

## ТРЕХФОТОННОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

С.А.Ахманов, Д.Н.Клишко

Предметом настоящей заметки является оценка сечений процессов трехфотонного релеевского и комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. Изучение такого рассеяния позволит получить

информации о нелинейных свойствах отдельных молекул (напомним, что известные опыты по наблюдению когерентных трехфотонных процессов в твердых телах дают информацию о нелинейных свойствах диэлектрической среды в целом). Ниже излагаются результаты расчета вероятностей трехфотонных процессов с помощью теории возмущений; интересным результатом проведенного анализа оказывается

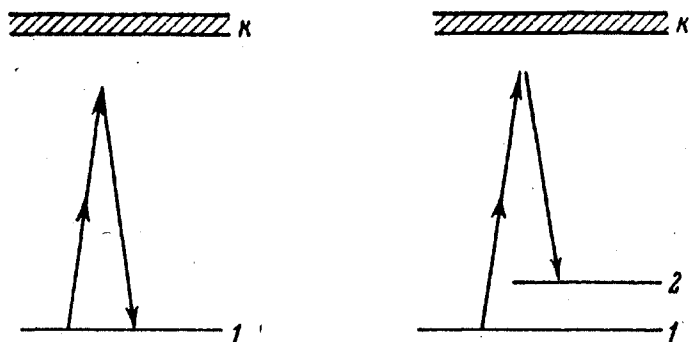


Рис. 1

Рис. 2

возможность связать сечение трехфотонного рассеяния с сечением двухфотонного поглощения, уже неоднократно измерявшимися в различных средах. Последнее дает возможность оценить и перспективы наблюдения нового эффекта - индуцированного трехфотонного комбинационного рассеяния.

Пусть дипольный момент молекулы можно представить в виде  $\vec{d} = \alpha \vec{E} + \chi \vec{E} \vec{E} \dots$ ; обычно наблюдаемое спонтанное двухфотонное (релеевское и комбинационное) рассеяние связано с первым членом в этом разложении. Обратимся теперь к анализу процессов спонтанного рассеяния, связанных с членом, квадратичным по полю. Если отвлечься от внутренних движений молекулы, то приходим к схеме релеевского рассеяния с двойной частотой (рис. 1). Также, как и при двухфотонном рассеянии, внутренние движения приводят к модуляции квадратичной поляризуемости  $\chi$  (рис. 2), причем частота  $\omega_{21}$  может быть, например, частотой колебаний ядер. Излучение, рассеянное системой молекул, здесь также связано с флуктуациями анизотропии и плотности и в случае газа пропорционально числу частиц  $N$ . Интенсивность  $I$  релеевского рассеяния с

двойной частотой можно грубо оценить, исходя из значений  $\chi$  для кристаллов, известных из экспериментов по удвоению частоты.

Имеем

$$I = \frac{2^{10} \pi^6 N \chi^2}{3c \lambda_2^4} I_0^2,$$

где  $I_0$  - интенсивность падающего излучения. Пусть  $N = 10^{19}$ ,  
 $\lambda_1 = 2\lambda_2 = 0,5 \mu$ ,  $\chi = 10^{-31}$  (CGS),  $I_0 = 10^9$  вт/см<sup>2</sup>,  
 тогда  $I \sim 10^{-5}$  вт.

Вероятности рассматриваемых процессов можно оценить с помощью формулы, аналогичной дисперсионной формуле Крамерса-Гейзенберга. Пусть на молекулу действует поле  $\vec{E}(t) = \frac{1}{2}(\vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_1' e^{-i\omega_1' t} + \text{к.с.})$ . Пока для общности считаем, что  $\omega_1' \neq \omega_1$ ; частота рассеянного излучения равна  $\omega_2 = \omega_1 + \omega_1' - \omega_{21}$ . Тогда с помощью третьего порядка теории возмущения получаем следующее выражение для вероятности спонтанного трехфотонного перехода из состояния I в состояние 2:

$$W_{\text{сп}}^{(3)} = \frac{4}{3\hbar} \left( \frac{\omega_2 n_2}{c} \right)^3 |\alpha|^2, \quad (\text{Ia})$$

$$\alpha_i = \sum c_{ijk} E_{ij} E'_{ik}, \quad (\text{Iб})$$

$$c_{ijk} = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{m,n} \hat{P} \frac{\alpha_{im}^{(i)} \alpha_{mn}^{(j)} \alpha_{n2}^{(k)}}{(\omega_{m1} - \omega_i)(\omega_{n1} + \omega_k)}. \quad (\text{Iв})$$

Здесь  $n_2$  - показатель преломления среды на частоте  $\omega_2$ ,  $\alpha_{mn}^{(i)}$  - компоненты матричного элемента дипольного момента,  $\hat{P}$  - оператор перестановок по индексам  $i, j, k$ ; после перестановки надо считать  $\omega_i = -\omega_2$ ,  $\omega_j = \omega_1$ ,  $\omega_k = \omega_1'$ . В вырожденном случае (при  $\omega_1' = \omega_1$ ) правую часть (Iв) надо уменьшить вдвое.  $c_{ijk}$  - тензор третьего ранга, аналогичный тензору, введенному Плачем для двухфотонных процессов. При рассмотрении "релеевского" рассеяния надо в (Iв) заменить индекс состояния 2 на I и считать  $\omega_{21} = 0$ ; в этом случае  $c_{ijk}$  имеет смысл спектральной компо-

ненты на частоте  $\omega_2 = \omega_1 + \omega_1'$  тензора квадратичной поляризуемости молекулы  $\chi_{ijk}(\omega_2)$ . Можно показать, что в условиях применимости плачевской теории поляризации  $c \approx (\partial \chi / \partial q)_0 q_{12}$ , где  $q$  - нормальная координата колебания с частотой  $\omega_{21}$ .

