

József Attila Tudományegyetem

Kísérleti Fizika Tanszék

A kényszerített Raman-szórás vizsgálata
benzol-ciklohexán elegyeken

Doktori értekezés

Asztalos Tibor

SZEGED

1980

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Ketskeméty István tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki lehetővé tette, hogy disszertációm az intézetben készíthessem el, továbbá témavezetőmnek Dr. Pintér Ferenc egyetemi docensnek akitől rendkívül sok segítséget és hasznos tanácsot kaptam.

Köszönettel tartozom továbbá Dr. Kozma László és Dr. Gáti László egyetemi docenseknek, valamint Dr. Vize László egyetemi adjunktusnak, akik értékes megjegyzéseikkel nagy segítségemre voltak a disszertáció megírásánál.

Szeretnék továbbá köszönetet mondani a Szegedi Orvostudományi Egyetem Számítástechnikai Központja vezetőjének, Dr. Győri István címzetes egyetemi docensnek, hogy a szükséges számításokat a Számítástechnikai Központ R-10-es számítógépén elvégezhettem.



Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	3
2.	Irodalmi áttekintés	6
3.	Elméleti áttekintés	31
3.1.	A fény szóródása	31
3.1.1.	A Rayleigh-féle szórás	32
3.1.2.	A Raman-szórás	38
3.2.	Placzek egyszerűsített elmélete a szórt fény depolarizáció-fokáról	41
3.3.	Extrém nagy intenzitású lézer-fény által kiváltott speciális jelenségek	44
3.4.	A nemlineáris szórásjelenségek rövid összefoglalása	50
3.5.	A kényszerített Raman-szórás elmélete	57
3.5.1.	A fény hullámegyenlete	59
3.5.2.	A Stokes-szórásra vonatkozó megoldás	65
3.5.3.	A csatolt hullámegyenletek általános megoldása	71
3.5.4.	Az anti-Stokes szórásra vonatkozó megoldás	75
3.5.5.	A magasabbrendű szórások	78
3.5.5.1.	Raman-aktív inhomogén anyagok	80

4.	A kísérleti berendezés leírása	87
4.1.	A rubin-lézer	87
4.2.	Az optikai elrendezés leírása	91
4.3.	A spektrumvonalak hullámhosszának meghatározása	96
4.4.	A minták kezelése	101
5.	Kísérleti eredmények	102
5.1.	A tiszta folyadékok kényszerített Raman-spektruma	104
5.1.1.	A benzol	104
5.1.2.	A ciklohexán	105
5.2.	Kétkomponensű elegyek kényszerített Raman-spektruma	108
5.2.1.	A benzol-ciklohexán elegy	108
6.	Összefoglalás	116
	Irodalomjegyzék	118
	Hibaigazító	128

1. Bevezetés

A lézerek fejlődésével lehetővé vált egyre nagyobb energiájú és ugyanakkor egyre rövidebb ideig tartó fényimpulzusok előállítása. Ha ilyen fénnel sugározunk be egy - normális körülmények között - χ szuszceptibilitásu anyagot, akkor azt tapasztaljuk, hogy a fény által az anyagban keltett dipólusmomentum már nem arányos a beeső fény intenzitásával. Az ilyen jelenségekkel foglalkozik a fizikának egy viszonylag új ága, a nemlineáris optika, amely az 1960-as évek elején indult gyors fejlődésnek.

A közönséges fényforrásokkal előidézett Raman-szórás is lényegesen másképpen megy végbe nagy intenzitású besugárzás esetén. A jelenséget véletlenül fedezték fel, majd a felfedezés után számos kisebb-nagyobb tanulmány született az új jelenséggel kapcsolatban. A jelenség neve: kényszerített Raman-szórás, angol nyelvű rövidítése SRS / Stimulated Raman-Scattering /. Az első vizsgálatokban Raman-aktív anyagként általában tiszta anyagokat használtak fel.

Tovább bonyolódik azonban a kép akkor, ha többkomponensű / az egyszerűség kedvéért általában kétkomponensű / Raman-aktív anyagokat vizsgálunk. Bizonyos kísérleti körülmények között olyan kényszerített Raman-szórási spektrumot kapunk, amelynek vonalai nem fordulnak elő sem

az egyik komponens megfelelő spektrumában, sem a másikéban.

Egyik célunk egy irodalmi áttekintés megírása volt, mivel ezen jelenségkörnek nincsen hazai irodalma. Az áttekintésben az általunk ismert valamennyi a kényszerített Raman-szórással kapcsolatos közlemény szerepel.

Másik célunk a benzol-ciklohexán elegy kényszerített Raman-szórási spektrumának értelmezése volt.

2. Irodalmi áttekintés

A jelenség felfedezésének publikálása óta eltelt időben a Physics Abstracts c. folyóirat által referált közleményeket tanulmányoztuk át. / 102 közlemény /

Ezen áttekintésben hat önkényesen kiválasztott csoportba soroltuk azokat a közleményeket, amelyekről itt beszámolunk. Ezek a csoportok a következők :

1. Adatközlések, valamely új részlet megjelenése.
/ Elsősorban kísérleti munkák. /
2. A jelenség valamilyen jellemzőjének / pl. hatáske-
resztmetszet, intenzitás, szögeloszlás stb. /
elméleti, vagy kísérleti vizsgálata, erre vonatkozó
modellek felállítása, illetve számolások valamely
modell alapján.
3. Az egész jelenséget átfogó elméletek, ezeket megerősítő
vagy megcáfoló mérések.
4. Valamely időszakban elért eredményeket áttekintő
nagyobb közlemények.
5. Kísérleti-, mérési módszerek, javaslatok, újítások.
6. A jelenségnek valamilyen más területen való alkalmazá-
sa, vagy alkalmazási lehetőségeire történő utalások.
/ pl. valamilyen adott paraméterű fényforrás készítése /

Az egyes csoportokon belül időrendben haladunk előre, természetesen olyan közlemények is szerepelnek az áttekintésben, amelyek a fenti csoportok közül többbe is besorolhatók.

1. Adatközlések

Az első kényszerített Raman-szórásról szóló közlemények megjelenése után [1,2,3,4] a Francia Tudományos Akadémia közleményeiben jelent meg egy elméleti jellegű közlemény / G. Rivoire [5] /1963/ /, majd a következő évben G. Bret [6] számolt be arról, hogy észlelte a jelenséget benzolban és nitrobenzolban.

Wick 1966-ban [7] hidrogénben és metánban tanulmányozta a jelenséget. Leírja, hogyan függ a kényszerített Raman-szórás gerjesztésének küszöbintenzitása a kölcsönhatási uthossztól G. Rivoire 1965-ben arról írt [8] , hogy a szórt fény intenzitásának a gerjesztő intenzitástól való függése jelentősen eltér az elmélet által megjósolttól. Ez a küszöb érték becslésénél kb. 6 nagyságrendnyi /!/ hibát jelent. Javasolta az elmélet helyesbitését olyan módon, hogy a Placzek által 1934-ben publikált modellben vegyék figyelembe a koherencia hatását. Ezzel szerinte a hat nagyságrendnyi hiba lényegesen lecsökken.

Maier 1966-ban arról a jelenségről irt [9] , hogy a hátrafelé szórt SRS Stokes-sugárzás időbeli eloszlásfüggvénye rövid impulzusokat tartalmaz. Az egyes ilyen impulzusok teljesítménye kb. egy nagyságrenddel meghaladja a gerjesztő lézer teljesítményét. / A csucok kb. $3 \cdot 10^{-11}$ s-ig tartanak, a legintenzívebb csucokat CS_2 -ben észlelte. /

Rivoire 1968-ban [10] az optikai Kerr effektussal rendelkező, ill. nem rendelkező anyagok küszöbintenzitásának hőmérsékletfüggését vizsgálta. Az előbbi anyagoknál lineáris hőmérsékletfüggést észlelt, az utóbbiaknál pedig konstans a küszöbintenzitás.

Dumartin 1968-ban [11] nagyszámu anyagon végzett SRS szórási kísérleteket. Közleményében ismerteti a mért adatokat.

Rado 1966-ban [12] azt vizsgálta meg, hogyan választódik ki az SRS szórással során valamely átmenethez tartozó vonal a többi közül. Olyan mintát vizsgált, amelynél két átmenet csaknem ugyanakkora valószínűséggel választódik ki, de a kiválasztódások valószínűségeinek aránya függ a nyomástól és a hőmérséklettől. E két paraméter függvényében mérte a szórt sugárzásban a megfelelő vonalak intenzitásainak változását.

Duardo ugyanebben az évben arra hívta fel a figyelmet [13], hogy a CS_2 kivételével azideig csak az olyan minták kényszerített Raman-szórását tanulmányozták Nd^{3+} /üveg lézerrel / frekvenciakétszerezés révén $\lambda = 528,9 \text{ nm}$ / , amelyek $\lambda/2$ -nél / 347 nm / átlátszóak, tehát kétfotonos abszorpció nem léphetett fel. Elméleti és kísérleti adatokat közöl arról, hogy ha a kétfotonos abszorpció kiválasztási szabályai teljesülnek,¹ akkor ez a jelenség erősen csillapítja az SRS-t. Másrészt viszont a $\lambda/2$ -nél átlátszó anyagok SRS effektusa jobban gerjeszthető a Nd^{3+} /üveg lézerrel, mint a rubin-lézer $\lambda = 694,3 \text{ nm}$ fényével.²

Kircheva 1969-ben a küvettába belépő gerjesztő fény strukturáját vizsgálta [14]. A küvettában anizotróp molekulákból álló anyag volt, az optikai Kerr-effektus révén önfókuszálás volt várható. Olyan anyagokat is vizsgált, ahol a kontrakciós " self-trapping " megjelenése várható, és mindkét típusnál figyelte a kényszerített Raman- ill. a kényszerített Brillouin-szórás megjelenését.

-
1. pl. benzolnál
 2. pl. ciklohexánnál

Grasyuk 1969-ben sűrített nitrogénben vizsgálta a kényszerített Raman-szórást és a kényszerített Brillouin-szórást. [15] Leírja, hogy a folyamatok eredményeként két különböző hullámhosszon / $\lambda_1 = 694,3$ nm és $\lambda_2 = 828$ nm / észlelt szórást.

G.G. Bret 1968-ban folyadékokban vizsgálta a tranziens jelenség lefolyását¹ [16]. Bizonyos félértékszélesség alatt sikerült meghatározni a tranziens folyamatok / néhány ps nagyságu / időtartamát.

Plammer folyadékokat vizsgált ugyanebben az évben [17]. CS_2 , C_6H_6 , és $C_6H_5NO_2$ folyadékokban intenzív Stokes-sugárzást észlelt, de anti-Stokes sugárzást csak a CS_2 -ben sikerült megfigyelnie. A kísérletek során ujszerű elrendezést használt, amelyre az 5. csoport ismertetésénél még visszatérünk.

Bobovich 1970-ben abszorpciós sávok belsejében, ill. közelében vizsgálta az SRS jelenséget a csőpfolyós nitrogén forráspontján különféle szerves folyadékokban [18].

1. A tranziens jelenség definíciója a 73 -ik oldalon található meg.

Shedova 1969-ben néhány nem-szilárd halmazállapotú anyagban vizsgálta, hogy milyen külső makroszkopikus paraméterek befolyásolják a jelenséget [19]. Eredményeit táblázatos formában közölte, a benzol $\Delta\bar{\nu} = 992 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámeltolódású vonalának intenzitására pedig egy formulát állapított meg a kísérleti adatokból.

Chirkov 1970-ben az elsőrendű Stokes-vonal félértékszélességét mérte meg [20]. Méréseihez szilárd anyagokat és folyadékokat használt, a szilárd anyagok részben por alakban voltak, részben pedig egykristály-alakban.

Planner újabb anyagokat vont be a méréseibe [21], amelyekről már említést tettünk [17]. Itt, [21], tanulmányozta a szórás spektrális tulajdonságait és az intenzitásviszonyokat. Sokolovskaya 1970-ben nagy Kerr-állandóval bíró anyagokban tanulmányozta a kombinációs szórás hőmérsékletfüggését [22]. Megállapította, hogy a hőmérséklet emelésével a magasabbrendű szórt vonalak javára tolódik el a szórás spektrális összetétele. Leírja azt is, hogyan változik a spektrális eloszlás az önfókuszálás megjelenésekor.

Colles 1970-ben megállapította, hogy pikoszekundumos gerjesztéssel kicsiny diszperzióju folyadékokban a gerjesztő fénynek az elsőrendű Stokes-szórt fénybe történő konverziója rendkívül nagy [23]. Szerves folyadékokban 0,5 cm hosszúságu

küvettában 80% körüli konverziót mért.

Bobovich az 1969-ben publikált méréseihez [24] folyadékkeverékeket használt. Miután felvette a folyadék-minták SRS spektrumát, a mintákat kikristályosította, és szilárd halmazállapotban is felvette az SRS spektrumokat. 30 különféle rendszert vizsgált meg. A kapott spektrumok fő jellegzetessége az volt, hogy az egyszerű összegzési frekvenciához tartozó vonalak igen intenzívek voltak.

Avizonis 1969-ben a H_2 elsőrendű Stokes-szórását vizsgálta [25]. Az anyagot a rezonátor belsejében helyezte el és $p = 10^7$ Pa nyomáson tartotta, hogy elnyomja az anti-Stokes sugárzás keletkezését. Tanulmányozta az elméleti modellekkel való egyezéseket.

Kestenbaum 1971-ben olyan félvezető anyagokon tanulmányozta az SRS jelenséget [26], amelyek szórási hatáskeresztmetszete nagy, ugyanakkor a törésmutató hőmérsékleti gradiense pozitív. Megállapította, hogy az ilyen anyagokon szokatlanul alacsony küszöbintenzitással lehet megvalósítani a jelenséget.

Mennicke 1971-ben szilárd hidrogénben és deutériumban óriás lézer-impulzussal állított elő plazmát. A plazma képződésének első fázisában kényszerített Raman-szórást figyelt meg [27]. Megmérte a sugárzás időbeli viszonyait és spektrális eloszlását.

Aussenegg 1971-ben a benzol másodrendű Stokes-sugárzásának vizsgálatáról számolt be Nd^{3+} /üveg lézerrel gerjesztve [28].

Kondilenko 1973-ban a spontán Raman-vonalak paramétereinek a kényszerített Raman-szórás spektrális összetételére gyakorolt hatását vizsgálta [29].

Dneprovskii 1972-ben a víz kényszerített Raman-szórását tanulmányozta [30]. Háromfotonos szórás is észlelt, amikor is két gerjesztő foton lép kölcsönhatásba egy szórt fotonnal. Áttekinti a víz normális / kétfotonos / és háromfotonos SRS jelenségét, a szórt sugárzás adatait összeveti a megfelelő spontán Raman-vonalak adataival.

Arbatskaya 1972-ben különböző anyagok elsőrendű Stokes-komponenseit vizsgálta [31]. Megmérte ezen sugarak szögeloszlását, és azt találta, hogy az hozzávetőlegesen azonos a gerjesztő sugárzás szögeloszlásával. Elemezte az azonosság lehetséges okait.

Korobkin 1974-ben a visszafelé szórt SRS fénysugár szerkezetét vizsgálta meg kísérleti úton [32].

2. A jelenség valamilyen részletkérdésének vizsgálata

Weiner 1965-ben összevetette egymással az elméletből adódó teljes szórási hatáskeresztmetszetet az általa kísérletileg meghatározott értékeket [33]. Megállapította, hogy az elméleti értéknél két nagyságrenddel nagyobbak a mért értékek.

Lallemand 1966-ban folyadékokban vizsgálta a kényszerített Raman-sugárzás félértékszélességének hőmérsékletfüggését [34]. Megállapította, hogy az optikai Kerr-effektus révén vonalkiszélesedés történik, a kiszélesedés pedig az egyidejűleg fellépő kényszerített Rayleigh-szórás miatt aszimmetrikus. A vonalkiszélesedést, mint a hőmérséklet függvényét leíró formulát sikerült felírnia.

Bloembergen 1966-ban anizotróp molekulákból álló minták törésmutatójának a viselkedését írta le elméleti úton [35]. Megkülönböztette az axiális szimmetriával rendelkező- ill. nem rendelkező molekulákat. Mindkét esetre megadott egy-egy formulát a törésmutatóra, amely formuláknak van egy a gerjesztő fény elektromos térerősségének harmadik hatványát tartalmazó tagja is. Ennek hatására Bloembergen szerint a szoró vonalak kiszélesednek, amely kiszélesedést előzőleg valóban megfigyelték már pl. széndiszulfidon.



Shimoda 1966-ban részletesen foglalkozott az SRS szórt fény szögeloszlásával [36]. Három esetet különböztetett meg attól függően, hogy milyen formájú "szál" belsejében alakul ki a sugárzás. Részletesen elemezte mindhárom esetet és áttekintette az ezekre vonatkozó korábbi észleléseket. G.G. Bret 1965-ben méréseiből kiszámította az SRS szórás hatáskeresztmetszetét, a vonalak intenzitását és a jelenség előidézéséhez szükséges gerjesztés küszöbintenzitását [37]. Rivoire 1965-ben az átmeneti valószínűségeket leíró formulából kiindulva kiszámította a Stokes- és az anti-Stokes sugárzás intenzitását, és ezek terjedésének várható irányát is [38].

Gardmire áttekintésében / 1966 / az SRS szórás két nagy osztályának elkülöníthetőségéről írt [39]. Ennek segítségével váltak világossá a folyadékokból származó SRS iránytulajdonságai. Az egyik osztályban egy abszorpciós és egy emissziós kup alakul ki, míg a másik osztályban ilyen nem figyelhető meg, itt a sugárzás egy 0,2 mm-nél vékonyabb szál belsejéből származik.

Ugyanebben az áttekintésben McClung az intenzitásviszonyokat írta le [40]. Kiemeli, hogy a szórt fény intenzitása kb. két nagyságrenddel a várt érték felett van, ha a küvetát a lézeren kívül helyezik el, és azt a feltétele-

zést tartja a legvalószínűbbnek, hogy ezt a lézerfény többmódusu szerkezete okozza. Ismerteti Bloembergen félkvantitatív becslését, amely szerint a többmódusu szerkezet egy kb. 4-8 - szoros erősítést okoz. A szerzők kísérleti elrendezéseket javasolnak a kérdés tisztázása érdekében. Lugovoi 1966-ban a kényszerített Raman-szórás hatáskeresztmetszetét számította ki lézeren kívüli minta esetére [41]. Példaként egy hosszú rudra vonatkozó számolást közöl. A rud hosszával növekszik a hatáskeresztmetszet, meghatározza ugyanakkor a polarizációs viszonyokat, a szögeloszlást és a vonalak spektrális szélességét.

