). Комбінаційне розсіювання на практиці дає прямий метод дослідження будови молекул, вимірювання частот їх коливань для проведення аналізу складних молекулярних сумішей.

Розглянемо це докладніше.

Комбінаційне розсіювання вже давно використовують для вивчення коливальних спектрів молекул і деяких груп атомів у кристалах. Камеру (кювета), яка містить речовину, що досліджується, опромінюють світлом з вузькою спектральною лінією. Спектральний аналіз розсіяного світла виявляє лінії, що зсунуті донизу по частоті на величину, яка дорівнює коливальним частотам молекул. Цей тип розсіювання називають стоковим розсіюванням.

У спектрі розсіяного випромінювання також присутні частоти, які дорівнюють сумі частоти падаючого випромінювання та коливальних частот молекул – цей тип розсіювання називають антистоксовим розсіюванням, інтенсивність якого на декілька порядків нижче стокова випромінювання.

Ці два типи розсіювання пояснюються на рис. 1. На рис. 1а молекула спочатку знаходиться у не збудженому стані. Падаючий фотон з частотою ω_l поглинається і при цьому випромінюється фотон на стоковій частоті $\omega_s = \omega_l - \omega_v$. У відповідності із законом збереження енергії молекула переходить у збуджений стан з енергією $\hbar\omega_v$, що відповідає коливальному рівню енергії. Якщо ж у початковому стані молекула знаходилася у збудженому стані ($v=1$) як показано на рис. 1б, то випромінюється фотон на антистоксовій частоті $\omega_{as} = \omega_l + \omega_v$. Оскільки антистоксово випромінювання визначається первинно збудженими молекулами, то його інтенсивність нижче інтенсивності стокова випромінювання на величину множника $e^{-\hbar\omega_v / k_B T}$ (для однієї моди). На рис. 1в показано зворотний процес, при якому поглинається фотон на стоковій частоті.

Квантовомеханічний опис комбінаційного розсіювання

Послідовний квантовомеханічний розгляд комбінаційного розсіювання має обмежену цінність, оскільки матричні елементи невідомі і в більшості практичних випадків їх обчислення занадто складне.

Але цю теорію можна використати для грубої оцінки ефективного перерізу розсіювання та вияснення залежності його від різниці між енергією падаючого фотону та електронними рівнями розсіюючого середовища.

Для розгляду вимушеного комбінаційного розсіювання зручно користуватися напівфеноменологічною моделлю Плачека.

Для певної електронної конфігурації потенціальна енергія молекули може бути представлена у вигляді функції нормальної координати X :

$$V(X) = aX^2 + bX^3 + \dots \quad (1)$$

де $X = 0$ відповідає положенню рівноваги (у простішому випадку молекули водню X є відстань між атомами). Рішення рівняння

Шредінгера для гармонічного осцилятора з $V(X) = \frac{1}{2}kX^2$,

відповідає енергетичний спектр, який складається з еквідистантних коливальних рівнів з енергіями $E = \hbar\omega(v + 1/2)$. Загалом кажучи, членами більш високого порядку у (1) не можна нехтувати, що суттєво ускладнює становище. Але якщо молекула має центр інверсії, то для достатньо малих X функція $V(X)$ може бути представлена у вигляді ряду по парним ступеням X . У цьому випадку власні функції є або парними або непарними функціями X , тобто парність є „хорошим” квантовим числом. Апроксимація $V(X)$ парною функцією є справедливою лише для нижніх коливальних рівнів з енергіями, які відповідають тій частині $V(X)$ яка мало відрізняється від симетричної функції.