Как и в случае двухфотонного рассеяния, следует ожидать резкого увеличения эффективности процесса при резонансе, т.е. при  $\omega_{k1} \approx \omega_1$ , или  $2\omega_1$ , или  $-\omega_2$ , или  $\omega_1 - \omega_2$  (здесь и далее считаем, что  $\omega_1' = \omega_1$  и  $2\omega_1 - \omega_2 = \omega_{21} \gg 0$ ). Практически наиболее интересен резонанс типа  $\omega_{k1} \approx 2\omega_1$ ; если учитывать в (Iв) только резонансные члены, то вероятность трехфотонного рассеяния пропорциональна вероятности индуцированного двухфотонного поглощения:  $|\vec{d}|^2 \approx |\vec{d}_{2k}|^2 W_{инд}^{(2)} / \Delta \omega$ , где  $\Delta \omega$  - ширина линии перехода  $l \rightarrow k$  (считаем, что линия уширена однородно). При этом сечение трехфотонного рассеяния  $\sigma_{сп}^{(3)}$  связано с сечением двухфотонного поглощения  $\sigma_{инд}^{(2)}$ :

$$\frac{\sigma_{сп}^{(3)}}{\sigma_{инд}^{(2)}} = \frac{r_0 \omega_2^4 n_2^3 f_{2k}}{3c \omega_1 \omega_{k2} \Delta \omega}, \quad (2)$$

где  $r_0 = e^2 / mc^2$ ,  $f_{2k}$  - сила осциллятора перехода  $2 \rightarrow k$  (для "редеевского" рассеяния надо произвести в (2) замену индекса состояния 2 на 1). Пусть  $\sigma_{инд}^{(2)} = 2 \cdot 10^{-39} \text{ см}^4 \text{ эрг}^{-1} \text{ сек} [I]$ ,  $\omega_2 \approx 2\omega_{k2} \approx 2\omega_1 \approx 2,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-1}$ ,  $n_2 = 1$ ,  $f_{2k} = 10^{-3}$ ,  $\Delta \omega = 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $N_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $I_0 = 10^9 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , тогда  $I = \sigma_{сп}^{(3)} N_0 I_0^2 [I]$  мвт/см<sup>3</sup>.

Вероятность индуцированного трехфотонного излучения стоковой частоты под действием поля  $\frac{1}{2}(\vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{к.с.})$  равна  $g(\nu) |\vec{d}_{l2}^{\vec{E}_2} / 2\hbar|^2$  ( $g(\nu)$  - нормированная функция формы линии) и в случае резонанса также пропорциональна двухфотонному поглощению. Аналогично, вероятность двухфотонных процессов рассеяния в случае резонанса пропорциональна обычному поглощению. Поэтому пороговые интенсивности накачки, необходимые для получения вынужденного излучения на частотах  $2\omega_1 - \omega_{21}$  и  $\omega_1 - \omega_{21}$ , будут одного порядка, если коэффициенты одно- и двухфотонного поглощения на частоте  $\omega_1$  становятся сравнимыми (что наблюдалось, например, в работе [1]);

мы предполагаем, что один уровень  $k$  определяет эффективность всех четырех рассматриваемых процессов).

Проведенные оценки показывают, что в газах и жидкостях возможно наблюдение трехфотонных процессов рассеяния<sup>1)</sup>. Для появления релеевского рассеяния с двойной частотой молекулы не должны обладать центром инверсии. Трехфотонное комбинационное рассеяние возможно и в случае молекул, обладающих центром инверсии; при этом будут активны те же колебания, что и в инфракрасном поглощении. Дальнейшие правила отбора могут быть получены с помощью разложения, представления, осуществляемого тензором третьего ранга, по неприводимым представлениям группы симметрии данной молекулы. Представляет интерес, по нашему мнению, провести экспериментальное исследование диаграммы направленности трехфотонного рассеянного излучения и его поляризационных характеристик, а также трехфотонных процессов рассеяния в кристаллах.

Мы благодарим Р.В.Хохлову за просмотр рукописи и обсуждение результатов.

Московский государственный  
университет им. М.В.Ломоносова

Поступило в редакцию  
17 июня 1965 г.

#### Литература

- [1] J.A. Glouvdmaine, J.A. Howe. Phys.Rev.Lett., II, 207, 1963.
- [2] R.Terhune, P.Maker, C.M. Savage. Phys.Rev.Lett., I4, 681, 1965.

---

1) Предварительные результаты таких опытов описаны в недавно появившейся работе [2].