Oksengorn 1968-ban a kényszerített Raman-szórás relativisztikus határeseteit ismerteti [42]. Javasolt modellje a Cserenkov-sugárzásnál látottakhoz hasonló módon veszi figyelembe a relativisztikus hatásokat. Eredményei szerint igen nagy a Stokes - sugárzás erősítése akkor, ha az aktiv anyagban az optikai fononhullám terjedési sebessége nagyobb, mint a gerjesztő lézerfényé. A szórt sugárzás irányfüggését a tapasztalattal igen jó egyezéssel írja le. Wallace 1967-ben a négyfotonos szórás elméletét ismerteti [43]. Elméleti modelljéből kiszámította a szórási hatáskeresztmetszetnek a gerjesztett állapot időtartamától

való függőségét. Az elmélet eredménye összhangban áll azzal a megfigyelt tulajdonsággal, hogy az SRS folyamat során az a vonal választódik ki, amelynek spontán vonalszélessége a legkisebb. Shen 1967-ben a hőmérsékletfüggő önfókuszálást vizsgálta [44], amely csak néhány folyadékban észlelhető. Kimutatta, hogy a jelenség fellépéséért az optikai Kerr-effektus nem lehet az egyetlen felelős. Szerinte a jelenség fellépésében jelentős szerepe van az előre irányuló kényszerített Brillouin-szórásnak is.

Johnston 1969-ben a kényszerített Raman-szórás küszöbintenzitásának kiszámításával foglalkozott [45]. A számolásnál feltételezte, hogy az optikai rezonátor a Stokes-frekvenciára nézve alacsony veszteségű, a pumpáló intenzitás csökkenését pedig nem vette figyelembe.

Collins 1968-ban az SRS jelenségben szereplő különféle sugárzások időbeli tulajdonságait elemezte [46]. Megállapította, hogy az általa kísérletileg megállapított időfüggések kissé eltérnek a különféle elméleti modellekből kiszámított értékektől.

Akhmanov 1970-ben az ultra-rövid idejű gerjesztéssel keltett SRS tulajdonságait írta le [47]. A mérések és a számolások célja az ilyen rövid gerjesztések esetén fellépő

anomális vonalkiszélesedések magyarázata volt.

Dyakov 1970-ben az erősen elnyelő közegekben lezajló SRS komponenseinek intenzitását számította ki elméleti modelljéből [48]. Ugyanebben az évben egy másik közleményében a szélessávu pumpálás lehetőségeit elemezte [49]. Potapov 1970-ben modell-számításokat közölt az SRS sugárzás komponensei energiájára és intenzitására vonatkozóan [50].

Hordvik 1970-ben kísérletileg és elméletileg is megvizsgálta az önfókuszáló folyadékok első-, másod-, és harmadrendű Stokes-, valamint elsőrendű anti-Stokes sugárzásának az időfüggését, a gerjesztő lézer-sugárzás időfüggésének ismeretében [51]. Modelljéből kiszámította ezen hullámok intenzitását is. A modell-számolás eredményei jól egyeznek a mért értékekkel, kivéve a 2. és 3. rendű Stokes-sugárzás időbeli lefutását. Ezen utóbbiak különösen CS_2 -nél vannak távol a mérési eredményektől. A szerző ezt a folyadék dielektromos sajátságaival magyarázta /dielektromos letörés/. Shimoda 1970-ben félklasszikus elemzést közölt a molekuláris koherenciának az SRS-re gyakorolt hatásáról [52]. Elemzésében egy háromszintes rendszerből indult ki, amelyben az alapállapoton kívül van egy vibrációs- és egy

elektron gerjesztett állapot.

Gase 1970-ben a nem-stacionárius folyamatoknak az SRS-re gyakorolt hatására vonatkozó elméleti leírást közölt [53]. Kimutatta a gerjesztett állapotok relaxációjának hatását, amely a szórt fény intenzitásának csökkenéséhez vezet. A jelenséget csatolt parciális differenciálegyenletekkel írta fel, az egyes differenciálegyenletek a Stokes-fotonok sűrűségét, illetve a Raman-átmenetben szerepet játszó populáció sűrűségét reprezentálják. A modellből következtetni lehet a különféle hullámok időbeli viselkedésére, külön tárgyalja a nagy Stokes-konverzióra vonatkozó esetet. Rank 1969-ben laboratóriumuknak a nem-szilárd anyagokon addig végzett SRS kísérleteit ismertette [54].

Koroteev 1971-ben kétmódusu sugárzással gerjesztett Stokes vonalak intenzitásait és az egyes vonalak formáját ismertette [55].

Kiszámította az erősítési tényezőket, külön megvizsgálta azt az esetet, amikor a két gerjesztő módus frekvenciájának különbsége nagyobb, mint a szórt fény félértékszélessége.

Strivastova 1970-ben egy kristály polaritfonjain való fényszóródás elméletét ismertette [56]. A polarizációt

egy kéttagu összeggel írta le, amelyek közül az egyik egy harmadrendű tenzortól függ, a másik pedig egy negyedrendűtől. Az utóbbi felelős a parametrikus erősítésért és a kényszerített Raman-szórásért. Szimmetriasikkal rendelkező kristályokra kiszámította az erősítési tényezőket.

Kimutatta, hogy a Stokes-sugárzás intenzitása és frekvenciája is irányfüggő mennyiség, tehát a kristály különféle orientálásával hangolható a Stokes-sugárzás.

Johnson 1971-ben a relaxációs rezgéseknek a kényszerített Raman- és kényszerített Brillouin-szórásban játszott szerepére dolgozott ki elméleti modellt [57]. Felírt egyenleteinek megoldása végtelen méretű aktiv anyagban kimutathatóan olyan pulzációkat ír le, amelyek a szórt fényben jelenlevő relaxációs rezgésekhez hasonlítanak. Ezek időtartama az erősítési uthossz függvénye.

Stendel 1972-ben kimutatta, hogy a relaxációs időkhöz képest rövid gerjesztésű SRS hullámok analizisében a matematikában már korábban vizsgált és Baecklund-féle transzformáció néven ismert differenciálegyenlet-rendszer játszik szerepet [58]. A szerző idézi Lamb munkáját, aki egy rezonáns kétszintes rendszer elektromágneses hullámai terjedésének leírására használta ezt a transzformációt,

és kimutatja, hogy teljesen analóg módon leírható vele az SRS esete is.

Long 1972-ben a polarizációs állapotoknak a kényszerített Raman-szórásban játszott szerepét írta le [59]. Kvantitatív összefüggéseket talált a szórt sugárzás polarizációs viszonyainak leírására lineárisan poláros, illetve elliptikusan poláros gerjesztő fény esetére. Általános érvényű az a megállapítása, hogy a kényszerített Raman-szórt sugárzás polarizációja különbözik a spontán hullámokétól.

Makviladze 1972-ben az SRS sugárzásban észlelt anomáliákat kísérelte meg értelmezni kvantummechanikai módszerekkel [60]. Kimutatta, hogy az észlelt anomáliákért a szóró molekulák kollektív tulajdonságai a felelősek.

Carman 1972-ben kísérletileg megvizsgálta a kényszerített Raman-szórást diszperziómentes aktív anyagokban [61]. Igazolta a korábbi tranziens SRS-re vonatkozó numerikus számolási eredményeit olyan körülmények között, amikor a lineáris diszperzió és az önfókuszálás elhanyagolható volt.

Kísérletileg elsőként mutatta ki a gerjesztő fény maximuma és a Stokes-sugárzás maximuma közötti késést.

Hermann 1973-ban megvizsgálta a molekuláris szintek populáció-változásainak a kényszerített Raman-szórásra gyakorolt hatását [62].

Kudryavtseva 1972-ben az önfókuszálás jelenségét vizsgálta [65]. Megfigyelte a különféle gerjesztési feltételeknek az önfókuszálásra gyakorolt hatását, összefüggéseket állapított meg ezen feltételek és az önfókuszálás "szálának" méretei-, valamint a "szálak" száma között.

Klyshka 1974-ben a négyfotonos SRS folyamatokat elemezte [66]. Egy sajátos jelenséget vizsgált meg részletesebben, amikor is két azonos frekvenciájú foton olyan foton-párba megy át, amelyek frekvenciája különböző. A szerző módosítja a témával kapcsolatban korábban kialakult képet, és precízebb matematikai kezelést ismertet.

Emelyanov 1973-ban a kristályok optikai fononjain szóródó fény intenzitását és spektrális eloszlását írta le elméleti úton [67]. Megállapította, hogy a szórt vonal formája a Dirac-féle δ felé tart akkor, ha a fonon-állapotok csillapítási tényezője nulla felé tart, és a teljes frekvencia-tartományra számolt intenzitás-integrál minden határon túl nő. Kiszámolta az SRS Stokes-hullámainak erősítési tényezőjét is.

Akhmanov 1974-ben a szélessávú fényforrásokkal való SRS gerjesztés lehetőségeit vizsgálta meg [68]. Gauss-féle eloszlású pumpáló tér feltételezésével teljes elméleti

leírást adott. Kimutatta, hogy igen sok gyakorlati esetben a harmonikus pumpálásnál szokásos átlagos intenzitású zaj-pumpálás is lehet olyan hatásos, mint a harmonikus pumpálás. Szélessávu optikai zajforrás felhasználásával cseppfolyós nitrogénben keltett SRS sugárzást.

Pasmanik 1974-ben időben diffuz fázisu pumpáló terekre vonatkozó hullámegyenleteket állított fel [69]. Különböző vonalszélességű gerjesztésekre adott megoldást, amelyekből az erősítési tényező, a kölcsönhatási uthossz, és a sebesség-diszperzió kiszámítható. A kapott eredmények a pikoszekundumos gerjesztések mért értékeinek felelnek meg.

Welsh 1974-ben szilárd testekre a kvantummechanikai Langevin-egyenletekkel kiszámította a Stokes- és az anti-Stokes vonalak félértékszélességét a gerjesztés, és a csillapítás függvényében [70].

Hermann 1974-ben a parametrikus folyamatoknak az SRS jelenségben játszott szerepét tekintette át [71].

Hudson ugyanebben az évben kimutatta, hogy a spontán Raman-szórás kiválasztási szabályaitól különböző szabályok érvényesek a koherens anti-Stokes Raman-szórás keletkezésére [72].

Szidorov 1975-ben a molekuláris kölcsönhatások elméleti vizsgálatával kimutatta, hogy az a korrekciós tényező, amelyet folyadékokban keletkező SRS vonalak intenzitásai kiszámításánál alkalmaznak, többé-kevésbé állandó egy adott anyag esetén. Kimutatta azt is, hogy ugy a Stokes-, mind az anti-Stokes vonalak intenzitása folyadékokban nagyobb, mint gázokban [73].

Schatzberger 1977-ben a kényszerített Raman-szórás intenzitását vizsgálta egyrészt a pumpáló tér teljesítményének-, másrészt pedig egy járulékos sugárzási térnek a függvényében [74]. Ez utóbbi gerjesztés frekvenciája a Stokes-sugárzás frekvenciájával egyezik meg. Vizsgálataihoz tiszta folyadékokat és kétkomponensű elegyeket használt. Benzol-nitrobenzol keverék esetén ki tudta választani bármelyik komponenst a többi közül.

Lauberau 1978-ban különféle szerves folyadékok / széntetraklorid, ciklohexán, valamint ezek keverékei / SRS vizsgálatából kiszámította a χ^3 harmadrendű komplex szuszceptibilitási együttható rezonáns és nem-rezonáns részét [75].

Kudryavtseva 1978-ban a kényszerített Raman-sugárzás hátrafelé szórt sugárzásának következtében fellépő /gerjesztő/ lézer-hullámfront rekonstrukcióját vizsgálta [76].

3. Átfogó elméletek

Rivoire 1963-ban a Placzek-féle elméletet vizsgálta át [5]. Kimutatta, hogy egy az elméletben elhanyagolt tag kényszerített Raman-szórást ír le. Értelmezte a küszöbintenzitás létezését is, nagyságáról pedig kimutatta, hogy az csak igen intenzív fényforrással érhető el.

Platonenko 1965-ben anizotróp elektromos tulajdonságu molekulákból álló közegre dolgozott ki átfogó elméleti modellt [77]. A modell szerint a Rayleigh-szórt sugárzás energiája csaknem teljesen átadódik a Stokes-sugárzásnak.

K. Grob 1965-ben elméletet állított fel a kényszerített Raman-szórásnak az elektronokra és a magokra vonatkozó általánosított adiabatikus állapotokkal történő leírására [78]. Az időfüggő perturbációszámítást nem tartja kielégítőnek. Modelljéből mozgásegyenleteket állít fel, és megkeresi azok stacionárius megoldásait. Végző megállapítása az, hogy az SRS jelenségben a kétfotonos folyamatoké a fő szerep, számolásai összhangban állnak Chiaó és Stoicheff kalcit kristályokon végzett méréseivel [79]. Buckingham 1965-ben perturbációszámításon alapuló félklasszikus elméletet dolgozott ki [80]. Felfogása szerint az SRS jelenségben döntően az egyfotonos folyamatok vesznek részt.

/ Ezen közleménye és ez a felfogás később sok vitára adott alapot, mire bebizonyosodott, hogy az SRS-ben a kétfotonos folyamat a döntő. /

Apanasevich 1966-ban kvantummechanikai leírást dolgozott ki [81]. Eredményeként formulát kapott a beeső gerjesztés elnyelődésére és a szórt sugárzás erősödésére.

Lugovoi 1966-ban pont-dipólusokból származó sugárzásként írta le az SRS folyamatot [82]. Kiszámította a szórt sugárzás irányfüggőségét. Modellje szerint az elsőrendű Stokes komponens kivételével a többi a beeső gerjesztő fényhez képest állandó szög alatt szóródik.

Grob 1967-ben olyan átfogó elméletet közölt, amely tartalmazza a spontán Raman-szórás tulajdonságainak és a véges fonon élettartamnak a kényszerített Raman-szórásra gyakorolt hatását [83]. A spontán emisszió tulajdonságait fluktuáló Langevin-erőkkel vette figyelembe. Modelljéből amplitudóegyenletet állított fel, amelyet numerikusan oldott meg.

Freedhoff ugyanebben az évben a Glauber-féle térkoherens állapotok segítségével írta le az SRS sugárzási teret [84]. Véleménye szerint bármilyen más - nem a Glauber-féle térkoherens állapotokból kiinduló - modell rosszabb eredményeket ad.

Phylpott 1968-ban időben rendezett gráfok segítségével írja le az SRS jelenséget [85]. Kiszámította azt a mátrix-elemet, amely olyan negyedrendű folyamatot határoz meg, ahol két foton egyidejűleg szóródik. A modell szerint két foton szóródik egy molekularezgésen, a molekula-állapot a szórás előtt és a szórás után megegyezik, a két szórt foton viszont különböző frekvenciájú. Speciális esetként kiadódnak Buckingham [80] eredményei. A modell szerint, ha a két beeső foton egy magasabb molekulaszintet gerjeszt, a Stokes és az anti-Stokes frekvenciák közelében antirezonancia várható.

Carmann 1969-ben kiterjesztette a tranziens SRS elméletét tetszőleges lefutású gerjesztő térre is [86]. Kimutatta, hogy a Stokes-hullámok intenzitását inkább a beeső gerjesztés teljesítménysűrűsége határozza meg (teljesítmény/felület) és nem annak időbeli viselkedése. Nem diszperzív anyagban az erősítést nem csökkenti a lézer frekvencia-kiszélesedése, diszperzív anyagban viszont jelentős csökkenés várható.

Morseyan 1970-ben két, különböző frekvenciájú, egyidejű gerjesztésre dolgozott ki elméleti leírást [87].

Elyutin 1971-ben pont-forrás modell alapján írta le az elsőrendű Stokes-sugárzás fő jellemzőit [88].

Medvedjev 1974-ben elméleti leírást publikált, az elméletből kiszámította a különböző sugárzások intenzitásait [89]. Biskamp 1975-ben numerikusan szimulálta egy- és kétdimenziós plazma céltárgyak normális- és ferde irányu lézerbesugárzását [90]. Elméleti modelleket javasol a numerikus eredmények magyarázatára.

Neef 1975-ben olyan elméletet ismertetett a tranziens Raman-szórásra, amely tekintetbe veszi a gerjesztő lézer teljesítményének az aktív közegben bekövetkező csökkenését is [91]. A félklasszikus nem-stacionárius perturbációszámítás módszerét alkalmazta a fonon felfogás bevezetése nélkül és két csatolt differenciálegyenlettel írta le a lézer teljesítményének Stokes-sugárzásba történő konverzióját. A két egyenletet számítógép segítségével oldotta meg, becslést adott a legfontosabb mennyiségekre.

Friedman 1976-ban publikált közleményében definiálja a rezonancia Raman-szórási tenzort, és diszkutálja annak tulajdonságait [92]. A rezonáns adiabatikus állapot leírásának egy egyszerűsített modelljét feltételezve lehetőség nyílik az egyensúlyi molekula konfiguráción alapuló szórási tenzor szimmetriaviszonyainak meghatározására. A modell a szimmetriaviszonyok elemzésével képes becslést adni a

spontán Raman-vonalak ismeretében a várható SRS spektrumra

4. Összegző-áttekintő közlemények

Rank 1970-ben áttekintette a folyadékokról és gázokról addig publikált SRS észleléseket [93].

Wang 1969-ben áttekintette az SRS addig megjelent félklasszikus elméleteit [94]. Ő maga klasszikus elméletet közölt az SRS-ről, amely Bloembergen [95] közleményének kiterjesztését jelenti.

Kaiser 1971-ben áttekintette a teljes SRS jelenséget [96]. Elemezte a különböző elméleti modellek és a mért értékek egyezését, ill. eltérését. Tárgyalta a más nemlineáris jelenségekkel való kapcsolatot is.

Giordmaine 1972-ben áttekinti az SRS-nek, mint fényforrásnak a helyzetét [97]. Elemzi, hogyan lehet a különféle intenzitásvesztéseket okozó parazita effektusokat elnyomni. Azon a véleményen van, hogy az SRS jelenségnek fényforrásokban / hangolható lézer / történő széleskörű felhasználása a jövőben sem várható.

5. A kísérleti technikával kapcsolatos közlemények

Nakata 1970-ben az SRS polarizációs viszonyait vizsgálta, és ennek kapcsán írta le, hogyan kell figyelembe venni a

polarizációs viszonyoknak a fotoelektron-sokszorozóra gyakorolt hatását [98].

Dyakov a már idézett közleményében [49] a szélessávu optikai zajgenerátornak a pumpálásra való alkalmasságát írta le.

Lugovoi 1969-ben speciális, áteresztő tükrökkel felépített rezonátort alkalmazott gázok SRS jelenségeinek vizsgálatára [99].

Planner [17] egy szokásos planparalel optikai rezonátorban helyezett el konfokálisan két lencsét, és az aktív folyadékot tartalmazó küvetát a két lencse közé tette.

Belyaeva 1971-ben direkt módszert javasolt az SRS erősítés frekvenciafüggésének mérésére [100].

Korolev 1971-ben speciális konfokális rezonátor alkalmazásával a gerjesztés küszöbintenzitását két nagyságrenddel csökkentette [101].

6. Alkalmazások

Kuznetsova 1969-ben az SRS jelenségnek rövid fényimpulzusok keltésére való felhasználhatóságáról számolt be [102]. Kimel 1974-ben fotoszelektív izotópduzitásra használta fel a jelenséget [103]. Áttekinti, hogy a szelektív gerjesz-

tésre hogyan használhatók fel az egyes lézer-típusok. Kravtsov 1974-ben felhívta a figyelmet arra, hogy egy önszinkronozó üzemmódban működtetett lézer által kiváltott SRS jelenség során egyetlen hyper-rövid szórt fényimpulzus keletkezik [104].