Індукований дипольний момент молекули μ_i дорівнює $\varepsilon_0\alpha E$, де α - поляризованість молекули; E - електричне поле. Для жорсткої молекули будемо вважати α постійною. В молекулі, що коливається, α є функцією нормальної координати X . Перші два члени розкладу $\alpha(X)$ в ряд запишемо у вигляді: $\alpha(X) = \alpha_0 + (d\alpha/dX)_0 X$, де $(d\alpha/dX)_0$ називають диференціальною поляризованістю (для реальних молекул потрібно писати тензорну величину $\partial\alpha_{ij}/\partial X_k$). Окрім цього, молекула може мати постійний дипольний момент, що також є функцією X . Візьмемо перші два члени розкладу цього моменту $\mu_p(X) = \mu_p^0 + (d\mu_p/dX)_0 X$. Для розгляду переходів між коливальними рівнями, що індуковані полем випромінювання, запишемо гамільтоніан збурення:

$$\hat{H}' = -\mathbf{\mu} \cdot \mathbf{E} = -\left[\mu_p^0 + \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial X} \right)_0 X + \alpha_0 \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 XE \right] E, \quad (2)$$

де E - електричне поле. Член $-\mu_p^0 E$ може визвати переходи між сусідніми коливальними рівнями, коли власні функції $\psi_v(X)$ не мають певної парності. Між нижніми рівнями такі переходи заборонені. При симетричних коливаннях $(\partial \mu_p / \partial X)_0 = 0$ і другий член не може викликати переходи. Третій член $\alpha_0 \varepsilon_0 E$ дає матричний елемент $\langle \psi_v | \alpha_0 | \psi_{v+1} \rangle$, який дорівнює нулю при центросиметричній функції $V(X)$. Останній член відповідає комбінаційного розсіюванню

$$\hat{H}' = -\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 XE^2 \quad (3)$$

Для того, щоб показати це, розглянемо електричне поле, спектр якого складається з двох монохроматичних компонент:

$$E = E_l \cos \omega_l t + E_s \cos \omega_s t. \quad (4)$$

використавши (розклад \mathbf{E} по системам ортогональних векторних полів \mathbf{E}_a , $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\sum_a p_a(t) \mathbf{E}_a(\mathbf{r})$) та $(\hat{p}_l(t) = i\sqrt{\frac{\hbar \omega_l}{2}} [\hat{a}_l^+(t) - \hat{a}_l(t)])$, де \hat{a}_l^+ та \hat{a}_l , оператори народження та знищення для , відповідно) і випускаючи постійні множники можливо записати електричне поле у вигляді:

$$E \sim (\omega_l)^{1/2} [\hat{a}_l^+ - \hat{a}_l] \quad (5)$$

аналогічно з $(x = \frac{1}{\alpha \sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a}), \hat{p}_x = \frac{i\hbar \alpha}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}))$ отримаємо

$$X \sim (\hat{a}_v^+ + \hat{a}_v) \quad (6)$$

Ясно, що процес випромінювання стоксового фотону, що показано на рис. 1а, обумовлено членом $\hat{a}_l \hat{a}_s^+ \hat{a}_v^+$ і його імовірність пропорційна величині

$$W_{\text{емісії}} \sim \left| \langle n_l - 1, n_s - 1, 1 | \hat{a}_l \hat{a}_s^+ \hat{a}_v^+ | n_l, n_s, 1 \rangle \right|^2 = n_l (n_s + 1), \quad (7)$$

де n_s та n_l - середнє число квантів (фотонів), відповідно, у стоксовій і лазерній моді випромінювання. Зворотній процес, що показано на рис. 1в, при якому випромінюється лазерний фотон на частоті ω_l і поглинається фотон на частоті ω_s , має імовірність пропорційну величині

$$W_{\text{погл.}} \sim \left| \langle n_l + 1, n_s - 1, 0 | \hat{a}_l \hat{a}_s^+ \hat{a}_v^+ | n_l, n_s, 1 \rangle \right|^2 = (n_l + 1) n_s \quad (8)$$

цей процес призводить до переходу молекули із збудженого ($v = 1$) у не збуджений ($v = 0$) стан.

Розглянемо далі процес комбінаційного в одну моду з частотою ω_s при частоті падаючого світла ω_l . З рівнянь (7) та (8) маємо

$$\frac{dn_s}{dt} = DP_i n_l (n_s + 1) - DP_f n_s (n_l + 1), \quad (9)$$

де D – константа, а P_i та P_f - імовірності знаходження молекули у станах $v = 0$ та $v = 1$, відповідно. Таким же чином отримаємо $dn_l / dt = -dn_s / dt$.