Betin ugyanebben az évben ps-os impulzusok SRS-el való előállításának lehetőségeit tárgyalja [105].

Mennicke 1976-ban a rubin-lézer fényét egy hangolható festéklézerével keverte, és hangolható anti - Stokes sugárzást állított elő [106].

3. Elméleti áttekintés

3.1. A fény szóródása

A jelenség kísérleti vizsgálatánál kis keresztmetszetű, párhuzamos, ν_0 frekvenciájú monokromatikus fénysugarat ejtenek valamilyen szóró anyagra. Ha a szóró anyag gáz halmazállapotú, akkor a beeső fény legnagyobb része zavartalanul áthatol rajta. Ugyanakkor a beeső fény egy része az eredetitől eltérő irányban lép ki a mintából. A tapasztalat szerint a szórt fény legnagyobb része a belépő fénnyel megegyezően- ν_0 frekvenciájú. A szórásnak ezt az esetét Rayleigh-féle szórásnak nevezzük.

A fénynek molekulákon való szóródásakor esetenként frekvenciaváltozás is fellép. Ekkor a beeső ν_0 frekvenciájú fény egy része ν_r frekvenciájú fényként szóródik

$$\Delta\nu = \nu_r - \nu_0 \quad . \quad / 3.1. /$$

A $\Delta\nu$ lehet pozitív és lehet negatív előjelű is, nagysága a Raman-frekvencia.

Az effektust Smekal elméleti úton megjósolta 1923-ban, [107] kísérletileg Raman fedezte fel 1928-ban [108].

A $\Delta\nu < 0$ frekvenciának megfelelő vonalakat Stokes vonaloknak a $\Delta\nu > 0$ -nak megfelelő vonalakat pedig anti-Stokes vonaloknak nevezik.

/ Ha a monokromatikus fényt a frekvencia helyett a $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$ hullámszámmal jellemezzük, akkor a $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_r - \bar{\nu}_0$ a Raman-hullám-szám. /

3. 1. 1. A Rayleigh-féle szórás

a./ A szórt fény depolarizáció-foka

Jelöljük \vec{E} -vel a beeső fény elektromos térerősség-vektorát.

α polarizálhatóságu anyagban a beeső fény

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad / 3.2. /$$

dipólusmomentumot indukál.

Általános esetben α egy tenzor, és a / 3.2. / egyenlet

alakja a következő lesz :

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad . \end{aligned} \quad / 3.3. /$$

A Raman-effektusban szóbketerülő esetekben :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad / i, j / = / x, y, z / \quad ,$$

vagyis α szimmetrikus tenzor.

Mint ismeretes, a tenzor ellipszoiddal jellemezhető, amelynek egyenlete a következő :

$$\alpha_{xx} x^2 + \alpha_{yy} y^2 + \alpha_{zz} z^2 + 2 / \alpha_{xy} xy + \alpha_{yz} yz + \alpha_{zx} zx / = 1 \quad . \quad / 3.4. /$$

Ha a koordinátarendszert elforgatjuk a molekulához képest, akkor ez az egyenlet ugyanugy transzformálódik, mint maga a tenzor.

Abban a speciális esetben, ha a koordinátarendszer tengelyei egybeesnek az ellipszoid három főtengegyével, akkor

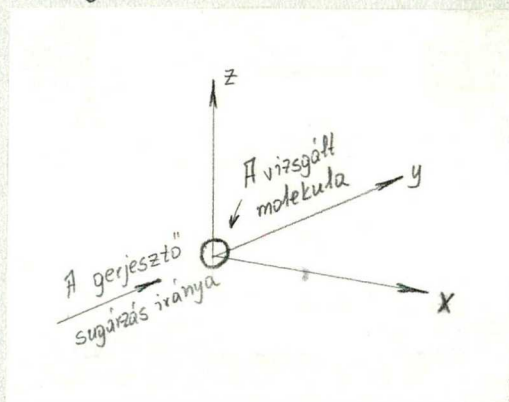
az ellipszoid / 3.4. / egyenlete a következő, egyszerűbb alakra transzformálódik:

$$AX^2 + BY^2 + CZ^2 = 1 \quad , \quad / 3.5. /$$

ahol $A = \alpha_{xx}$, $B = \alpha_{yy}$, $C = \alpha_{zz}$.

A továbbiakban feltételezzük az α polarizálhatósági tenzorról, hogy elemei függetlenek az időtől. Ez azzal egyenértékű, hogy a molekula ugyanugy oszcillál, mint a gerjesztő fény.

A matematikai leírásánál az egyszerűség kedvéért úgy választjuk meg a koordinátarendszer kezdőpontját, hogy az egybeesik a vizsgált molekula tömegközéppontjával, továbbá úgy választjuk meg az y tengelyt, hogy az azonos legyen a beeső fény irányával.



3.1. ábra

Tekintsük az x tengely irányába szóródó fényt. Lévén a beeső fény transzverzális hullám, amely az y tengely mentén terjed, \vec{E} vektora olyan, hogy csak x , ill. z irányu komponense

lehet. Az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy

$$E_x = E_z \quad .$$

Mindkét komponensvektor indukál dipólusmomentumot a vizsgált molekulában. Az eredőként előálló P_x, P_y, P_z vektorkomponensek ismeretében ki lehet számítani, hogyan fog sugározni a molekula. Itt figyelembe kell venni, hogy a rezgő dipólus a saját tengelyének irányában nem sugároz, tehát az x irányu sugárzáshoz csak a P_y és a P_z dipólusmomentumu dipólusok sugárzása ad járulékot. A vizsgált fény teljes intenzitása:

$$I_n = I_y + I_z \quad . \quad / 3.6. /$$

A sugárzó dipólusok dipólusmomentumai:

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yz} E_z \quad / 3.7.a. /$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zz} E_z \quad . \quad / 3.7.b. /$$

Ezek a dipólusok I_y , illetve I_z intenzitású fényt sugároznak. A kettőjük hányadosa:

$$p_n = I_y / I_z \quad , \quad / 3.8. /$$

az u_n depolarizáció-fok. Itt az n betű / natural / arra utal, hogy a gerjesztő fény polarizálatlan.

Megállapodás az irányok választásánál, hogy p mindig a merőleges irányu szórásra vonatkozik. Ha a molekula izotróp, akkor valamennyi $i \neq j$ -re $\alpha_{ij} = 0$. Ez azt jelenti, hogy a

polarizációs ellipszoid gömb. Ha ez az eset áll fenn, akkor a / 3.7.a. / kifejezésben a két vegyes tag nullát ad, tehát $P_y = 0$, és $p_x = 0$. Ekkor azt mondjuk, hogy a Rayleigh-féle szórt fény teljesen polarizált. Az állítás érvényessége nem függ a molekula orientációjától.

Kísérleteinkben a szóró minta folyadék volt, ezért a továbbiakban a szórást folyadékokon vizsgáljuk. Az eddigiekben egyetlen molekula viselkedését tekintettük.

A folyadékokban nagyszámu molekula van, és a különböző molekulák irányitottsága egymástól független. A szórás így különböző helyzetü molekulákon jön létre, és a nagyszámu szórócentrum miatt valamilyen átlag fog kialakulni. Az átlag kiszámítását itt nem részletezzük, a lényeg az, hogy kifejezhető két- a tenzorhoz tartozó - nevezetes érték segítségével. Ezen értékek közül az egyiknek $\bar{\alpha}$ főérték a neve, a másiknak pedig γ anizotrópia. Definíciójuk a következő :

$$\bar{\alpha} = (1/3) / \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} / \quad / 3.9. /$$

$$\gamma^2 = (1/2) // \alpha_{xx} - \alpha_{yy} / ^2 + / \alpha_{yy} - \alpha_{zz} / ^2 + / \alpha_{zz} - \alpha_{xx} / ^2 + \\ + 6 / \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2 // \quad , \quad / 3.10. /$$

fontos tulajdonsága mindkettőnek, hogy invariáns a koordinátarendszer elforgatásával szemben.

A polarizálhatóságot leíró tenzor elemei helyébe a következő átlagértékek kerülnek :

$$\bar{\alpha}_{ii} = (1/45) / 45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2 / \quad i=x,y,z \quad / 3.11. /$$

$$\bar{\alpha}_{ij} = (1/15)\gamma^2 \quad \text{ha } i \neq j \quad . \quad / 3.12. /$$

Ezek után már fel tudjuk írni a szabadon forgó molekulák Rayleigh-féle szórt fényére az I_y és az I_z intenzitásokat. Amint az látható az $\bar{\alpha}$ -ot kifejező / 3.9. / egyenletből, I_y arányos az $|\bar{\alpha}_{xy}|^2 E^2$ és az $|\bar{\alpha}_{yz}|^2 E^2$ mennyiségekkel. Mivel kiinduló feltevésünk szerint $E_x = E_z$, közös értéket E -vel jelölve a következő összefüggés adódik:

$$I = \text{const.} / (1/15)\gamma^2 + (1/15)\gamma^2 / E^2 \quad / 3.13. /$$

A γ^2 mennyiséget definiáló / 3.10. / egyenletből pedig I_z kifejezése adódik:

$$I_z = \text{const} / (1/15)\gamma^2 + (1/45)(45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2) / E^2 . \quad / 3.14. /$$

A teljes intenzitást I_y és I_z összege adja:

$$I_n = I_y + I_z = \text{const} / (1/45) (45\bar{\alpha}^2 + 13\gamma^2) / E^2 . \quad / 3.15. /$$

Az I_y és I_z mennyiségek felírása után a depolarizáció foka is kiszámítható:

$$p_n = I_y / I_z = 6\gamma^2 / 45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma^2 / E^2 \quad . \quad / 3. 16. /$$

Látható, hogy p_n akkor és csak akkor tűnik el, ha γ^2 is eltűnik, vagyis ha az anizotrópia nulla. Ekkor tehát a szórt fény teljesen polarizált.

Az $\bar{\alpha}^2$ csökkenésével, ill. a γ^2 növekedésével láthatóan nő a depolarizáció foka, de az is látszik, hogy a $p_{n_{max}} = 6/7$ értéket soha nem érheti el, mivel $\bar{\alpha}$ soha nem lehet nulla.

Ez utóbbi tényből az is adódik, hogy az $I_n = I_y + I_z$ összeg mindig pozitív, aminek az a fizikai tartalma, hogy a Rayleigh-féle szórás soha nem lehet tiltott. Megjegyezzük továbbá azt is, hogy a Rayleigh-féle szórás atomokon is felléphet, míg a Raman-szórás csak molekulákon.

Hogyan alakulnak a szórt sugárzás polarizációs viszonyai akkor, ha a beeső fény polarizált ?

Tegyük fel, hogy az \vec{E} vektor a z irányba mutat / $E_x = 0$ /, ekkor I és p számolt értékei a következők lesznek:

$$I_p = \text{const} / 45^{-1} / 45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma^2 / E^2 \quad / 3.17.a. /$$

$$p = 3\gamma^2 / 45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2 /^{-1} \quad . \quad / 3.17.b. /$$

Látható, hogy I_p / a p index a polarizált beeső fényt jelzi / most is pozitív, p_p most is csak $\gamma^2=0$ esetén tűnik el, viszont a depolarizáció maximális foka a korábban látott 6/7-el szemben most csak 3/4 .

3. 1. 2. A Raman-szórás

A Rayleigh-féle szórásnál abból a képből indultunk ki, hogy a szórást a polarizálódó szórócentrumok dipólusainak sugárzása okozza. A Raman-szórásra Placzek tárgyalta azokat a körülményeket, amelyek között a polarizálhatósági elmélet alkalmazható [109].

Az első ilyen feltétel az, hogy a szóró molekula elektronállapota nem degenerált. / Ez néha nem teljesül, és kimutatható az is, hogy ezt tulajdonképpen a Rayleigh-féle szórás tárgyalásánál is /burkoltan/ feltételeztük. / Placzek kimutatta azt, hogy a magok viszonylag nagy tömege miatt a Raman-szórás rendszerint teljes egészében az elektronoknak tulajdonítandó. ¹ Így tehát a magok vibrációs- és rotációs mozgása, valamint a beeső fény közötti energiacserét a magmozgásoknak az elektronfelhő polarizálhatóságára kifejtett hatása okozza.

Feltéve, hogy a beeső fény frekvenciája nagy a magok mozgási frekvenciájához képest, a polarizálhatóság mértéke a magok sebességétől függetlenül a mozgó magok bármely pozíciójában ugyanakkora, mint amekkora az ugyanazon pozícióban nyugvó mag esetén lenne.

1. Mert a nagy tömegű magok mozgása nem tudja követni a gerjesztő fény frekvenciáját, tehát a polarizáció nem a magok elmozdulása miatt alakul ki, hanem az elektronfelhő deformációja miatt.



Mivel a magok mozgási frekvenciája az infravörös fény frekvenciatartományába esik, a polarizálhatóság kiszámolásának ez az egyszerű szabálya tehát csak az infravörös tartomány feletti frekvenciákra alkalmazható.

Az eddigiek fő megállapítása tehát a következő :

Az elmélet alkalmazhatóságának határain belül az mondható, hogy az α polarizálhatóság a magkonfiguráció függvénye, és hasonlóan a magmozgáshoz ez is tulajdonképpen az idő periodikus függvénye. Ebből egy ν_m frekvencia származik.

Ha a molekulát egy ν_0 frekvenciájú fény gerjeszti, akkor a \vec{P} kifejezésében megjelenik a ν_m frekvencia mellett a nálánál lényegesen nagyobb ν_0 frekvencia is. Két ilyen frekvencia arányú gerjesztés egyidejű jelenléte pedig a moduláció jelenségét eredményezi, tehát az eredetileg ν_0 frekvenciájú gerjesztő vonal mellett megjelenik a $\nu_0 + \nu_m$ és a $\nu_0 - \nu_m$ frekvencia is. Így a Stokes- és az anti-Stokes frekvenciák megjelenésére klasszikus magyarázatot kaptunk.

A klasszikus elmélet teljesen alkalmatlan viszont az intenzitásviszonyok leírására, azt kvantummechanikailag kell értelmezni.

A kvantummechanikai leírás alapja az, hogy a $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ összefüggés helyett a P mátrixelemeket kell meghatározni :

$$P_{n,m} = \int \psi_m^* \alpha \psi_n d\tau / E = \alpha_{n,m} E \quad , \quad / 3.18. /$$

ahol ψ_n és ψ_m az n , ill. m vibrációs kvantumszámokkal jellemezhető vibrációs sajátfüggvény, α pedig a molekula polarizálhatóságát leíró operátor.

Az eddig említett / spontán / Raman-szórásnál az anti-Stokes sugárzás lényegesen gyengébb, mint a Stokes-, aminek az az oka, hogy a vibrációs állapotok között - egyensúlyi helyzetben - a nagyobb kvantumszámú állapotok betöltöttsége lényegesen kisebb, mint a kisebbeké.

3. 2. Placzek egyszerűsített elmélete a szórt fény depolarizáció-fokáról

Az általános elméletnél láttuk, hogy az polarizálhatóság a magkoordináták függvénye. Így egy vibrációs módusra a Q normálkoordináta függvénye. Mivel Q kicsiny, Taylor-sorfejtéséből elegendő a lineáris tagot figyelembe venni :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q, \quad / 3.19. /$$

α valamennyi komponensére külön-külön.

A megfelelő átmeneti mátrixelemek: $n \rightarrow m$

$$\alpha_{n,m} = \int \psi_m^* \alpha_0 \psi_n dQ + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \int \psi_m^* Q \psi_n dQ, \quad / 3.20. /$$

ahol ψ_n és ψ_m a / 3.18. / egyenletben definiált két vibrációs sajátfüggvény, α_0 a molekula nyugalmi állapotához tartozó polarizáció operátora, Q a normálkoordináta.

Mivel a ψ_i rendszer ortonormált, az első tag csak abban az esetben különbözik nullától, ha a két index nem azonos. / $n \neq m$ / Ez az eset a Rayleigh-szórásról írja le.

Egyszerű lineáris harmonikus rezgés esetén a második tag csak akkor különbözik nullától, ha $m = n \pm 1$.

Megjegyezzük, hogy a magasabb hatványkitevőhöz tartozó tagok elhanyagolása fizikailag azt jelenti, hogy kizártuk a felharmonikusok keletkezésének lehetőségét és az egyes normálrezgések kombinálódását.

Az első Stokes-vonalhoz tartozó átmeneti mátrixelem :

$$\alpha_{n,n+1} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \sqrt{\frac{(n+1)h}{8\pi^2 M \nu}} \quad , \quad / 3.21. /$$

ahol M -el jelöltük a redukált tömeget, ν -vel pedig a módus alapfrekvenciáját.

A Raman-vonal intenzitását és polarizációját tehát a / 3.21. / egyenletből láthatóan az $\alpha_{n,m}$ mátrixelemen keresztül a $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ határozza meg. Ugyanis minden egyes

$\alpha = \alpha_{n,m}$ elemhez tartozik egy $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ mennyiség, amely mennyiségek ismét tenzort alkotnak. Az ilyen módon képzett új tenzor neve derivált tenzor, elemeit az

$$\alpha'_{n,m} = \left(\frac{\partial \alpha_{n,m}}{\partial Q} \right)_0 \quad " \quad / 3.22. /$$

egyenlet adja meg.

Az α tenzornál látottakhoz hasonlóan képezhetjük a derivált tenzor két főértékét is, jelöljük ezeket $\bar{\alpha}'$ -al, ill.

γ' -vel, és ezek is invariánsak a koordinátarendszer elforgatásával szemben.

A Rayleigh-féle szóráshoz hasonlóan az az eredmény adódik a Raman-szórásra, hogy folyadékot alkotó molekulák egy halmazát természetes fényvel besugározva, a sugárzásra merőleges irányban a Raman-szórt fény polarizációja, ill. intenzitása a következő :

$$I_{\alpha} = \text{const} / 45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\gamma')^2 / \quad , \quad / 3.23.a. /$$

$$p_{\alpha} = 6(\gamma')^2 / 45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\gamma')^2 / \quad . \quad / 3.23.b. /$$

A formális hasonlóság ellenére van azonban egy igen lényeges tartalmi különbség a kétféle szórást leíró formulák között. Ugyanis míg az α polarizálhatósági tenzor $\bar{\alpha}$ főértéke mindig határozottan pozitív, addig az α' derivált tenzor $\bar{\alpha}'$ főértékéről ez már nem mondható el, hanem nulla, vagy negatív értéket is felvehet. Így azután, ha $\bar{\alpha}'=0$, és ugyanakkor $\gamma'=0$, akkor az intenzitás értékére zérus adódik. Ennek pedig az a fizikai tartalma, hogy a Raman-szórás lehet tiltott, míg a Rayleigh-szórás soha nem lehet az.