При звичайному комбінаційному розсіюванні $n_s \ll 1$, так що зростання стоксового випромінювання дається формулою

$$\frac{dn_s}{dt} = DP_i n_l. \quad (10)$$

Якщо перейти до диференціювання по просторовій координаті, можна відмітити що густина фотонів в лазерному промені спадає по закону

$$\frac{dn_l}{dz} = \frac{dn_l}{dt} \frac{dt}{dz} = -\frac{D}{c} P_i n_l, \quad (11)$$

так що

$$n_l(z) = n_l(0)e^{-\beta z}, \quad (12)$$

де $\beta = DP_i / c$.

Фактично в експериментах по розсіюванню пучок взаємодіє не з однією стоксовою модою, а із сукупністю мод, частоти яких знаходяться у межах природної ширини лінії переходу $\Delta\nu$ (величина $\Delta\nu$ - виміряна ширина лінії стоксового випромінювання, отриманого як результат збудження монохроматичним джерелом; $\Delta\nu \sim 1/\pi t$, де t – час життя збудженого коливального стану, типові значення $\Delta\nu$ знаходяться між 1 та 10 см^{-1}). Поперечний переріз стоксового розсіювання σ на одиницю об'єму (що визначає коефіцієнт поглинання) дорівнює добутку β на число таких мод

$$\sigma = \beta \left(\frac{8\pi\nu_s^2}{c^3} \Delta\nu V \right) = \frac{8\pi\nu_s^2 DP_i V \Delta\nu}{c^4}, \quad (13)$$

де V – об'єм кристалу. Корисність формули (13) обумовлено тим, що величина σ може бути безпосередньо виміряна. Відзначимо, що вона дорівнює відношенню числа стокових фотонів, що випромінюються з одиничного об'єму в 1 сек, до густини потоку падаючих фотонів ($\text{кванти/сек}\cdot\text{м}^2$). На практиці часто користуються диференціальним перерізом розсіювання на одну молекулу

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{мол}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi N} = \frac{1}{N} \frac{\nu_s^2 DP_i V \Delta\nu}{c^4}, \quad (14)$$

де N – число молекул. коефіцієнт $1/2$ у співвідношенні (14) пов'язаний з тим, що для розсіювання у даному напрямку можливі дві поляризації, так, що (14) визначає поперечний переріз для одного напрямку поляризації.

Вимушене комбінаційне розсіювання.

Вимушене комбінаційне розсіювання відрізняється від спонтанного комбінаційного розсіювання: 1) воно виникає тільки при інтенсивності збуджуючого пучка, що перевищує певну величину; 2) по своїм напрямленим властивостям стоксові випромінювання аналогічне збуджуючому випромінюванню; 3) вихідне випромінювання вельми монохроматично, особливо якщо спектр падаючого лазерного випромінювання містить одну частоту; 4) ефективність перетворення з частоти ω_l на ω_s досягає дуже високих значень порядку 10-20% при достатньо високих вхідних потужностях.

Щоби зрозуміти сутність вимушеного комбінаційного розсіювання, повернемося до рівняння (9), яке описує взаємодію однієї лазерної моди з одною стоксовою модою. Якщо виконується співвідношення $n_l, n_s \gg 1$ тоді отримаємо

$$\frac{dn_s}{dt} = D[P_i - P_f]n_l n_s \quad (15)$$

або

$$\frac{dn_s}{dz} = \frac{D}{c}[P_i - P_f]n_l n_s$$

так що стоксове випромінювання зростає по закону

$$n_s(z) = n_s(0)e^{igz}, \quad (16)$$

де постійна підсилення дорівнює

$$g = \frac{D}{c}[P_i - P_f]n_l \quad (17)$$

Якщо частина стоксового випромінювання, що пройшло відстань L вздовж комірки, повертається назад дзеркалом з коефіцієнтом відбивання R , то безпосередньо після дзеркала

$$n_s(L) = n_s(0)e^{igL} R, \quad (18)$$

і при умові $e^{igL} R \geq 1$ мають місце незатухаючі коливання з частотою ω_s . Умова самозбудження може бути записана у вигляді

$$g = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \left(\frac{c^3}{v_s^2 \Delta\nu} \right) (1 - e^{h\nu_v / k_B T}) \left(\frac{n_l}{V} \right) \geq - \frac{\ln R}{L} \quad (19)$$

Тут було використано формулу (14) і співвідношення $(P_i - P_f) / P_i = 1 - \exp(-h\nu_v / k_B T)$, а $d\sigma / d\Omega$ – диференціальний поперечний переріз розсіювання на одиницю об'єму.

З (19) видно, що для вимушеного стоксового випромінювання необхідно, щоби густина лазерних фотонів (n_l / V) перевищувала порогове значення.

Направленість та монохроматичність стоксового випромінювання обумовлена тим, що як тільки збуджується дана стоксовська мода (звичайно мода з найменшими втратами), молекули починають коливатися у таких фазових співвідношеннях, які роблять неможливим перехід у режим генерації стоксових мод з іншими постійними розповсюдження.

Високий к.к.д. відбиває той факт, що процес розсіювання лазерного фотону у стоксів фотон не містить ніяких механізмів втрат фотонів і відбувається відповідно (15) з імовірністю, що пропорційна $n_l n_s$. Звідси випливає, що к.к.д. у принципі може досягати значень порядку одиниці.

Інша особливість порогової умови (19), що заслуговує на увагу

є в тому, що порогова інтенсивність є обернено пропорційна параметру $(1/v_s^2)(d\sigma/d\Omega)(1/\Delta\nu)$, який є характеристикою матеріалу.

Макроскопічна теорія вимушеного комбінаційного розсіювання.

Попередній розгляд базувався на концепції квантових переходів. Характеристики електромагнітного поля проявлялися лише у вигляді чисел заповнення для фотонів n_l, n_s , так, що при цьому була втрачена будь-яка інформація про фазу випромінювання. Це дозволило передбачити поріг ВКР, але багато важливих питань залишилося у стороні. Оскільки в області, що нас цікавить числа

заповнення задовольняють нерівностям $n_l, n_s \gg 1$, то замість квантового підходу можна використати класичний.

У експериментах по ВКР було виявлено, що вихідне випромінювання одночасно містить значну кількість стоксових $(\omega_l - \omega_v), (\omega_l - 2\omega_v), \dots$ та антистоксових $(\omega_l + \omega_v), (\omega_l + 2\omega_v), \dots$ компонент. Щоби зрозуміти природу цих компонент, повернемося до рис. 1. Процес стоксової емісії, який показано на рис. 1а, призводить до збільшення населеності коливного рівня $v=1$. А тому стає можливим випромінювання на частоті $\omega_{as} = \omega_l + \omega_v$, як показано на рис. 1б. Якщо тепер замінити ω_l на ω_s і ω_{as} , то ми отримаємо розсіяну потужність на частотах $(\omega_l - 2\omega_v)$ та $(\omega_l + 2\omega_v)$. Аналогічно можна пояснити появу комбінаційні частот вищих порядків.

Строгий аналіз цієї задачі практично дуже важко здійснити (практично неможливо), оскільки це потребує вирішення великої кількості рівнянь для коливань середовища та рівнянь Максвелла. Щоби пояснити основні особливості комбінаційного розсіювання, використаємо ту обставину, що спочатку може бути підсилено лише стоксове випромінювання на частоті $(\omega_l - \omega_v)$. Зростання інших спектральних компонент залежить або від наявності молекул у збудженому стані $v=1$, наприклад, для антистоксових компонент, або від присутності стокового випромінювання першого порядку, яке є необхідним для генерації стоксової компоненти другого порядку. Таким чином, ми можемо отримати умову підсилення (або генерації) на першій стоксовій частоті $\omega_s = \omega_l - \omega_v$, нехтуючи всіма іншими другими компонентами, окрім, безумовно, лазерного поля на частоті ω_l .