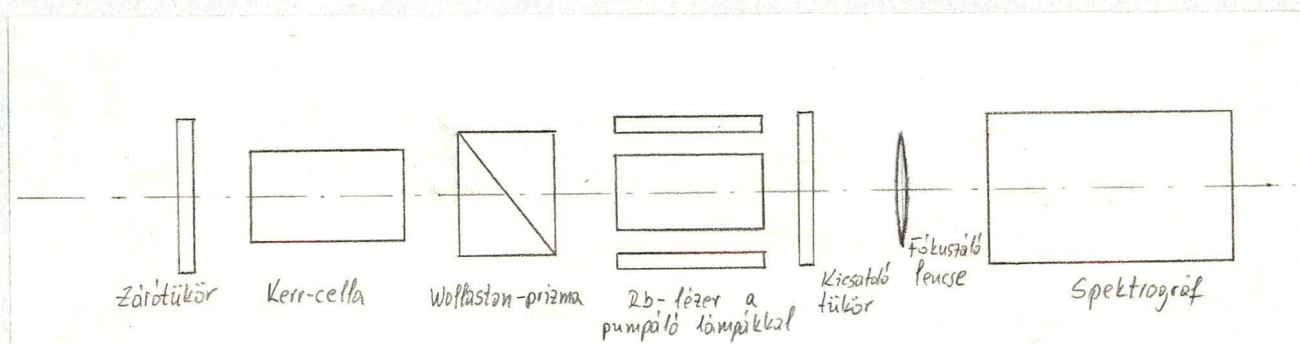
A depolarizációs viszonyokban is van egy kis eltérés, éspe- dig az, hogy ha $\bar{\alpha}'$ értéke zérus, akkor a depolarizáció foka pontosan egyenlő $6/7$ -el, míg a Rayleigh-szórásnál a zérustól különböző $\bar{\alpha}$ érték miatt a depolarizáció mindig alatta marad ennek az értéknek.

Az eddigi megállapítások kis intenzitású gerjesztő fényre vonatkoznak. Hogy ez mit is jelent konkrétan, azt a következő fejezet fogja tartalmazni.

3. 3. Extrém nagy intenzitású lézer-fény által kiváltott speciális jelenségek

Ha 10^8 W, vagy ennél nagyobb teljesítményű koherens fényt fókuszálunk egy Raman-aktív folyadékba, akkor a Raman-szórásról eddig elmondott tulajdonságok érvénytelenné válnak, és új jelenségekkel találkozunk. Az ilyen nagy intenzitású gerjesztő fény Raman-szóródását kényszerített Raman-szórásnak nevezik. Az effektust először E.J. Woodbury és W.K. Ng észlelte 1962-ben [1]. Nitrobenzolt tartalmazó Kerr-cellával dolgoztak Q-kapcsolt rubin-lézer vizsgálatán, amikor is a rubin $\lambda = 694,3$ nm hullámhosszu vonala mellett a spektrumban megjelent egy $\lambda = 767,0$ nm hullámhosszu vonal is. A jelenséget G. Eckhardt és munkatársai értelmezték ugyanabban az évben [2]. Megállapították, hogy a $\lambda = 767,0$ nm hullámhosszu vonal a Kerr-cellában levő nitrobenzol kényszerített Raman-sugárzásából származik. A felfedezés kísérleti körülményeit megtartva / 3.2. / ábra, a későbbiekben többféle különböző halmazállapotú minta kényszerített Raman-szórását vizsgálták meg [3,4]. R.W. Terhune [110] a küvétát a rubin-lézer rezonátorán kívül helyezte el. Ekkor ismét új jelenséggel találkozott,

ugyanis a / 3.2. / ábra szerinti elrendezésben a gerjesztő lézer fénynek csak a Stokes-oldalán találtak spektrumvonalakat, Terhune pedig intenzív vonalakat talált az anti-Stokes oldalon is.



3.2. ábra

Ezek a vonalak azért csak lézeren kívüli minta esetén észlelhetők, mert egy kis nyílásszögű kup mentén lépnek ki a mintából. A kísérletek egyik fő megállapítása az volt, hogy a jelenség -más indukált folyamatokhoz hasonlóan- csak egy bizonyos ugynevezett küszöbintenzitást meghaladó / MW/cm² / intenzitású gerjesztés esetén lép fel.

A másik fontos megállapítás az volt, hogy az emittált Stokes-vonal olyan intenzív, hogy akár a beeső fény 80%-ig elmehet, amely igen nagy értéknek számít a spontán Raman-szórásnál megszokott kicsi konverziókhöz képest. Ujabb -igen fontos- megállapítás az, hogy a kényszerített

Raman-sugárzás a spontántól eltérően mindig koherens.

A Stokes-oldalon nem csak egy vonal jelenik meg, hanem további olyan vonalak is, amelyek frekvenciaeltolódása a gerjesztő lézer-fény frekvenciájától mérve a legintenzívebb vonal frekvenciaeltolódásának egész számú többszöröse. Ezen vonalak intenzitása a számokkal növekvő sorrendben haladva gyorsan csökken. Az ilyen spektrumvonalakat magasabbrendű kényszerített Stokes-vonalaknak nevezik.

A Terhune-féle kísérleti elrendezésben hasonló tulajdonságú vonalak észlelhetők a gerjesztő lézer-fény anti-Stokes oldalán is. Ezek intenzitása nem olyan nagy ugyan, mint a kényszerített Stokes-vonalaké, de meglepően nagy a spontán Raman-effektus anti-Stokes vonalainak intenzitásához képest. Ezeket a vonalakat kényszerített anti-Stokes vonalnak nevezik, és érvényes ezekre is az előző megállapítás, hogy a vonalak frekvenciaeltolódásai egy legkisebb eltolódási érték egész számú többszörösei.

Nem minden esetben ugyan, de igen gyakran érvényes tehát a következő megállapítás : Mind az anti-Stokes oldalon, mind pedig a Stokes-oldalon kizárólag egy és ugyanazon vonaleltolódás egész számú többszörösei jelennek meg, vagyis a teljes Stokes- és anti-Stokes spektrum levezethető egy

spektrumvonalból. Megvizsgálva ugyanezen anyag spontán Raman-spektrumát, találunk egy olyan Raman-vonalat, amelyet az különböztet meg a többtől, hogy a félértékszélessége a legkisebb. Ez a vonal tehát mintegy kiválasztódik a kényszerített folyamatban a többi közül. Megmérték a kényszerített vonalak félértékszélességét is és azt találták, hogy az mindig lényegesen kisebb, mint a megfelelő spontán-vonal félértékszélessége.

A molekula-spektroszkópiában a jelenségnek nincs túl nagy szerepe, mivel ott nagyszámu Raman-vonal kimérése a cél. Van azonban a jelenségnek egy igen sokat ígérő felhasználási területe. Mivel az effektus során koherens sugárzás áll elő egy másik koherens sugárzásból, tulajdonképpen olyan eszköz állítható elő, amely az eredeti lézer frekvenciáját "áttranszformálja". Az így kapott frekvenciaeltolódás a minta anyagától függ, különböző minták használatával tehát ugyanazon lézer-fényből más és más frekvenciájú koherens fény is nyerhető.

Megjegyezzük, hogy kereskedelmi forgalomban is megjelent már olyan készülék, amely ugyanazon küvettával a Stokes-oldalon infravörös fényt emittál, míg az anti-Stokes oldalon ibolyántuli sugárzást is, és a látható spektrumban

is vannak vonalai.

A jelenséget felfedezése után hamarosan megpróbálták értelmezni, és ennek során a következő kvalitatív kép alakult ki:

Az első lépésben diffúz ν_s - ν_s Stokes-sugárzás keletkezik, és ennek a beeső lézerefénnyel való kölcsönhatása okozza a magasabbrendű vonalakat [79]. A kölcsönhatás természete vibrációs hullámok és a fényhullámok közötti csatolásban áll. Magát a csatolt-hullám-közelítést a nemlineáris optikában Armstrong vezette be még a kényszerített Raman-szórás felfedezése előtt [111].

Gyors fejlődés után 1965-ben Bloembergen átfogó munkát publikált, [95] majd 1967-ben egy következőt [112].

A kényszerített Raman-szórás tanulmányozása újabb kísérleti technikák kiindulópontjává vált. Ezek közül az egyik az u.n. CARS technika / Coherent Anti-Stokes Raman Scattering / .

Itt molekulákat tanulmányoznak olyan módon, hogy ^omolekuláris rezgések frekvenciájára ráhangolnak egy keskenysávu hangolható festéklézert, így a vizsgált térben rezonanciát hoznak létre. Ekkor nagy térfogatban állnak elő koherens rezgésállapotok, amelyeket azután próbanyalábok szóródásával vizsgálnak. Ehhez a folyamathoz nem szükséges valamilyen

küszöbintenzitás túllépése, ugyanakkor a szórt fény
intenzitása / a rezonancia következtében / nagyságrendekkel
nagyobb, mint a spontán Raman-szórásnál.

3. 4. A nemlineáris szórásjelenségek rövid összefoglalása

$\bar{\nu}_0$ hullámszámu sugárzással gerjesztve egy $\bar{\nu}_m$ hullámszámu molekularezgésekkel jellemezhető mintát, az alábbi hullámszámu $\bar{\nu}_s$ szórt sugárzások keletkezhetnek :

$\bar{\nu}_s = 0$, ami statikus polarizációnak felel meg,

$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0$ a Rayleigh-féle szórás,

$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_m$ a spontán Raman-szórás,

$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0 \pm n \bar{\nu}_m$ a kényszerített Raman-szórás,

ahol n egész szám

$\bar{\nu}_s = 2\bar{\nu}_0$ a hyper-Rayleigh szórás,

$\bar{\nu}_s = 2\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_m$ a hyper-Raman szórás,

$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_m$ amikor a szórt sugárzás hullámszáma megegyezik a molekuláris rezgések hullámszámával.

A hyper-Raman effektus

Ha tehát $\bar{\nu}_0$ hullámszámu óriás impulzussal sugározunk be egy mintát, akkor megtörténik, hogy $2\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_m$ hullámszámu szórt fény jelenik meg a szórési spektrumban, ahol $\bar{\nu}_m$ a szóró molekulák valamely két vibrációs szintjének különbségéhez tartozó hullámszám. Kimutatható [113], hogy ez a jelenség

a $P^{/2/}$ másodrendű nemlineáris indukált dipólusmomentumnak tulajdonítható, és leírására / a polarizálhatósági tenzorhoz hasonlóan / a β hyperpolarizálhatósági tenzor alkalmas, amelynek tulajdonságaiból következtetni lehet a kialakuló szórás irányfüggésére és polarizációs tulajdonságaira. A szórás több nagyságrenddel kisebb konverzióju, mint a spontán Raman-szórásé. Míg egy tipikus gerjesztő óriás impulzus hozzávetőlegesen néhányszor 10^{17} fotont tartalmaz, a hyper-Raman szórt fény legfeljebb néhány fotont tartalmazhat impulzusonként, de előfordul, hogy 100 gerjesztő óriás impulzusra egyetlen szórt foton esik csak. Ennek megfelelően igen érzékeny detektálási rendszer szükséges az effektus vizsgálatához.

A kényszerített Raman-effektus

Nagyobb gerjesztésre keletkezik, mint a hyper-Raman effektus és keletkezésével azt teljesen elnyomja. A gerjesztő fény anti-Stokes oldalához tartozó szórt sugárzások terjedési iránya nem azonos, hanem a gerjesztő fény irányával szöget bezáró irányban terjednek tovább. A szög hullámhosszfüggő, így egy a gerjesztő fény irányára merőlegesen elhelyezett lapon az első-, másod-, stb. rendű anti-Stokes

szórt hullámok egyközepű köröket rajzolnak ki.

Az anti-Stokes sugárzás nagy intenzitása érthetetlennek tűnik, ha a minta különböző vibrációs állapotainak felfelé erősen csökkenő betöltöttségére gondolunk. Keletkezését nem is úgy kell elképzelni, mint valamilyen magasabb vibrációs szint kiürülését, hanem mint egy olyan mechanizmust, amelyben két $\bar{\nu}$ hullámszámu gerjesztő fotonból keletkezik egy $\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_m$ és egy $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_m$ hullámszámu foton. A folyamat impulzusviszonyai olyanok, hogy az így keletkező anti-Stokes foton iránya kissé eltér a gerjesztő fény irányától.

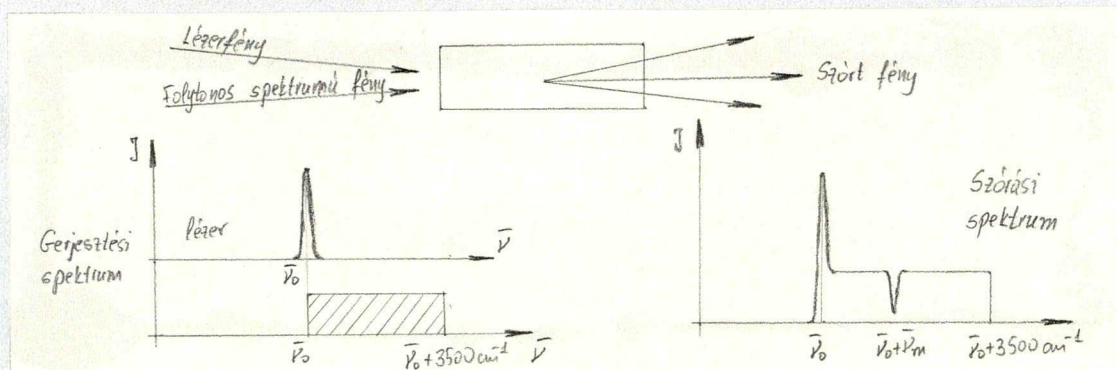
Az effektus gyakorlati haszna abban áll, hogy különféle szóró anyagok használatával különféle hullámszámu koherens sugárzás állítható elő / kémiai hangolás / . Az ilyen fényforrások igen fontosak a rezonancia abszorpció jelenségének tanulmányozásánál. A jelenséget széles körben alkalmazzák a vibrációs szintek élettartamának vizsgálatánál. Erről összefoglaló közleményt írt Lauberau [114]. Az elv a következő: Mivel az óriás impulzus energiájának jó része $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_m$ hullámszámnál szóródik / elsőrendű Stokes sugárzás / , a szórás eredményeként nagyszámu molekula kerül az első gerjesztett vibrációs állapotba / pumpálás / . Ha a pumpálás elég gyorsan megy végbe a vibrációs szint élettartamához képest, akkor a gerjesztett vibrációs állapot betöltöttségének időbeli változása nyomon követhető.

Ez úgy valósítható meg, hogy egy a küszöbintenzitás alatti gerjesztést alkalmazunk valamilyen $\bar{\nu}_0$ hullámszámú lézerfényvel, és mérjük a $\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_m$ elsőrendű spontán anti-Stokes sugárzás intenzitását. Az első ilyen jellegű mérést J. Ducuing végezte [115], hidrogén-gázban $p = 2,5 \cdot 10^6$ Pa nyomás és $T = 300^\circ\text{K}$ hőmérséklet mellett. A $\bar{\nu}_m = 4156 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú vibrációs állapot élettartamára kb. 10^{-5} s-nyi időt mért. Mind a gerjesztő lézer-fényt, mind pedig a szondázó impulzust rubin lézer szolgáltatotta, az utóbbinak a kimenő teljesítménye lényegesen kisebb volt, mint az előzőé. Folyadékoknál a relaxációs idő ennél lényegesen kisebb, kb. 10^{-11} s nagyságrendű. Ezért ehhez a méréshez pikoszekundumos gerjesztés szükséges. Ez pl. Nd^{3+} üveg lézerrel valósítható meg u.n. "mode-locked" üzemmódban, amikor is egy kb. 5 ps szélességű impulzus választódik ki. Folyadékok vizsgálatára jellegzetes példa Lauberau mérése, aki a triklóretán molekula szimmetrikus C-H kötéséhez tartozó $\bar{\nu}_m = 2939 \text{ cm}^{-1}$ / vibrációs módus élettartamát 5 ± 1 / ps-nak találta [116].

Az inverz Raman-effektus

Ha egy mintát egyidejűleg két fényimpulzussal sugároznak be, amelyek közül az egyik egy $\bar{\nu}_0$ hullámszámú lézer óriásimpulzus, a másik pedig egy $\bar{\nu}_0$ -tól $\bar{\nu}_0 + 3500 \text{ cm}^{-1}$ -ig terje-

dő folytonos spektrumú fény, akkor elnyelés történik a $\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_m$ hullámszámnál, egyidejűleg emisszió lép fel $\bar{\nu}_0$ -nál.



3.3. ábra

A jelenség magyarázata a következő :

A két sugárzás együttes hatására vibrációs átmenet zajlik le pl. a vibrációs alapállapotból az első gerjesztett állapotba, amihez az energiát a folytonos spektrumú fény adja, maradék energiája pedig emittálódik $\bar{\nu}_0$ hullámszámnál.

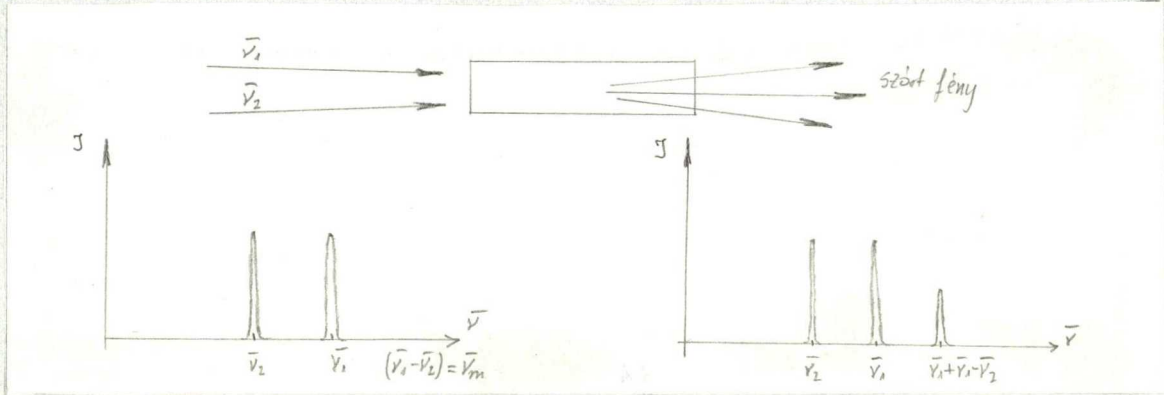
Az inverz Raman-effektus kísérleti technikája meglehetősen nehéz, mivel a kísérlethez szükséges folytonos spektrumú fény előállítása nem egyszerű feladat.

A jelenségnek van egy igen nagy előnye a közönséges Raman-effektussal szemben, mégpedig az, hogy Raman-spektrum rögzítésére van lehetőség 10^{-8} - 10^{-11} s-nyi időn belül. Ezzel lehetővé válik igen rövid élettartamu anyagok Raman-spektroszkópiája is. A kényszerített Raman-szórással szemben pedig az az előnye, hogy nem csak egy vonal választódik ki a spektrumból, hanem valamennyi Raman-vonal helyén van elnyelés.