В наступному аналізі буде використана наступна модель: розсіююче середовище складається з N гармонійних осциляторів (на одиницю об'єму), кожний з яких відповідає одній молекулі. Осцилятори незалежні один від одного, тобто ансамбль осциляторів не може підтримувати хвильового руху з груповою швидкістю, що відмінна від нуля. Кожен осцилятор характеризується своїм положенням z (розглядається одновимірна задача, тобто $d/dx = d/dy = 0$) і нормальною коливальною координатою $X(z, t)$. Рівняння руху одного осцилятора має вигляд

$$\frac{d^2 X(z,t)}{dt^2} + \gamma \frac{dX}{dt} + \omega_v^2 X = \frac{F(z,t)}{m}, \quad (20)$$

де γ – постійна затування, яка вибрана таким чином, що ширина лінії спонтанного комбінаційного розсіювання, що спостерігається дорівнює $\Delta\nu = \gamma / 2\pi$; ω_v – резонансна частота коливань молекули (у відсутності затування); m – маса; $F(z,t)$ – збуджуюча сила.

Збуджуючу силу можна отримати при розгляді електромагнітної енергії у присутності молекул. Густина енергії, що запасена у електричному полі,

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon E^2$$

при використанні рівності

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + N\alpha) = \varepsilon_0 \left\{ 1 + N \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X \right] \right\} \quad (21)$$

може бути записана у вигляді

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left\{ 1 + N \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X \right] \right\} E^2. \quad (22)$$

Сила, яка діє на одиницю об'єму поляризованого середовища, дорівнює dW / dX , звідки діленням на N отримаємо силу, що діє на осцилятор:

$$F(z,t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left\{ 1 + N \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X \right] \right\} E^2(z,t) \quad (22)$$

Звідси видно, що при відмінній від нуля диференціальний поляризованості $(d\alpha / dX)_0$ коливання молекули можуть збуджуватися електричним полем.

Подальша задача полягає у тому, щоби показати, як коливання молекули $X(z,t)$ впливає на електромагнітні поля. У відповідності

з (21) , коливання молекул на частоті ω_v викликає модуляцію діелектричної проникливості з тією ж частотою. Це призведе до фазової модуляції поля випромінювання, при якому з'являються бокові частотні складові на відстані ω_v одна від одної. Іншими словами, модуляція ε на частоті ω_v , яка викликана коливаннями молекул, може привести до обміну енергією між електромагнітними полями різних частот, що відділені інтервалом ω_v , наприклад, між полями лазеру (ω_l) та стоксової ($\omega_s = \omega_l - \omega_v$) компоненти випромінювання.

Формальна реалізація полягає у розв'язанні хвильового рівняння

$$\begin{aligned} & \left(\frac{k_1^2}{2} E_{1i} + ik_1 \frac{dE_{1i}}{dz} \right) e^{i(\omega\omega_1 t - k_1 z)} + \text{к.с.} = \\ & = (-\omega_1 \mu_0 \sigma + \omega_1^2 \mu_0 \varepsilon) \left[\frac{E_{1i}}{2} e^{i(\omega\omega_1 t - k_1 z)} + \right. \quad (\text{Див. лекцію 2-1 рівн. (17)}) \\ & \left. + \text{к.с.} - \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [P_{NL}^{(\omega_1)}(z, t)]_i \right], \end{aligned}$$

якому підкоряється кожна спектральна компонента багато частотного поля випромінювання. Представимо повне поле у вигляді суми стоксова та лазерного полів:

$$E(z, t) = \frac{1}{2} E_1 e^{i\omega_1 t - k_1 z} + \frac{1}{2} E_1 e^{i\omega_2 t - k_2 z} + \text{к. с.} \quad (23)$$

де було перепозначено $\omega_s = \omega_1, \omega_l = \omega_2$. Хвильове рівняння для E_1^* приймає вигляд:

$$\begin{aligned} & \frac{dE_1^*}{dz} e^{-i(\omega_1 t - k_1 z)} + \text{к. с.} = -\frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} E_1^* e^{-i(\omega_1 t - k_1 z)} - \\ & - i \frac{\mu_0}{k_1} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL}^{(\omega_1)}(z, t) + \text{к. с.} \end{aligned} \quad (24)$$

де σ - провідність середовища. Аналогічне рівняння може бути записано для лазерного поля на частоті ω_2 , але із збуджуючою поляризацією $P_{NL}^{(\omega_2)}$.

Молекулярна поляризація дорівнює:

$$P_{mol} = \varepsilon_0 N \alpha E = \varepsilon_0 N \alpha_0 E + \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X E \quad (25)$$

Член $\varepsilon_0 N \alpha_0 E$ просто змінює діелектричну проникливість ε на величину $\delta \varepsilon = \varepsilon_0 N \alpha_0$. Інтерес представляє член $P_{NL} = \varepsilon_0 N (d\alpha / dX)_0 X E$. Якщо ми візьмемо $X(z, t)$ у вигляді

$$X(z, t) = \frac{1}{2} X_v(z) e^{i\omega t} + \text{к.с.} \quad (26)$$

та використаємо (23), то отримаємо

$$P_{NL} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 [X_v(z) e^{i\omega t} + \text{к.с.}] \times \\ \times [E_1 e^{i\omega_1 t - k_1 z} + E_2 e^{i\omega_2 t - k_2 z} + \text{к.с.}] \quad (27)$$

Рівняння руху (20) за допомогою (22) та (26) може бути перетворено до вигляду

$$(\omega_v^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) \frac{X_v}{2} e^{i\omega t} = \frac{\varepsilon_0}{8m} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 E_2 E_1^* e^{i[(\omega_2 - \omega_1)t - (k_2 - k_1)z]} \quad (28)$$

з якого безпосередньо випливає, що

$$\omega = \omega_2 - \omega_1, \quad (29)$$

тобто коливання молекул збуджуються на різницевій частоті $\omega_2 - \omega_1$. Розв'язуючи (28) відносно $X_v(z)$, отримаємо

$$X_v(z) = \frac{\varepsilon_0 (\partial \alpha / \partial X)_0}{4m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 + i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} E_2 E_1^* e^{-i(k_2 - k_1)z} \quad (30)$$

Повернемося тепер до рівняння (24) для поля. Використавши (27) та (29), можна записати нелінійну поляризацію $P_{NL}^{(\omega_1)}$ у вигляді

$$P_{NL}^{(\omega_1)} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 E_2^* X_v e^{-i(\omega_1 t - k_1 z)} + \text{к.с.} \quad (31)$$

Якщо підставити цей вираз у (24) і замінити $\partial / \partial t^2$ на $-\omega_1^2$, то отримаємо

$$\frac{dE_1^*}{dz} = -\frac{l}{2} E_1^* + iS_1 E_2^* X_v \quad (32)$$

де

$$l = \sigma \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}; \quad S_1 = \frac{1}{4} k_1 \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0. \quad (33)$$

Аналогічно отримаємо

$$\frac{dE_2^*}{dz} = -\frac{l}{2} E_2^* + iS_2 E_1^* X_v^*, \quad (34)$$

де S_2 дається виразом (33) у якому k_1 замінено на k_2 .

Рівняння (30) виражає амплітуду коливань X_v через E_1, E_2 , а (32) та (34) дають зв'язок E_1, E_2 з X_v . Отримані рівняння можна застосувати до аналізу ВКР.