A koherens anti-Stokes Raman-szórás /CARS/

Ha egy anyagot $\bar{\nu}_1$ hullámszámu koherens és $\bar{\nu}_2$ hullámszámu ugyancsak koherens fénnyel egyidejüleg sugárzunk be, akkor bizonyos esetekben olyan koherens fényt emittál az anyag, amelynek $\bar{\nu}_3$ hullámszámára fennáll a következő összefüggés:

$$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_1 + / \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 / .$$



3.4. ábra

Ha pl. $\bar{\nu}_1$ fix és $\bar{\nu}_2$ változtatható, akkor el lehet érni, hogy a $\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_m$ összefüggés fennálljon, ahol $\bar{\nu}_m$ egy molekula vibrációs átmenetéhez tartozó emittált fény hullámszáma. Ekkor természetesen $\bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_m$, vagyis éppen az elsőrendű anti-Stokes Raman-sugárzás hullámszámával egyezik meg. Az egyezés miatt a jelenség neve: koherens anti-Stokes Raman-szórás. Ennek a jelenségnek a lehetséges voltára Terhune hívta fel a figyelmet 1963-ban [8], de akkor még nem álltak rendelkezésre hatékony hangolható lézerek, amelyekkel a jelenség előidézhető. A CARS sugárzással kapcsolatos kutatá-

sokban igen jelentősek Akhmanov munkái [117-120]. A CARS sugárzásnak fontos tulajdonsága az, hogy igen jól kollimált fénynyalábot ad, míg a spontán Raman-szórás a teljes 4π térszögbe szór. / A konverzió is mintegy két-három nagyságrenddel nagyobb./ Az összegyűjtött szórt fény mennyisége itt tehát igen jelentős a spontán Raman-szóráshoz képest, mivel a keletkező szórt fénynek mintegy fele elérheti a detektort. A nagyfokú kollimáltság segít a fluoreszcenciából eredő zavaró fény kiküszöbölésénél is, mivel -lévén az nem kollimált-csaknem teljesen kiszűrhető. A CARS jelenség során szóródó fény intenzitása lényegesen eltérően függ össze az öt meghatározó paraméterekkel, mint a spontán Raman-szórásé. A kilépő teljesítmény négyzetesen nő a szóró molekulák számával, és a spontán Raman-szórás hatáskeresztmetszetével.

A CARS igen jó analitikai eszköznek ígérkezik. Segítségével meghatározható pl. a lángok különféle gázösszetevőinek koncentrációja és térbeli eloszlása. Alkalmazható a tisztán rotációs, a rotációs-vibrációs átmenetek és a hiperfinom szerkezet vizsgálatánál is.

3. 5. A kényszerített Raman-szórás elmélete ¹

A kényszerített Raman-szórás úgy írható le, mint fényhullámoknak az optikai fononokkal való kölcsönhatása. Az elmélet - legalábbis kvalitatívan - meg tudja magyarázni a legtöbb kísérleti tényt, beleértve az anti-Stokes komponens irányítotttságát is.

Az elméleti vizsgálódás módszere a csatolt-hullám közelítés. A módszer bizonyos egyszerűsítő feltevéseket tesz, amelyekkel külön kell foglalkoznunk.

A lézer sugárzásáról feltételezi, hogy szigorúan monokromatikus, és a terjedési irányra merőleges síkban végtelen kiterjedésű. Valójában viszont a lézerfény különféle módusok keverékéből áll, és az oldalirányú kiterjedése éppen hogy nem végtelen, hanem a fény egy igen szűk nyalábot alkot. További feltevés az elméletben, hogy a lézerfény intenzitása a folyamatban konstans paraméternek tekinthető. Ez csak folytonos üzemben dolgozó lézerre lehetne szigorúan igaz, az impulzusüzemben dolgozó rubin lézer teljesítményének időbeli eloszlása viszont olyan-amint azt az 5. fejezetben látni fogjuk, hogy a teljes kiterjedése időben nem több, mint néhányszor 10 ns.

1. A fejezetnek ebben a részében egyszerűsített formában közöljük Bloembergen [95] közleményének gondolatmenetét.

Ezek az elmélet feltevései közül azok, amelyekről első látásra kitűnik, hogy nem lehetnek szigoruan pontosak. E hiányosságok ellenére is igaz azonban, hogy az észlelt jelenségek nagy többsége jól megmagyarázható ezzel az elmélettel.

A módszer egy további alapfeltevése, hogy sok foton van egyszerre jelen a sugárzási térben. Ekkor pedig a helyzet jól leírható a klasszikus hullámok segítségével. Ugyanez a helyzet a fonotérre is. A csatolt hullámok kezelésére a klasszikus elmélet azért lesz különösen alkalmas, mert annak keretében a hullámok erősítésének változása a hullámok közötti fázisszög függvénye. A kvantummechanikai kezelés ugyanakkor megfosztana bennünket ettől a lehetőségtől, mivel a kvantummechanikai leírás csupán kvantumszámokat ír elő, a fázisok pedig egyáltalán nincsenek meghatározva. Ez utóbbi tény tkp. a Heisenberg-féle határozatlansági reláció következménye. E kérdéskör kvantummechanikai leírása az elektromágneses tér koherens állapotainak fogalma segítségével történhet [121].

3. 5. 1. A fény hullámegyenlete

A kényszerített Raman-szórás problémáját a Maxwell-egyenletek segítségével lehet általánosan leírni. A Maxwell-egyenletek az elektromos tér \vec{E} vektorára egy törésmutatójú közegben a következő alapegyenletet szolgáltatják:

$$\Delta \vec{E} - (1/c^2) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = (4\pi/c^2) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P} \quad , \quad / 3.24. /$$

ahol \vec{P} az illető közeg polarizációját leíró polarizációs vektor, c pedig a vákuumbeli fénysebesség. A közegbe kívülről behatoló fény és a közeg anyagának polarizációja tehát együttesen határozza meg a kialakuló elektromágneses tér tulajdonságait.

Amíg a beeső elektromágneses tér \vec{E} vektorának abszolút értéke kicsi, addig közte, és a közegben kialakuló indukált polarizáció között egyszerű lineáris kapcsolat van.

/ Az indukált dipólusmomentumon kívül lehet a közegnek még permanens dipólusmomentuma is. /

A lineáris kapcsolat az elektromos térerősség és a polarizáció között csak addig áll fenn, amíg az elektromos térerősség el nem ér egy kritikus értéket. Efelett a kapcsolat már nem lineáris, és ezt az esetet a szokásostól eltérő körülményekre utaló NL index jelzi a \vec{P} vektor jelölésében.



Ekkor tehát:

$$\Delta E - (1/c^2) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \eta^2 E / = (4\pi/c^2) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \quad . \quad / 3.25. /$$

A / 3.25. / egyenlet \vec{P}^{NL} tagja lesz a felelős a fényhullámok és a vibrációs módusok közötti csatolódásért. \vec{P}^{NL} írja le tehát a kényszerített Raman folyamat koherens gerjesztésével összefüggő makroszkopikus polarizáció változást.

/ A kondenzált fázis miatt kötelezően bevezetendő lokális tér-korrekciót is bele lehet foglalni a \vec{P}^{NL} mennyiségbe [122].

A / 3.25. / egyenlet továbbra sem veszi figyelembe a lineáris veszteségeket, vagyis a közeget az általunk vizsgált hullámhossz-tartományban teljesen átlátszónak feltételeztük. Az egyenlet megoldásánál a beérkező lézerfényt leíró elektromágneses hullámot monokromatikus síkhullámnak feltételezzük. / Ezzel hanyagoljuk el a lézer módus-strukturáját. / A matematikai vizsgálatnál a koordinátarendszert úgy vesszük fel, hogy annak valamelyik tengelye egybeessék a belépő lézerfény terjedési irányával.

Mivel a besugárzott közeg anyagi tulajdonságai a \vec{P}^{NL} vektorban jelennek meg, a továbbiakban ezzel foglalkozunk részletesebben. A besugárzott anyag polarizációja az elektron-szerkezetének deformációjával kapcsolatos mindenekelőtt / az infravörös-tartomány feletti frekvenciáknál / , ez

pedig a vibrációs strukturán keresztül tárgyalható.

Célunk végsősorban olyan hullámegyenlet származtatása, amelynek megoldásai leírják a kényszerített Raman-szórás eredményeként kialakuló teret. A klasszikus elmélet egy rendszer hullámegyenletét a rendszer Lagrange-sűrűségfüggvényéből származtatja. Híg és izotróp mintáknál a Lagrange-féle sűrűségfüggvény alakja a következő:

$$L = L_{\text{rad}} + L_{\text{vib}} + L_{\text{int}} \quad , \quad / 3.26. /$$

ahol L_{rad} írja le a sugárzás járulékát.

Transzverzális hullámok esetén:

$$L_{\text{rad}} = / \vec{E}^2 - \vec{B}^2 // 2 \quad , \quad / 3.27. /$$

ahol \vec{B} az elektromágneses tér indukciója.

A vibrációs rész járulékát az L_{vib} mennyiség adja, amely az optikai fononokat írja le, és a következő alakú:

$$L_{\text{vib}} = 1/2 \dot{Q}_V^2 - 1/2 \omega_0^2 Q_V^2 + 1/2 \beta / \nabla Q_V / ^2 \quad , \quad / 3.28. /$$

ahol $\vec{Q}_V = \vec{R} / 2p /^{1/2}$ a normálkoordináta, \vec{R} a magok relatív távolsága, ω_0 a perturbálatlanrezgések körfrekvenciája / sajátfrekvencia / , β a potenciálfüggvény alakjától függő állandó / tiszta harmonikus rezgések esetén nulla / , p pedig a redukált tömegsűrűség.

$$L_{\text{int}} = N \vec{\alpha} \vec{E} \vec{E} \quad , \quad / 3.29. /$$

ahol $\vec{\alpha}$ a molekula optikai polarizálhatósága. Ez a tag veszi

figyelembe a molekulák polarizálódásából származó járulékot.

Amint azt a spontán Raman-szórásnál láttuk, az $\vec{\alpha}$ polarizálhatóság a Placzek-féle egyszerűsített modell alapján a következő :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_v} \right)_0 \vec{Q}_v \quad , \quad / 3.30. /$$

vagy a tenzoroknál szokásos jelölési módot használva :

$$\alpha^{ij} = \alpha_0^{ij} + \frac{\partial \alpha^{ij}}{\partial Q_v^k} Q_v^k \quad . \quad / 3.31. /$$

Ha ezt behelyettesítjük az L_{int} kifejezésébe, akkor az adódik, hogy a vibrációs hullám és a fény közötti csatolódás energiája arányos a $\vec{Q}_v \vec{E} \vec{E}$ mennyiséggel.

A vibrációs hullám egyenletét a variációs elv szerint L variációjának eltűnéséből származtatjuk :

$$\ddot{Q}_v^k + \beta v^2 Q_v^k + \omega_0^2 Q_v^k + 2\Gamma \dot{Q}_v^k = N / \frac{\partial \alpha^{ij}}{\partial Q_v^k} / E^i E^j \quad . \quad / 3.32. /$$

Itt a $2\Gamma \dot{Q}_v^k$ tag a csillapítást írja le, ezt fenomenológiailag vezettük be.

Szabad lineáris, harmonikus rezgések esetén :

$$\vec{Q}_v \sim \exp / i k_v \vec{r} / \quad , \quad \text{és} \quad / 3.33.a. /$$

$$\omega_v^2 = / \omega_0^2 - \beta k_v^2 /^{1/2} \quad . \quad / 3.33.b. /$$

A Γ csillapítási tényező a k_v függvénye. $\beta > 0$ esetén a diszperzió negatív.

A spontán Raman-effektusra gondolva tegyük fel, hogy három

sugárzással kell számolnunk. Ezek a következők:

1. lézerefény, 2. anti-Stokes sugárzás, 3. Stokes-sugárzás.

Ehhez vegyük még hozzá a vibrációs hullámot. A megfelelő körfrekvenciák jelölése rendre ω_p , ω_a , ω_s , és ω_v . A spontán Raman-effektusnál megfigyelték szerint :

$$\omega_a - \omega_p = \omega_s - \omega_s = \omega_v. \quad / 3.34. /$$

A \vec{Q}_V -re / a vibrációs hullámra / a következő egyenletnek kell teljesülnie:

$$\beta V^2 \vec{Q}_v + (\omega_s^2 - \omega_v^2) \vec{Q}_v - 2i\Gamma \omega_v \vec{Q}_v = N \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\vec{E}_p \vec{E}_s^* + \vec{E}_a \vec{E}_e^*] \quad / 3.35. /$$

Ugyanekkor a megfelelő hullámegyenletnek fenn kell állnia a három fényhullámra is :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_s) - (\epsilon_s \omega_s^2 / c^2) \vec{E}_s = (4\pi \omega_s^2 / c^2) N \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{Q}_v \vec{E}_e^* \quad , / 3.36.a. /$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_a) - (\epsilon_a \omega_a^2 / c^2) \vec{E}_a = (4\pi \omega_a^2 / c^2) N \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{Q}_v \vec{E}_e \quad , / 3.36.b. /$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_e) - (\epsilon_e \omega_e^2 / c^2) \vec{E}_e = (4\pi \omega_e^2 / c^2) N \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\vec{Q}_v \vec{E}_s + \vec{Q}_v^* \vec{E}_a] \quad , / 3.36.c. /$$

ahol N az aktiv közeg egységnyi térfogatában található molekulák száma, ϵ a komplex dielektromos állandó.

Az egyszerre fennálló négy hullámegyenlet megoldásakor egyszerűsítő feltevésként azt lehet bevezetni, hogy $|\vec{E}_e| =$ állandó, ami azt jelenti, hogy a lézerefény amplitudóját konstans paraméternek lehet tekinteni. Ez, amint arra már rámutattunk, nem tekinthető szigorúan érvényesnek, de a differenciálegyenlet-rendszer megoldásához valamilyen

egyszerűsítő feltétel elengedhetetlen.

A / 3.35. / és a / 3.36. / egyenletek egyidejűleg érvényesek, matematikailag csatolt differenciálegyenlet-rendszert alkotnak.

3. 5. 2. Stokes-szórásra vonatkozó megoldás

A / 3.35. , 3.36. / differenciálegyenletekből álló rendszer megoldását Bloembergen és Shen tanulmányozta [95]. Egy rész-megoldás származtatható akkor, ha feltételezzük, hogy az anti-Stokes komponens nincs jelen. Ekkor a Stokes-sugárzás, és a vibrációs hullám egymással való kölcsönhatása tanulmányozható. Az egyes hullámok síkhullámként adódnak, a vibrációs hullámok térbeli változása a \vec{k}_s és \vec{k}_v hullámszámvektorok komplex voltában jut kifejezésre. A differenciálegyenletek megoldásai az energia-, ill. az impulzus megmaradását kifejező alábbi egyenletek figyelembevételével származtathatók :

$$\omega_\ell = \omega_s + \omega_v \quad , \quad / 3.37.a. /$$

$$\vec{k}_\ell = \vec{k}_s + \vec{k}_v \quad . \quad / 3.37.b. /$$

Az utóbbi egyenletet szokás fázisillesztési feltételnek is nevezni. A hullámok nemlineáris csatolódása mint fizikai jelenség, matematikailag a hullámszámvektorok nagyságával és irányával írható le.

Válasszuk a gerjesztő lézerfény irányával egybeesőnek a koordinátarendszer z tengelyét. A nemlineáris csatolódás

a hullámszámvektoroknál abban jut kifejezésre, hogy a k_s helyébe nem írható az ismert diszperziós összefüggésből adódó :

$$k_s^{\circ} = \sqrt{\omega_s^{\circ} - \varepsilon'_s} / c^2 \cdot 1 \quad / 3.38. /$$

Vizsgálat, mivel a küvetta hossza jóval nagyobb, mint az átmérője, a különbségről feltételezhetjük, hogy a k_s vektornak csak a z komponensében jelentkezik. Tehát :

$$k_{sx} = k_{sx}^{\circ}, \quad k_{sy} = k_{sy}^{\circ}, \quad \text{és } k_{sz} \neq k_{sz}^{\circ}. \quad / 3.39. /$$

A megoldást lineárisan poláros fényre levezetve a következő diszperziós összefüggés adódik :

$$(\Delta x)^2 + 2k_{sz}^{\circ} \Delta x - 2ik_{sz}^{\circ} \alpha_s + \frac{4\pi\omega_s^2}{c^2} \lambda^2 |E_e|^2 / D^* = 0, \quad / 3.40. /$$

ahol $D^* = \omega_s^2 - \omega_0^2 - 2i\Gamma\omega_s$, $(\omega_s^{\circ 2} = \omega_0^2 - \beta k_0^{\circ 2})$, $/ 3.41. /$

$$\Delta x = k_{sz} - k_{sz}^{\circ}, \quad k_{sz}^{\circ} = (k_s^{\circ 2} - (k_{sx}^2 + k_{sy}^2))^{1/2}, \quad \lambda = N \left(\frac{\partial x}{\partial Q_0} \right)_0.$$

Az $\alpha_s = \omega_s^2 \varepsilon''_s / (2c^2 k_{sz}^{\circ})$ mennyiség a közeg abszorpciós veszteségeit jellemzi. A diszperziós összefüggés szerint továbbá :

$$k_s^{\circ 2} = \omega_s^2 \varepsilon'_s / c^2 \cdot 2 \quad / 3.42. /$$

Gyenge csatolás esetén $|k_{sz}^{\circ}| \gg |\Delta x|$, ezért a / 2.40. / diszperziós egyenlet megoldása a következő alakú :

$$\Delta x = i\alpha_s - \frac{1}{2} i q_s (-2i\Gamma\omega_s / D^*), \quad / 3.43. /$$

ahol $q_s = 2\pi\omega_s^2 \lambda^2 |E_e|^2 / (c^2 k_{sz}^{\circ} \omega_s \Gamma) = 2\pi\omega_s^2 f_{\lambda}'' |E_e|^2 / c^2 k_{sz}^{\circ}$. $/ 3.44. /$

1. 2. ε' -vel ill. ε'' -vel a dielektromos állandó valós ill. képzetes részét jelöltük.

kettő előrehaladó-, kettő pedig hátrafelé haladó hullámot ír le. Mind a négy hullám kétkomponensű, és pedig egy Stokesi és egy vibrációs hullámból áll. Az összetevő hullámok amplitudóinak aránya meghatározott.

A Δx -ra vonatkozó egyenlet megoldásai megadják a Raman-aktív anyag határfelületein a Stokes-, és a vibrációs hullám transzmissziós, és reflexiós együtthatóját is. Megjegyezzük, hogy ezek az értékek nem egyeznek meg azokkal az értékekkel, amelyek akkor lennének érvényesek, ha magányos hullámok lépnének be az illető felületeken. A különbség oka a két hullám közötti csatolás. Megjegyezzük továbbá, hogy az általános megoldás formuláiban a Γ -nak a \vec{k}_v -től való függését ha elhanyagoljuk és feltételezzük, hogy a vibrációs hullámoknak igen nagy a csillapítása, akkor a speciális esetre $\Gamma / \vec{k}_v \approx \vec{k}_v^0 / \vec{k}_v$ / vonatkozó összefüggéseket kapjuk vissza.

Érthetővé válik az előre-, ill. hátrafele haladó Stokes-hullámok intenzitásainak jelentős különbsége is, mivel a Γ / \vec{k}_v / változásai egy exponenciális függvény kitevőjében jelentkezik, és az észlelt teljes erősítés e^{20} és e^{30} közé esik. A levezetések ugyanakkor azt az eredményt is kiadják, hogy az előrehaladó és a hátrafele haladó hullámok intenzitásainak aránya függ a lézer teljesítményétől is.

A Stokes -hullám intenzitására végül is a következő összefüggés adódik:

$$I_s(z) = I_s^0 \exp \left[g_s z \left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma} \right)^2 + 1 \right]^{-1}, \quad / 3.47. /$$

ahol $\Delta\omega = \omega_j - \omega_j^0$, I_s^0 a Stokes-sugárzás kezdeti intenzitása.