Спочатку розглянемо спрощену задачу, в якій поле E_2 вважається не залежним від z . Це є справедливим у тому випадку, якщо енергія, що відбирається в результаті нелінійних взаємодій від лазерного поля частоти ω_2 набагато менше, ніж запасена у цьому

полі енергія. В цьому випадку необхідно використати лише (30) та (32). Ми вільні у виборі фази поля E_2 і прийнемо її рівною нулю, тобто $E_2 = E_2^*$. Підстановка (30) у (32) дає

$$\frac{dE_1^*}{dz} = \left\{ -\frac{l}{2} + \frac{iS_1\varepsilon_0(\partial\alpha/\partial X)_0 E_2^2}{4m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 + i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} \right\} E_1^* \quad (35)$$

Цей результат показує, що при наявності лазерного випромінювання з частотою ω_2 сигнал на частоті ω_1 підсилюється:

$$E_1(z) = E_1(0)e^{\frac{1}{2}(g-l)z} \quad (36)$$

де з урахуванням (33)

$$g = \frac{ik_1(\varepsilon_0^2)N(\partial\alpha/\partial X)_0^2 E_2^2}{8m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 + i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} \quad (37)$$

В експериментах по комбінаційному розсіюванню в рідині спостерігалася фокусування падаючого лазерного проміню, який звужувався до тонкої нитки діаметром у декілька мікрон. Це звуження спричинено квадратичною залежністю коефіцієнта заломлення середовища від напруженості електричного поля, що у поєднанні з початковим гауссовим профілем проміню призводить до зменшення його діаметру. Цей ефект призводить до дуже великих значень поля E_2 , що у відповідності з (37) дає велике підсилення на стоксовій частоті. Підсилення настільки велике, що навіть при однократному проходженні вздовж зразка спонтанне комбінаційне випромінювання, що описується формулою (10) переходить у вимушене.

Максимум ВКР має місце на тій частоті, на якій максимальне підсилення. З (37) знаходимо частоту стоксового випромінювання:

$$\omega_1 = \omega_2 - \omega_v + \frac{\gamma^2}{4\omega_v}$$

Звідси видно, що наявність молекулярної релаксації із швидкістю γ викликає невелике відхилення частоти від ідеального випадку $\omega_1 = \omega_2 - \omega_v$.

Відмітимо, що згідно з (30) виникнення коливань на частоті $\omega_1 = \omega_2 - \omega_v$ супроводжується коливаннями молекул на частоті ω_v . Використавши (26), (29) та (30) разом з рівністю $\omega_2 - \omega_1 = \omega_v$ отримаємо рішення для нормальної координати:

$$X(z, t) = -i \frac{\varepsilon_0 (\partial \alpha / \partial X)_0}{8m\omega_v \gamma} E_2 E_1^*(z) e^{i[\omega_v t - (k_2 - k_1)z]} + \text{к.с.} \quad (38)$$

Звідси фаза коливань молекул дорівнює $(k_2 - k_1)z$. Поява цього фазового кута не є наслідком хвильового розповсюдження на частоті ω_v , а відбиває той факт, що коливання молекул збуджуються добутком електричних полів з частотами ω_1 та ω_2 і, таким чином, фаза цих коливань визначається фазою збуджуючої сили $E_2 E_1^* e^{i(k_2 - k_1)z}$. Постійна розповсюдження k не залежить, таким чином, від частоти и може приймати довільні значення. В цьому відношенні такі коливання нагадують оптичні фонони, для яких $d\omega/dk = 0$ поблизу $k = 0$. Це також пояснює, чому умови просторового синхронізму, які повинні виконуватися при параметричних взаємодіях, автоматично виконуються при ВКР.

Антистоксово випромінювання

При спонтанному комбінаційному розсіюванні процес антистоксового випромінювання на частоті $\omega_{as} = \omega_l + \omega_v$ залежить як показано на рис. 1б від присутності молекул у збудженому стані $\nu = 1$. Імовірність цієї події у порівнянні із стоксовим розсіюванням у $e^{-\hbar\omega_v/k_B T}$ разів менша. Оскільки типові значення $\omega_v \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ та $kT/\hbar \sim 200 \text{ см}^{-1}$ (при $T=300 \text{ K}$), то спонтанне антистоксове розсіювання по величині на три або чотири порядки нижче стоксового розсіювання.