Mivel $\Gamma \gg \Delta\omega$, így a / 2.47. / összefüggésből adódó félértékszerűség:

$$\Delta\omega_{1/2} \approx \left(\frac{\ln 2}{g_s z} \right)^{1/2} \Gamma \quad . \quad / 3.48. /$$

A g_s erősítési tényező a beeső lézerefény intenzitásával arányos, továbbá arányos még a $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \omega} \right)_0$ polarizálhatósági gradiens négyzetével is, és fordítottan arányos a csillapítási tényezővel. Példaként a nitrobenzol $\bar{\nu} = 1345 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú szórt sugárzására 10^8 Wcm^{-2} teljesítménysűrűség esetén $g_s = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ [112].

A / 2.47. / egyenlet exponenciális erősödést ír le. Így válik érthetővé az a felismerés, hogy a kényszerített Raman-szórás spektrumában általában egy alapvonal egész számu többszöröse jelentkezik. Ugyanis a spontán zajból kiválasztódik egy bizonyos frekvenciájú fény, amely a kényszerített emisszió következtében lavinaszerűen felerősödik. Ha az elsőrendű szórt fény eléggé felerősödik / küszöbintenzitás / , akkor ő maga is gerjesztő sugárzássá válhat egy másik frekvenciára nézve. / Másodrendű szórt sugárzás. /

A / 3. 47. / összefüggésből kiolvasható az az észlelt tulajdonság is, hogy az erősítési tényező növekedésével a félértékszélesség csökken.

Az eddigiekben tehát félkvantitatív módon vázoltuk a kényszerített Stokes-sugárzás keletkezésének néhány részletét.

3. 5. 3. A csatolt hullámegyenletek általános megoldása

Bizonyos kísérleteknél az intenzitásértékek jóval a várható intenzitás felett levő értékeket jeleztek. Ez akkor következik be, ha a gerjesztő lézernyaláb intenzitása felette van egy bizonyos u.n. "self-trapping"-nek nevezett kritikus értéknek. A "self-trapping" nevű jelenség lényege az, hogy a lézernyaláb egy igen vékony szállá huzódik össze az aktiv anyag belsejében. Ennek oka az, hogy a diffrakció /és más okok/ miatti defókusztól kompenzálja az intenzitástól függő törésmutató fókuszáló hatása. Bloembergen megállapította [112], hogy a kritikus értékek feletti intenzitásoknál tiszta önfókuszálás lép fel. Ugyanakkor H_2 gáznál is észleltek anomálishan nagy erősítési értékeket, ahol pedig nincs önfókuszáló hatás. Itt a nagy erősítés oka a tranziens jelenség [112]. A kiinduló egyenleteket most is a négy hullámra egyidejűleg fennálló négy hullámegyenlet adja / 2.35., 2.36. / .

Megoldásaikat vegyük fel az alábbi alakban:

$$\vec{E}_s / \vec{r}, t / = \vec{e}_s / \vec{r}, t / \exp / i / \vec{k}_s z - \omega_s t // , / 3.49. /$$

$$\vec{Q}_V^* / \vec{r}, t / = \vec{q}_V^* / \vec{r}, t / \exp / -i / \vec{k}_V z - \omega_V t // . / 3.50. /$$

A frekvenciákat és a \vec{k} hullámszámvektorokat állandónak feltételezve a csatolódást gyengének vesszük.

A kiinduló egyenletekhez most is hozzá kell venni a hullámvektorokra- és a frekvenciákra vonatkozó illesztési feltételeket, és a következő alaku differenciálegyenlet-rendszert kapjuk:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \Gamma F + C_v \frac{\partial F}{\partial z} = f_1 G \quad / 3.51. /$$

$$\frac{1}{C_s} \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial z} = f_2 F \quad / 3.52. /$$

ahol $C_s = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_0}}, C_v = \beta k_0 / \omega_0, G = e_s, F = i q_0^*$ / 3.53. /

$$f_1 = \lambda \epsilon_0^* / 2 \omega_0, f_2 = \lambda \epsilon_0 \frac{2\pi \omega_0^2}{C_s^2 k_s}.$$

Mivel a kísérleti körülmények olyanok, hogy

$$C_s \Delta t \gg \Delta z \quad \text{és} \quad \frac{\Delta z}{\Delta t} \gg C_v, \quad / 3.54. /$$

a / 3.35. , 3.36. / alatti csatolt differenciálegyenletek az alábbi csatolt rendszerré egyszerűsödnek:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \Gamma F = f_1 G \quad / 3.55. /$$

$$\frac{\partial G}{\partial z} = f_2 F \quad / 3.56. /$$

F és G tehát ugyanazon típusu differenciálegyenlet két megoldása, nevezetesen :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} + \delta \frac{\partial Z}{\partial y} - Z = 0, \quad / 3.57. /$$

ahol $Z=F$, vagy G , $x = f_1 t$, $y = f_2 z$, $\delta = \frac{\Gamma}{f_1}$. / 3.58. /

A $Z=G(x,y)$ megoldása a

$$G(x,0) = G_0, \text{ valamint } \left. \frac{\partial G}{\partial y} \right|_{x=0} = F_0 \quad / 3.59. /$$

határfeltételek mellett:

$$G(x,y) = G_0 + G_0 \int_0^x e^{-\delta t} \frac{I_0(2\sqrt{\tau_1 y})}{2\tau_1} + I_0 \int_0^y e^{-\delta x} I_0(2\sqrt{x y'}) dy', \quad / 3.60. /$$

ahol I_0 a nulladrendű módosított Bessel-féle függvény.

A dimenzió nélküli

$$\tau^2 = \delta\tau, \quad \tau_0^2 = \delta\tau = \Gamma t, \quad \alpha^2 = 4\pi f_1 f_2 / \Gamma$$

paraméterek bevezetésével a következő összefüggéseket

kapjuk :

$$G_1 = G_0 + G_0 \alpha \int_0^{\tau_0} e^{-\tau^2} I_1(\alpha\tau) d\tau, \quad / 3.61. /$$

$$G_2 = F_0 \sqrt{\omega_s \omega_0} (4\pi z / c n_s t)^{1/2} e^{-\tau_0^2} I_1(\alpha\tau_0) \cdot \quad / 3.62. /$$

A $G_0 > F_0 \sqrt{\omega_s \omega_0}$ eset fizikai tartalma az, hogy a spontán szórt Stokes-kvantumok száma nagyobb, mint a termikusan gerjesztett fononok száma. Ez a stacionárius eset.

A $\tau_0 = Gt \rightarrow \infty$ határátmenet azt jelenti, hogy a gerjesztő fényimpulzus jóval hosszabb, mint a fononok élettartama.

Ez a közelítés a manoszekundumos hosszúságú gerjesztő impulzusok használatakor teljesül is.

A továbbiakban szorítkozunk hosszú időtartamu gerjesztéssel megvalósított stacionárius esetre. Ekkor :

$$G = G_0 + G_0 \alpha \int_0^{\infty} e^{-\tau^2} I_1(\alpha\tau) d\tau = G_0 e^{(\alpha^2/4)} = G_0 e^{(g_{st}/2)} \quad / 3.63. /$$

A stacionárius esetet leíró G kiszámolásához nem kell

szigorúan végtelennek lenni az integrálás felső határának.

A stacionárius állapot megvalósulásának elegendő feltétele,

ha $\alpha\tau > a^2$. Ellenkező esetben a jelenség nem stacionárius, ha-

nem tranziens $/G = G_1/$. Fizikailag ezek az állapotok külön-

böző hosszúságú gerjesztő impulzusok alkalmazásával érhetőek

el. Megfelelő kísérleti technikával néhány ps hosszúságú

gerjesztési időtartamok is megvalósíthatók.

Ha $a\tau_0 \gg 1$ és $a^2 > \tau_0^2$, akkor

$$G \approx G_0 (\exp / a\tau_0 - \tau_0^2 /) / 4\pi a\tau_0 /^{1/2} \quad . \quad / 3.64. /$$

Ez az egyenlet tehát leírja a Stokes-sugárzás térbeli és időbeli változását is. Mivel a kezdeti spontán zaj kicsi, a folyamat csak egy bizonyos küszöbintenzitást meghaladó gerjesztés hatására képes detektálható szintet elérni. A termikusan gerjesztett fononok száma viszont nem mindig kisebb, mint a Stokes-kvantumok száma. Különösen nem áll ez nagy nyomású gázokra. 10^6 Pa nyomású és 300°K hőmérsékletű hidrogén esetén a 10^6 W/cm² intenzitású gerjesztő lézer csak minden ezer termikusan gerjesztett fononhoz ad átlagosan egy Stokes-kvantumot.

Ezért, ha $a\tau_0 \gg 1$, akkor-mivel $G_0 \ll F_0 \sqrt{\omega_s \omega_v}$ -

$$G = G_2 \approx F_0^2 \omega_s \omega_v z / \exp / a\tau_0 - \tau_0^2 / / / c n_s \tau a \tau_0 / , \quad / 3.65. /$$

$a > \tau_0$ esetén a Stokes-sugárzás ugrásszerűen erősödik. Az a és τ_0 kifejezését ismerve a küszöbintenzitás is megadható:

$$|E_e|^2 > |E_e|_0^2 = \frac{c n_s \Gamma^2 \omega_s t}{4\pi \omega_s N \lambda^2} \quad . \quad / 3.66. /$$

3.5.4. Az anti-Stokes szórásra vonatkozó megoldás

Az eddigiekben végig feltételeztük, hogy az anti-Stokes sugárzás hiányzik. A továbbiakra ez a közelítés nem elegendő, mivel az aktív anyagban az anti-Stokes oldalon is keletkezik sugárzás.

A szimultán megoldandó egyenletek most is a / 3.35., 3.36. / egyenletrendszer egyenletei, de most meg kell tartani az anti-Stokes sugárzást leíró differenciálegyenletet is.

Mivel a differenciálegyenletek számának növelésével a megoldás egyre nehezebbé válik, nem vesszük figyelembe a magasabbrendű sugárzásokat.

A megoldásokat itt is célszerű állandó amplitudójú síkhullámok alakjában keresni. A számítások részletezése nélkül közöljük, hogy a diszperziós egyenlet alakja ebben az esetben $|a|\Delta x = |k_{sz} - k_{sz}^0| |k_{sz}|$ feltétel érvényességét megtartva / a következő másodfokú egyenlet :

$$\pm |\Delta x| = \frac{1}{2} \Delta k + i\alpha_{sa} \pm \left\{ \frac{1}{4} (\Delta k)^2 - (2\pi\omega_s^2 k_{sz}^0 / c^2) (f_s + f_{na}) |\epsilon_l|^2 \Delta k \right\}^{1/2}, \quad / 3.67. /$$

$$\text{ahol } (k_i^0)^2 = \frac{\omega_s^2 \epsilon_i''}{2c^2 k_{sz}^0}, \quad (i=s,a), \quad \Delta k = 2k_{sz} - k_{sz}^0 - k_{a2}^0 \ll k_{sz}, \quad / 3.68. /$$

$$\text{továbbá feltételezzük, hogy } \alpha_s \approx \alpha_a = \alpha_{sa}, \quad f_s \omega_s^2 / k_{sz}^0 \approx f_{na} \omega_a / k_{a2} \quad / 3.69. /$$

A / 3.67. / egyenlet négyzetgyökös tagját sorba lehet fejteni, és ha $\Delta k \gg \frac{2\pi\omega_s^2}{c^2 k_{sz}^0} f_s |\epsilon_l|^2$, akkor a gyökök a következők:

$$\Delta x_s \approx i\alpha_{sa} + \frac{2\pi\omega_s^2}{c^2 k_{sz}^0} (f_s + f_{na}) |\epsilon_l|^2, \quad / 3.70. /$$

$$\Delta x_a \approx i\alpha_{sa} + \Delta k - \frac{2\pi\omega_s^2}{c^2 k_{sz}^0} (f_s + f_{na}) |\epsilon_l|^2 \quad / 3.71. /$$

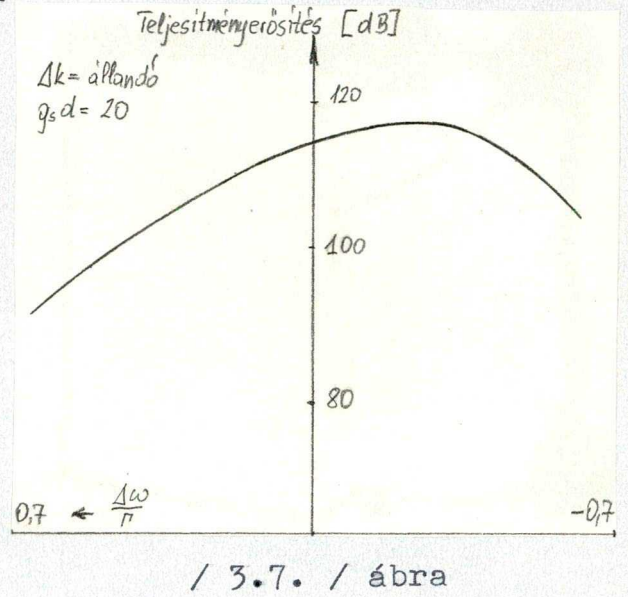
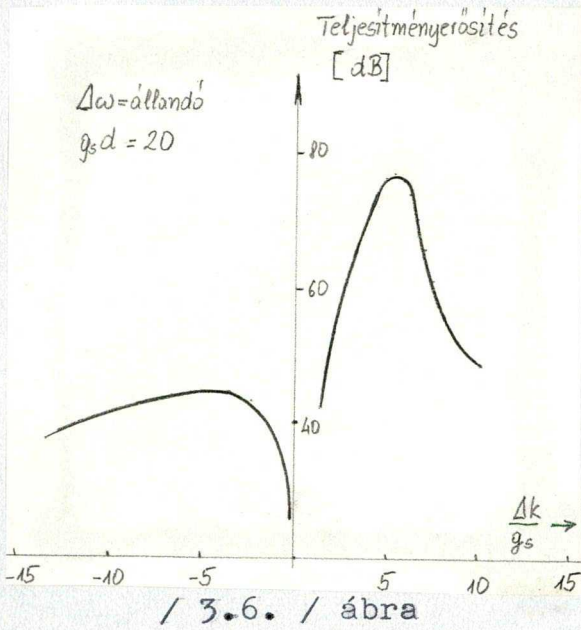
/ f_s és f_{NR} egzakt definíciója Bloembergen [95] közleményében található. Bloembergen ott kimutatta, hogy a χ szuszceptibilitás két részre bontható. Az egyik rész f_s frekvenciától függő, mégpedig úgy, hogy egy bizonyos frekvenciánál igen nagy abszolút értékű, máshol pedig nem, tehát rezonáns jellegű. Ezzel szemben f_{NR} nem rezonáns jellegű. Mindkettő kifejezhető a rendszer sűrűségmátrixa segítségével. /

A $\Delta\chi_s$ jelű gyök egy csaknem teljesen Stokes- jellegű sugárzásnak felel meg, míg a $\Delta\chi_a$ egy gyengülő anti-Stokes sugárzásnak.

Ez a közelítő megoldás nem alkalmazható viszont a $\Delta k \approx 0$ esetre, vagyis a fázisillesztési feltételből adódó irányban, illetve ahhoz közeli irányokban.

Az általános megoldás is két gyököt szolgáltat, amelyek közül az egyik erősödő, a másik pedig gyengülő sugárzást ír le.

A teljesítményerősítés alakulását az azt determináló paraméterek függvényében vizsgálta Bloembergen és Shen [95]. Eredményeiket összegzi a / 3.6. / és a / 3.7. / ábra.



Az irányfüggéseket Chiao és Stoicheff tanulmányozta [124].
Az elsőrendű anti-Stokes fénykup nyílásszögét meghatározó formula a következő :

$$\theta_a = \arctg k_{ax} / \text{Re}/k_{az} // , \text{ ha } k_{ay} = k_{sy} = 0 \text{ . / 3.72. /}$$

Bennünket csak azok a k_{az} értékek érdekelhetnek, amelyeknél $\text{Im} / k_{az} / < 0$. Az ilyen gyökökre :

$$\theta_a = \arctg k_{ax} / \text{Re}/k_{az}^0 + \Delta k - \Delta x // . \quad / 3.73. /$$

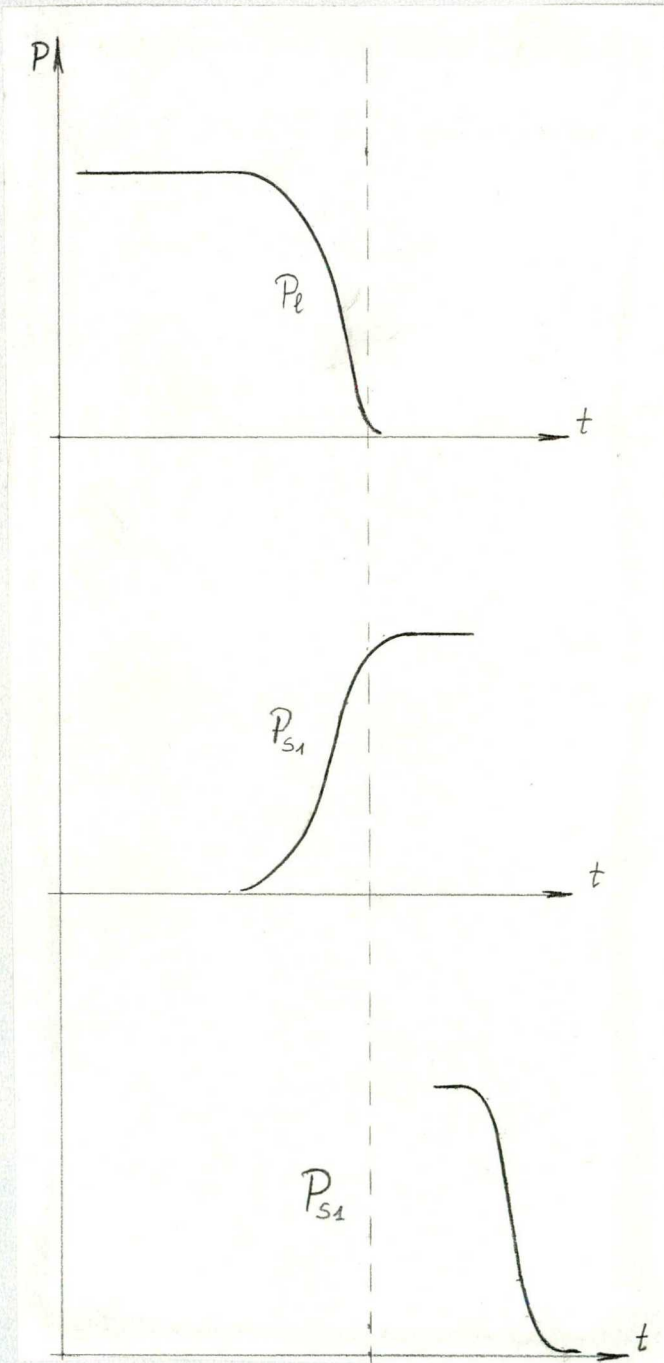
/ Az elsőrendű anti-Stokes sugárzáshoz tartozó kúpszög általában $1 \pm 2^\circ$ körüli érték. /

3. 5. 5. A magasabbrendű szórások

Az eddigiekben végig feltételeztük, hogy a lézer teljesítménye nem függ az időtől. Valójában azonban a Raman-szórás következtében a lézer fénye gyengül az aktiv anyagban, az energiájának egy része a Raman-sugárzásnak, ill. az aktiv anyagnak adódik át. Ha a szórt fény eléggé intenzívvé válik, akkor maga is meghaladhatja a kényszerített Raman-szórás előidézéséhez szükséges küszöbértéket. Minthogy a kényszerített Raman-szórt fény koherens fényaláb, az maga is további kényszerített / magasabbrendű / Raman-szórás elindítójává válhat.