При ВКР положення різко змінюється. Стоксові випромінювання, як було показано вище, супроводжується збудженням молекулярних коливань. Квантово механічно це відповідає присутності великої кількості збуджених молекул в стані

$\nu=1.$, так що імовірність антистоксового випромінювання стає відчутною.

Експериментально було встановлено що звичайно ВКР супроводжується інтенсивним антистоксовим випромінюванням на частоті $\omega_l + \omega_\nu$. Антистоксові компоненти випромінюються у напрямках, що утворюють конічну поверхню, ось якої паралельна розповсюдженню лазерного променя.

Хвильове рівняння для антстоксового випромінювання на частоті $\omega_3 = \omega_2 + \omega_\nu$ аналогічного рівнянню (24. У відповідності з (27)

$$P_{NL}^3 = \frac{1}{4} \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X_\nu(z) E_2 e^{i[\omega_\nu + \omega_2)t - k_2 z]} + \text{к. с.} \quad (39)$$

де ми врахували, що $\omega = \omega_2 - \omega_1 = \omega_\nu$ і хвильове рівняння для $E_3(z)$ приймає вигляд

$$\begin{aligned} \frac{dE_3}{dz} e^{i(\omega_3 t - k_3 z)} = & -\frac{l}{2} E_3 e^{i(\omega_3 t - k_3 z)} - \\ & -\frac{i}{4} \omega_3^2 \mu_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X_\nu(z) E_2 e^{i[\omega_\nu + \omega_2)t - k_2 z]} \end{aligned} \quad (40)$$

Тут l – відстань на якій у відсутності накачування інтенсивність хвилі спадає у e раз. З цього рівняння випливає, що $\omega_3 = \omega_2 + \omega_\nu$. У більшості практичних випадків середовище прозоре на частоті ω_3 , так що можна покласти $l=0$. Якщо ми на мить припустимо, що процес ВКР іде незалежно від генерації антистоксової компоненти (це припущення справедливо тільки при $E_3 \ll E_2$ то можемо замість $X_\nu(z)$ підставити (30), тоді

$$\frac{dE_3}{dz} = \frac{\omega_3 \varepsilon_0^2 \sqrt{\mu_0 / \varepsilon} N (\partial \alpha / \partial X)_0^2}{16 m \omega_\nu \gamma} E_2^2 E_1^*(z) e^{-i\{(2k_2 - k_1) - k_3\}z + \pi} \quad (41)$$

Останнє співвідношення показує, що випромінювання на частоті ω_1 супроводжується зростаючим у просторі випромінюванням на частоті $\omega_3 = \omega_2 + \omega_\nu$ з хвильовим вектором

$$k_3 = 2k_2 - k_1 \quad (42)$$

та фазовим зсувом π . Умова просторового синхронізму (42) не може бути виконана для середовища з нормальною дисперсією при одновимірному розповсюдженні хвиль, тому що $k_1 + k_3 > 2k_2$. Але тривимірний аналіз привів би не до (42) а до умови

$$2\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 \quad (43)$$

де $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ – хвильові вектори, що відповідають частотам $\omega_1, \omega_2, \omega_3$.

Антистоксове випромінювання може випромінюватися у будь-якому напрямку k_3 , що задовольняє (43), як показано на рис. 2. (Слід зазначити, що в ізотропному середовищі величини $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ визначаються відповідними їм частотами і дорівнюють $|\mathbf{k}_i| = \omega_i n_i / c$, де n_i - показник заломлення на частоті ω_i). Це і є причиною, по якій антистоксова компонента випромінюється у напрямках, що утворюють конічну поверхню з половинним кутом β при вершині та віссю, що паралельна напрямку розповсюдження лазерного променя.

Література:

2. И.Р.Шен. Принципы нелинейной оптики. М.: «Наука», 1989.
4. Т.Мосс., Г.Баррел. Б.Эллис Полупроводниковая оптоэлектроника Москва, «Мир», 1976.
10. Г.С.Лансберг. Оптика. И-во «Наука».-1976.
11. А.Ярив. Квантовая электроника и нелинейная оптика. М. Советское Радио.-1973.-456с.