A probléma elméleti kezelésének lényege az, hogy egyidőben csatolódik az összes, már eddig említett sugárzás, valamint az ezek hatására létrejövő újabb / magasabbrendű / Stokes-, ill. anti-Stokes sugárzás.

Az elmélet legfontosabb eredményeit kvalitatív módon szemlélteti a / 3.8. / ábra.



a/ a lézer-sugárzás teljesítménye az idő függvényében.

b/ a lézer-sugárzás által kiváltott Stokes-sugárzás felfutása.

c/ itt a Stokes-sugárzás /elsőrendű/ átveszi azt a szerepet, amit az a/ ábrán a lézer sugárzása játszott.

Ha a lézer-sugárzás energiája elég nagy volt, akkor a belőle felépülő /elsőrendű/ Stokes-sugárzás meghaladhatja azt a küszöböt, ami a következő /másodrendű/ Stokes-sugárzás kialakulásához szükséges. Ilyen módon azután érthetővé válik a kényszerített Raman-szórás 3. 3. alatt közölt azon tulajdonsága, hogy a gerjesztő lézer fényének hullámszámától $n/4\pi$, ahol $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, hullámszámeltolódással jellemezhető vonalak alakulnak ki. Ehhez annak kell csak teljesülnie, hogy a spontán Raman-spektrumban megfigyelhető Raman-vonalak helyén a megfelelő kényszerített Raman-vonalak keletkezésének esélye vonalanként más és más legyen. Ekkor ugyanis a sokféle rezgésből kiválasztódik az az egy / esetleg néhány / átmenet, amelyre nézve az SRS sugárzás erősítése a legnagyobb.

3. 5. 5. 1. Inhomogén aktiv anyagok

/ Homogénnek itt az azonos molekulákból álló mintát nevezük. /

Az eddigiek szerint tehát egy homogén mintát óriás lézer-impulzussal besugározva kényszerített Raman-szórás keletkezik. A kényszerített Raman-szórás spektrumában a gerjesztő lézer vonalától jobbra és balra is néhány vonalat találunk,

amelyekre igaz az, hogy bármely két szomszédos vonal hullámszámkülönbsége ugyanaz, és ez a különbség megfelel az illető minta spontán Raman-spektrumában valamelyik spontán Raman-hullámszámnak.

Mi a helyzet akkor, ha különböző molekulákat tartalmazó mintát vizsgálunk ?

Tegyük fel a továbbiakban, hogy a minta kétkomponensű folyadék-elegy és mindkét komponensnek ismeretes a kényszerített Raman-spektruma. Ha ennek a problémának az egzakt megoldását kívánnánk megtalálni, akkor a korábbiakhoz hasonlóan egy csatolt differenciálegyenlet-rendszert kellene megoldanunk, amely rendszer tagjai az egyes hullámokat leíró differenciálegyenletek. A probléma precíz megoldása óriási matematikai nehézségekbe ütközik. Itt elegendő arra utalni, hogy a homogén anyagokra vonatkozó egyenletrendszer is csupán félkvantitatívan oldható meg és ott is korlátozó feltételekkel kellett élni, itt pedig az egyszerre teljesülő egyenletek száma jóval nagyobb, mint a homogén esetben. Hogy mégis mi várható ebben az esetben, azt kvalitatíve előre meg lehet jósolni a " Magasabbrendű szórások " c. fejezet érvelésével.

Tegyük fel, hogy az A és B homogén folyadékokat összekevertük, majd óriás impulzussal besugároztuk.

Az első lépésben az A anyag molekuláin elsőrendű kényszerített Raman-szórás keletkezik mind a Stokes, mind pedig az anti-Stokes oldalon. Ehhez hasonlóan viselkedik a B anyag is. A megfelelő Raman-hullámszámok jele legyen $\Delta\bar{\nu}_a$, ill. $\Delta\bar{\nu}_b$.

Ekkor tehát a gerjesztő lézer energiájából olyan hullámok keletkeznek, amelyek hullámszáma rendre $\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_a$, ill. $\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_b$, ahol $\bar{\nu}_e$ a gerjesztő lézer fényének hullámszáma. Mind a négy keletkezett hullám koherens, és eléggé intenzív ahhoz, hogy további kényszerített Raman-szórás gerjesztő impulzusa legyen. Ilyen módon másodrendű kényszerített Raman-szórás várható, csak most a $\bar{\nu}_e$ helyébe az elsőrendű kényszerített Raman-szórás megfelelő hullámszámait kell beírni.

Ezek rendre a következők:

$$\begin{aligned} &(\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_a) \pm \Delta\bar{\nu}_a \quad , \\ &(\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_a) \pm \Delta\bar{\nu}_b \quad , \\ &(\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_b) \pm \Delta\bar{\nu}_a \quad , \\ &(\bar{\nu}_e \pm \Delta\bar{\nu}_b) \pm \Delta\bar{\nu}_b \quad . \end{aligned} \quad / 3.74. /$$

Az itt leírt négy sorból az első és a negyedik sor olyan sugárzást reprezentál, amelyet a homogén esetben már láttunk.

Ezek hullámszámai : $\bar{\nu}_l \pm n(\Delta\bar{\nu})$, ahol $n = 0, \pm 1, \pm 2$

$$\Delta\bar{\nu} = \text{vagy } \Delta\bar{\nu}_a, \text{ vagy } \Delta\bar{\nu}_b \quad . \quad / 3.75. /$$

Nézzük meg, milyen hullámszámokat eredményez a második, és a harmadik sor.

Ezek : $\bar{\nu}_l + \Delta\bar{\nu}_a + \Delta\bar{\nu}_b$

$$\bar{\nu}_l + \Delta\bar{\nu}_a - \Delta\bar{\nu}_b$$

$$\bar{\nu}_l - \Delta\bar{\nu}_a + \Delta\bar{\nu}_b$$

$$\bar{\nu}_l - \Delta\bar{\nu}_a - \Delta\bar{\nu}_b \quad . \quad / 3.76. /$$

Az első sugárzás ezek közül anti-Stokes jellegű lesz, a gerjesztő fény hullámszámára nézve szimmetrikus Stokes-párját a negyedik sor írja le. Ugyanígy szimmetrikus párt ír le a második és a harmadik sor is. Hogy a két sugárzás közül melyik esik a Stokes-, és melyik az anti-Stokes oldalra, azt az szabja meg, hogy a $\Delta\bar{\nu}_a$ és $\Delta\bar{\nu}_b$ Raman-hullámszámok közül melyiknek nagyobb az abszolút értéke. Megjegyezzük, hogy ha a két Raman-hullámszám közel esik egymáshoz, akkor e két sugárzás hullámszáma igen közel eshet a gerjesztő lézer fényének hullámszámához. Így az észlelésnél az is várható, hogy a gerjesztő lézerfény vonala mellett jobbról és balról is hozzá közel két gyengébb vonal jelenik meg.

A legutóbb látott négy másodrendű kényszerített Raman-vonal hullámszáma a következő módon foglalható össze egy formulában :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_l + n_a / \Delta \bar{\nu}_a / + n_b / \Delta \bar{\nu}_b / \quad , \quad / 3.77. /$$

ahol n_a és n_b lehetséges értéke +1.

Hozzávéve ezekhez a homogén anyagokat leíró formulát a következő adódik :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_l + n_a / \Delta \bar{\nu}_a / + n_b / \Delta \bar{\nu}_b / \quad , \quad / 3.78. /$$

ahol n_a és n_b lehetséges értékei: 0, +1, +2 .

A másodrendű sugárzást leíró formulában az n_a és n_b u.n. kombinációs együtthatók nem teljesen függetlenek egymástól, mivel ha n_a vagy n_b kettővel egyenlő, akkor a párja $/n_b$ vagy $n_a/$ csak nulla lehet.

A gondolatsor tovább folytatható a harmadrendű stb. szórások leírása felé. A keletkező sugárzások hullámszámait leíró / 3.78. / formula érvényes marad, csupán a kombinációs együtthatók értékének korlátozását kell elvetni. Ilyen módon tehát magasabbrendű kényszerített Raman-szóráskor a keverékek esetenként nagyszámu spektrumvonalat képesek produkálni a beeső gerjesztett fényből.

A gondolat természetesen általánosítható három, vagy még több komponensből álló keverékekre is, ekkor a hullámszámot leíró formulába fel kell még venni a $n_c / \Delta \bar{\nu}_c /$, $n_d / \Delta \bar{\nu}_d /$... stb. tagokat is.

Előfordulhat természetesen az is, hogy egy homogén anyag

Raman-spektrumában több olyan vonal is van, amelyek fél-értékszélessége is és intenzitása is közel esik egymáshoz. Ha az egybeesés eléggé jó, akkor ezen vonalak közül egyik sem tud kiválasztódní kényszerített Raman-szórás esetén a többi hasonló tulajdonságu vonal közül. Ekkor megtörténhet az, hogy homogén anyagot tartalmazó minta olyan jellegű spektrumot ad kényszerített Raman-szórásakor, mint a többkomponensű keverékek.

A keverék-minták kényszerített Raman-szórásának vizsgálatával kapcsolatban eddig meglehetősen kevés történt / ismereteink szerint / , csupán néhány egyedi és egymással kapcsolatban nem álló munkáról van tudomásunk.

Kondilenko és munkatársai [125] salétromsav vizes oldatát vizsgálták, és arra a megállapításra jutottak, hogy salétromsavban töményebb keverék esetén a $\Delta\bar{\nu} = 1234 \text{ cm}^{-1}$ Raman-hullámszámu vonal jelenik meg először a spektrumban a küszöbfeltétel elérésekor. Ha vízben töményebb az elegy, akkor a $\Delta\bar{\nu} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ Raman-hullámszámhoz tartozó vonal a domináns. A küszöbintenzitást meghaladó gerjesztések esetén egyre több vonal jelent meg a spektrumban, és bizonyos keverékarányok mellett az egyes vonalak mellett először sok további vonal jelenik meg, majd ezek sávokká szélesednek ki.



Saikan ugyancsak kétkomponensű keverékeket használt [126], amikor is a gerjesztő lézer élettartamának hatását vizsgálta. Arra a következtetésre jutott, hogy a benzolból és nitrobenzolból álló keveréken a gerjesztő fény olyan kényszerített Raman-szórást ad, amelyben a keletkező vonalak hullámszámai megfelelnek a / 3.78. / formulának. Ugyanakkor azt is megállapította, hogy bizonyos magasabbrendű szóráshoz tartozó vonalak inkább a pikoszekundumos gerjesztéskor keletkeznek, míg mások inkább nanoszekundumosnál. Meg kell jegyezni azonban, hogy Saikan idézett munkájában csupán néhány vonalat észlelt, és egyik idézett munka sem bizonyítja egyértelműen nagy számú vonal észlelésével az ezen pontban leírt gondolatmenet eredményeivel való azonosságot.

4. A kísérleti berendezés leírása

4. 1. A rubin-lézer

A rubin-lézer aktív anyaga $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ keverékből növesztett molekula-egykristály. A kialakuló kristályban a króm Cr^{3+} ionok alakjában van jelen. Henger alakú rud formájában használatos, amelynek átmérője általában 0,5 cm és 1,5 cm között van, hosszúsága pedig 2 cm és 15 cm között.

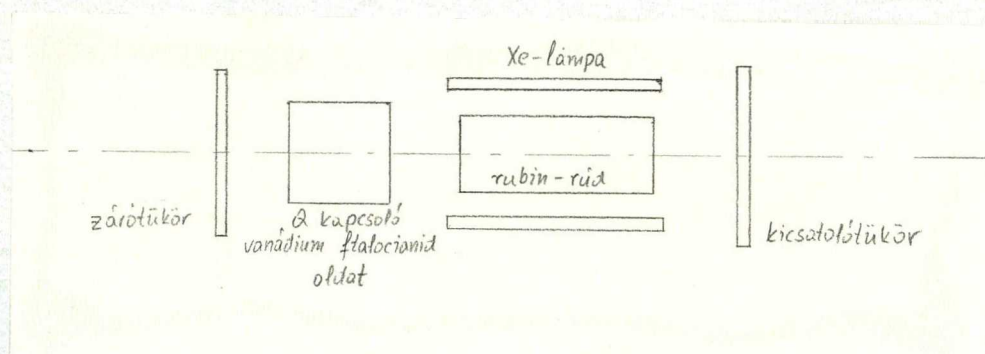
A készülékünkben alkalmazott rud átmérője 1,5 cm volt, hossza pedig 15 cm. A rud maga is alkothat teljes rezonátort, ha véglapjait a hossz tengelyére merőlegesen lecsiszolják és tükröket párologtatnak rá, de óriás impulzusokat adó lézereknél kívül kell a tükröket elhelyezni.

A zárótükör reflexiója gyakorlatilag 100%, míg a kicsatoló tüköré 10%-80%.

A rubin-lézer impulzus-üzemben dolgozik, az alkalmazott pumpáló xenon-lámpák nálunk IFP-2000 típusúak voltak, a pumpáló impulzus időtartama pedig 1 ms volt. A lámpák működéséhez szükséges nyomás $2 \cdot 10^4$ Pa és $3,3 \cdot 10^4$ Pa között van. A pumpálás energiája egy kondenzátorból származik, amelynek kapacitása esetünkben $C = 475 \mu\text{F}$, feltöltésére egy változtatható feszültségű stabilizált tápegység szolgált. A tápegység kapocsfeszültsége $U_k = 2,5$ kV.

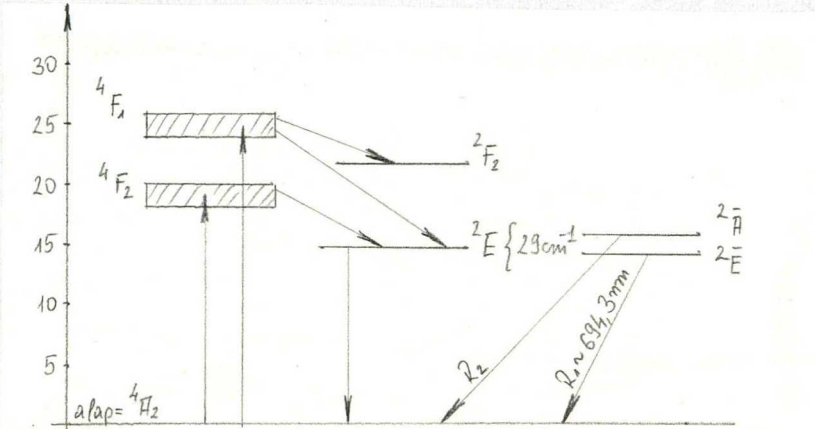
Az SRS jelenség előidézéséhez szükséges óriás impulzusokat telitődő abszorbens használatával állítottuk elő. Az abszorbens aktív anyaga vanádium-ftalocianid-, oldószere pedig nitrobenzol volt. Az aktív anyag koncentrációja úgy lett megválasztva, hogy az abszorbens kezdeti abszorpciós együtthatója 50% legyen. Az abszorpció az intenzív fénnel való besugárzásakor gyorsan csökken. Ennek oka az, hogy az aktív közegben az elnyelésért felelős átmenetek miután már sok atomban megtörténtek, nem marad elég abszorpcióra képes centrum.

A kísérleteinkben alkalmazott rubin-lézert a 4.1. ábra mutatja.



4.1. ábra

A rubin-rudban a Cr^{3+} ionok koncentrációja 0,05% alatt van. Ilyen kis koncentrációk esetén a 4.2. ábrán látható term-séma az érvényes.



4.2. ábra

A szabad Cr^{3+} ion degenerált $4F$ alapállapota a kristályban három különböző szintre hasad fel $/4F_1, 4F_2, 4A_2/$. A szabad ion következő szintje $/2G/$ is felhasad négy szintre $/2A_1, 2F_1, 2F_2, 2E/$. A $4F_1$ és $4F_2$ állapotok kiszélesednek, míg a $2E$ szint nem, amely igen előnyös a lézer működése szempontjából, mert a széles sávok abszorpcióra használhatók fel, a ki nem szélesedő $2E$ szintről pedig monokromatikus fény kibocsátásával tér vissza az elektron a $4A_2$ szintre. Maga a $2E$ szint is felhasad ugyan két szintre, amelyek távolsága mindössze 29 cm^{-1} , tehát csaknem azonos az energiájuk, ennek következtében a betöltöttségük is. Az R_1

átmenethez tartozó átmeneti valószínűség nagyobb, mint az R_2 -höz tartozó, így az emittált fény hullámhossza az R_1 átmenetnek megfelelően szobahőmérsékleten $\lambda = 694,3$ nm.

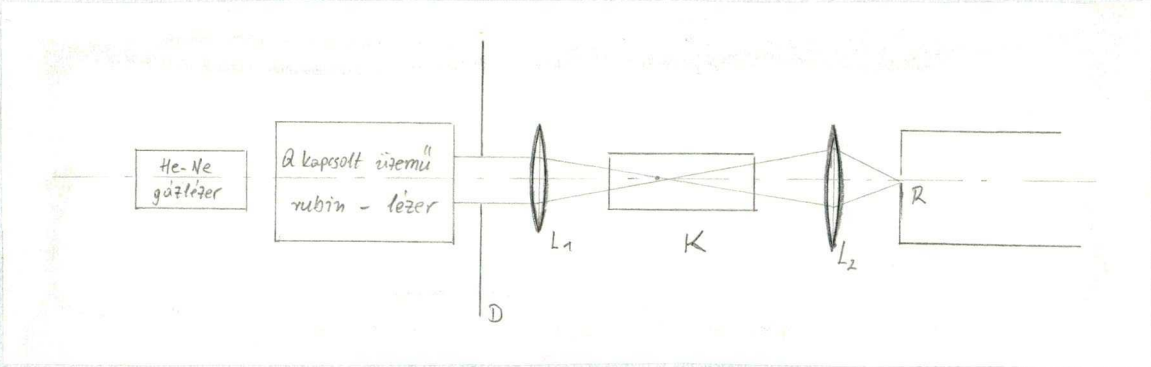
A hőmérséklet hatását a következő formula írja le [127]:

$$\lambda = 694,3 \pm 0,0068 / T - 20^\circ\text{C} / [\text{nm}] \quad , \quad / 4.1. /$$

ahol T a $^\circ\text{C}$ -ban mért hőmérséklet.

Méréseink szerint a lézer-impulzusok időtartama néhányszor 10 ns volt, az impulzusok teljes energiája pedig kb. 1 Joule.

4. 2. Az optikai elrendezés leírása



4.3. ábra

A kísérleteink során alkalmazott optikai elrendezést a 4.3. ábra szemlélteti. A Raman-aktív anyag a K küvettában van elhelyezve, a rubin-lézer fényét az L_1 gyűjtőlencse fókuszálja a küvetta belsejébe. A D diafragma segítségével a rubin-lézer fényéből egy kör keresztmetszetű nyalábot választunk ki. Az L_1 lencse fókusz távolsága $f_1=5$ cm .

Mivel a jelenség annál erősebben mutatkozik, minél hosszabb utat tesz meg a Raman-aktív anyagban a gerjesztő fény, igyekezni kell hosszú küvettát alkalmazni. Kísérleteinkben henger alakú küvettát alkalmaztunk, amelynek hosszúsága $l_k=20,5$ cm, átmérője pedig $d_k=2,5$ cm. / az ábrán K-val jelölve / A küvetta belépő- és kilépő ablaka is planparalel üvegtárcsa, amelyet egy-egy csavaros szorító fog a

küvetta palástját alkotó, véglapok nélküli üveghengerhez. A tömitést gumigyűrük biztosítják. Az ablakok cserélhetőségére azért van szükség, mert az óriás impulzusok esetenként kagylós törést okoznak az üvegekben, és az ilyen optikai elem többé már nem használható.

Méréseinknél az L_1 gyűjtőlencsétől 1 cm-re volt a K küvetta belépő ablaka.

Mivel a kényszerített szórás anti-Stokes komponensei közelítőleg egy olyan kup palástját követve divergálnak, amelynek tengelye a rendszer optikai tengelyével megegyezik, a K küvetta átmérőjét úgy kell megválasztani, hogy a megfigyelni kívánt anti-Stokes hullámok a küvettát a kilépő ablak keresztmetszetén hagyják el.

A kilépő anti-Stokes sugárzás tovább halad a küvetta kilépő ablakától 40-45 cm távolságban elhelyezett L_2 gyűjtőlencse felé, amelynek az a feladata, hogy a megfigyelni kívánt, kuposan divergáló nyalábot a spektrográf R részére képezze le. Az L_2 gyűjtőlencse távolsága a küvettától azért nem konstans, mert különböző Raman-aktív anyagok esetén más és más az a távolság, ahol a lencsét a tökéletes fókuszhelyre el kell helyezni.

A spektrumok rögzítésére szolgáló háromprizmás Steinheil-típusu spektrográf R belépő rése 240 cm távolságban helyezkedik el a kivetta kilépő ablakától. A spektrográf részének szélessége és magassága is változtatható, a kilépő ablakára pedig egy fotolemezt tartalmazó kazetta van felszerelve. A megvilágítás ideje a közönséges fényképezőgépeknél szokásos időskála szerint változtatható a belépő rés után elhelyezett zár segítségével. Kísérleteinknél a lézer várható felvillanása előtt kb. öt másodperccel nyitottuk ki a zárat és a villanás után azonnal zártuk. Ez a rövid idő a laboratóriumban meglevő szórt fényre nem adott észlelhető expozíciót.

A fotolemezt tartalmazó kazetta a lemez rövidebbik méretének irányában elmozgatható és bárhol rögzíthető, a spektrum a lemez hosszabbik méretének irányában jelenik meg.

Az egész optikai rendszer beállítására szolgál a rubin-lézer mögött elhelyezett He-Ne gázlézer. A rubin-lézer és a He-Ne gázlézer között egy zárható ablak van, amelynek nyitott állapotában a rendszer optikai tengelye kijelölhető. Az L_1 gyűjtőlencse, a K kivetta és az L_2 gyűjtőlencse pozícióinak ill. irányainak beállításával elérhető, hogy a He-Ne gázlézer fénye az R részre jusson. Ez még nem jelenti szükségszerűen azt is, hogy az anti-Stokes hullámok is a

résre kerülnek, ezt utólag az L_2 lencse beállításával lehet elérni.

A spektrográf fényereje 1:10, reciprok lineáris diszperziója a $\lambda=694,3$ nm hullámhosszu vörös fény közelében 45 nm/mm, a Cd $\lambda=467,816$ nm hullámhosszu vonalának közelében pedig 0,947 nm/mm.

A spektrumokat 9x12 cm méretű ORWO NP20 síkfilmeken rögzítettük. A rögzített spektrum a 12 cm-es hosszának megfelelően $\lambda=800$ nm-től $\lambda=470$ nm-ig terjedő tartomány. Az alkalmazott negatív-anyag a vörösben meglehetősen érzéketlen, így a Stokes-komponensekből általában csak kettő volt megfigyelhető. Egy db. 9x12 cm-es lemezre 13 spektrumot vettünk fel, amelyekből az első és az utolsó a hitelesítő Hg-Cd spektrálmű lámpa spektruma volt.

Az exponált filmeket a jó reprodukálhatóság érdekében azonnal az expozíció után hívtuk elő szigorúan azonos körülmények között. Az előhívó Univerzál hívó 1:7 arányú vizes oldata volt, 20°C hívási hőmérséklet és 5 perc hívási idő alkalmazásával. A hívást vizes öblítés követte, majd 10 perc fixálás és 20 perc mosás következett.

A kidolgozott síkfilmeket a kidolgozás után egy ABBE-B típusú komparátorral mértük ki. Ez a típus két db. fix

pozícióju mikroszkóppal van felszerelve, amelyek közül az egyik alá helyezük el két planparalel üveglemez közé szorítva a kimérendő spektrumot. A kimérendő felvétel egy kocsin mozog, amihez egy precíziós hosszúság-skála van rögzítve, amit a másik fix pozícióju mikroszkóppal olvasunk le. A pozíció pontos leolvasását egy a második mikroszkópban elhelyezett spirál-mikrométer biztosítja, amelynek legkisebb osztása 0,001 mm. A spektrumvonal pontos pozicionálását az 1. számú fix mikroszkóp látómezejében egy forgatható fonál-kettős segíti. Vékony és éles szélű vonalaknál a pozíciót általában $2\div 3 \mu\text{m}$ pontosságig sikerült reprodukálni.

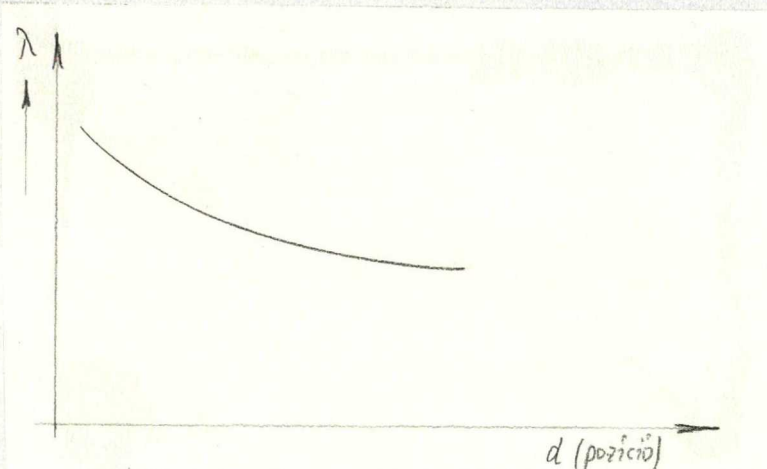
A komparátor segítségével összehasonlítottuk a különböző időben felvett hitelesítő spektrumokat és azt találtuk, hogy a hitelesítő vonalak relatív pozíciói bármikor mérve kb. $4\div 5 \mu\text{m}$ pontosságig ugyanazok, tehát jól használható diszperziós görbét lehet felvenni ezek segítségével, amire a következő pontban vissza fogunk térni.

Szórt fényvel megvilágítva a komparátor mikroszkópjai alatt elhelyezett tükröket, olyan kedvező világitást lehetett elérni, hogy a filmen látható legkisebb nyomok is biztosan felismerhetővé váltak. A megvilágítás körülményeire nagy gondot kellett fordítani, mert a helytelen megvi-

lágítás mellett olyan spektrumvonalak is elvesznek, amelyek egyébként szabad szemmel is könnyedén felismerhetők.

4. 3. A spektrumvonalak hullámhosszának meghatározása

Egy prizmás spektrográf diszperziós görbéjének alakját a 4.4. ábra szemlélteti.



4.4. ábra

Ha a diszperziós görbe valamennyi pontja ismeretes lenne, akkor a pozíció azonnal megadná a hozzá rendelt hullámhosszat is. A gyakorlat ezzel szemben az, hogy valamilyen hiteles fényforrás / spektrállámpa, vasív stb. / véges számú emittált vonalát tudjuk azonosítani, és ezek leollik ki a $\lambda(d)$ diszperziós görbe menetét. Ez a görbe olyan, mint az $y = 1/x$ függvény valamilyen transzformált függvénye

$$y = a + b / (x - c) \quad . \quad / 4.2. /$$

Ha a teljes látható tartományra próbálunk ilyen közelítő függvényt találni a valódi diszperziós görbéhez, akkor arra az eredményre jutunk, hogy a közelítés pontossága nem éri el azt a méretet, amely a spektroszkópiai méréseknél elvárható. Ha viszont szűkebb hullámhossz-tartományra szorítunk, akkor a diszperziós görbének ezen szakaszára a / 4.2. / formula kielégítő pontossággal írja le a valódi helyzetet. Ezen a felismerésen alapszik a Hartman-féle diszperziós formula, amelyet szűkebb spektrumtartomány esetén használhatunk. Szélesebb tartományra a formula úgy használható, hogy több résztartományra osztjuk fel a teljes tartományt, és az egyes résztartományokra külön-külön meghatározzuk a Hartman-formulában szereplő három állandót. Ilyen darabokból tehát a teljes diszperziós görbe összeilleszthető.

Ezt a lehetőséget figyelembevéve olyan eljárást alkalmaztunk, hogy egy R-10 típusú számítógépbe betápláltuk a diszperziós görbének olyan sok pontját, hogy bármely két pont között elegendő pontossággal lehessen használni a lineáris interpolációt. A szükséges nagyszámú hitelesítő pont meghatározása a következőképpen történt.

Valamennyi felvételen rögzítettük a lemez első és utolsó sorában egy Hg-Cd spektráallámpa vonalait. A felvétel vala-

mennyi sorában megtalálható a rubin-lézer fényének vonala is. A Hg-Cd lámpa expozíciója úgy lett megállapítva, hogy a higanyra-, ill. a kadmiumra jellemző legerősebb vonalak pozíciója pontosan mérhető legyen. Ezek a vonalak a következők voltak :

Cd	Hg
643,847 nm	579,066 nm
508,582 nm	576,960 nm
479,992 nm	546,072 nm
467,816 nm	491,604 nm
466,235 nm	

Az egyes felvételeken meghatároztuk a leírt vonalak pozícióit, majd kiszámoltuk ezek relatív pozícióit. Mivel ez utóbbiak 0,001 cm pontosságig ugyanazok voltak, egységes diszperziós görbét vettünk fel a hullámhosszak kiszámításához.

Egy lemezre rögzítettük a Hg-Cd lámpa spektrumvonalait széles expozíciós tartományban. Az erős expozícióval készült felvételeken további 16 vonal jelent meg. Először ezeket a vonalakat azonosítottuk. A teljes spektrum négy különböző szakaszára megállapítottuk a Hartman-formula állandóit.

A Hartman-formulával kiszámítottuk ezen vonalak hullámhosszát és atlaszból azonosítottuk ezeket. A kiszámított hullámhosszak $\pm 0,2$ nm környezetében találtunk Hg, ill. Cd vonalat. Ezzel tehát összesen 25 hitelesítő pontunk lett. A teljes spektrum három különböző résztartományára nem estek hitelesítő vonalak, így ezeken a szakaszokon a Hartman-formula segítségével kellett számolni, míg azon intervallumokon, ahol a hitelesítő vonalak elég sűrűn helyezkedtek el, kielégítő pontosságot adott a lineáris interpoláció is.

Mivel igen nagy számú spektrumvonal hullámhosszát kellett megállapítani, számítógépes programot írtunk erre a célra. A Hartman-formula számítógépes számolása lényegesen bonyolultabb programot igényel, mint a lineáris interpolációé, ezért az utóbbi mellett döntöttünk. A lineáris interpoláció csak akkor ad elfogadható eredményt, ha megfelelő sűrűségű a hitelesítő pontok elhelyezkedése a teljes vizsgált spektrumtartományon. Ahol ez a feltevés nem teljesült, ott a Hartman-formulával kiszámítottuk a diszperziós görbe menetét, és ilyen módon ezen "másodlagos" hitelesítő pontokkal elérhető volt, hogy a vizsgált spektrum-tartományban minden 2 nm hullámhossz-változásra jusson egy hitelesítő pont.

A számítógép ezen pontok segítségével végzett lineáris interpolációt.¹

Mivel a Hg-Cd lámpa a 643,847 nm hullámhossz felett sehol nem képes feketedést létrehozni a lemezen, a 694,3 nm és a 643,847 nm közötti intervallumon Ne spektrállámpával állapítottunk meg további öt hitelesítő pontot.

1. A "másodlagos" hitelesítő pontok kiszámítása kényelmesen elvégezhető egy programozható zsebszámológép használatával, mivel annak programozása nem igényel semmiféle programnyelv-ismeretet. Az így kapott adatokkal kiegészítve a mért hitelesítő pontokat, az elegendően nagy memóriájú R-10 számítógépbe vittük be a "teljes" diszperziós görbét.



4. 4. A minták kezelése

Minden egyes vizsgálandó elegyből 100 ml-nyi mennyiséget készítettünk, amelyeket jól záró üvegekben tároltunk és megőriztünk spontán-Raman felvételek készítéséhez.

A felhasznált benzol spektroszkópiailag tisztaságú volt, a ciklohexán pedig analitikailag legtisztább.

Mindkét anyag Reanal gyártmány volt.

Az egyes vizsgálandó anyagokat a lehető legrövidebb ideig tartottuk a küvettában, mivel a küvettánál használatos tömítés kissé oldódik ezekben az anyagokban.

Két különböző összetételű elegy használata között gondosan kiszáritottuk a küvettát.

5. Kísérleti eredmények

A József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizika Intézetében a korábbiakban megvizsgálták már több szerves folyadék kényszerített Raman-spektrumát. Ezek ismertetése Sipos [128] munkájában található meg. A korábbi vizsgálatok a ciklohexán spektrumára irányították a figyelmet, mivel annak szerkezete nem egyezett a várható tipikus kényszerített Raman-spektrumokkal, amelyek jellegzetes képviselője például a benzol.

A kísérlet célja az volt, hogy olyan kényszerített Raman-spektrumhoz jussunk el, amely nagy számú vonalat tartalmaz, és így alkalmas lehet az előzőekben leírt modell helyességének ellenőrzésére, ill. amennyiben olyan vonalakat is kapnánk, amelyek nem illenek bele a képbe, akkor a figyelem ráirányulna ezek keletkezése okainak tisztázására /pl. molekuláris kölcsönhatások/ .

A kísérletek megtervezésénél tekintettel kellett lenni arra, hogy a különböző hullámok csatolódásait befolyásolja a keverék összetétele, vagyis nem lehet előre tudni, hogy milyen összetételű keverék lesz a jelenség jellegzetes képviselője. Ezért olyan keverékeket használtunk, amelyek benzolt és ciklohexánt tartalmaznak, 100% benzoltól lefelé 90% benzol-10% ciklohexán, 80% benzol-20% ciklohexán, ... stb.

összetételekben egészen 100% ciklohexánig. Az így kapott mintákat rubin-lézerrel sugároztuk be nanoszekundumos gerjesztéssel, az ismétlődések vizsgálata céljából mintánként 11 alkalommal. A lézer működését meghatározó paramétereket azonos értéken tartottuk, tehát feltehetően azonosak voltak a gerjesztő impulzusok.

A kísérleti eredmények leírásánál az anti-Stokes oldalra szoritkozunk, mivel a gerjesztő rubin-lézer Stokes-oldalán az alkalmazott NP20 negatívanyag érzékenysége gyorsan csökken, és sokkal kevesebb vonal észlelhető, mint az anti-Stokes oldalon.

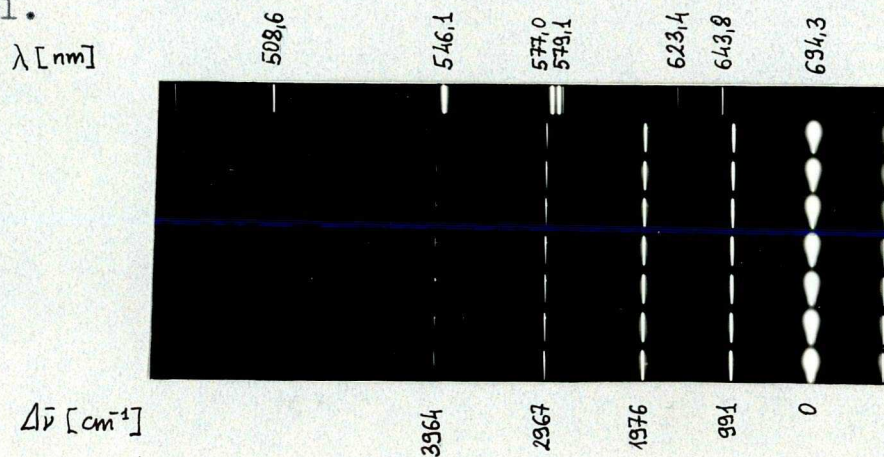
5. 1. A tiszta folyadékok kényszerített Raman-spektruma

5. 1. 1. A benzol

A benzol kényszerített Raman-szórásának spektruma pontosan olyan szerkezetűnek mutatkozott, mint amilyennek a legtöbb más anyagé, vagyis a gerjesztő lézer fényének vonalától jobbra és balra is olyan vonalak jelentek meg, amelyek hullámszáma megfelel a várakozásnak. Az egyes felvételeken kapott vonalak jól ismétlődnek, szórásuk nem nagyobb, mint $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, és átlagértékeik a következők :

$\Delta\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] =$	0,	991,	1981,	2966,	3952
arányok	0,	1,	2,	3,	4 .

Ezek a számok igen jó közelítéssel számtani sorozatot adnak, tehát a $\Delta\bar{\nu}=991 \text{ cm}^{-1}$ eltolódású vonal felharmonikusainak tekinthető a másik három vonal /a $\Delta\bar{\nu}=0$ a gerjesztő lézer fényének vonala/. A spontán Raman vizsgálatok szerint [129] a benzol spektrumában van egy $\Delta\bar{\nu}=992 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámettolódású vonal.



5. 1. 2. A ciklohexán

Ennek az anyagnak a kényszerített Raman-spektruma már nem ilyen szabályos szerkezetű. Az egyes felvételek spektrumvonalai itt is jól ismétlődnek, végül is a következő hullámszámeltolódású vonalakkból áll a teljes spektrum :

$$\Delta\bar{\nu} = 0, 799, 1247, 1344, 1501, 1600, \\ 2043, 2849, 3644, 4894, 5695 \text{ cm}^{-1}.$$

/ A nulla hullámszámeltolódású vonal a gerjesztő lézer fényének vonala. /

Ezeken kívül a 11 rögzített felvételből 3-4 alkalommal még a következő vonalakat is észleltük :

$$\Delta\bar{\nu} = 2300, 4350, 4096 \text{ cm}^{-1}.$$

Ez a számsorozat tehát nem állítható elő valamegyik tagjából úgy, hogy azt az első néhány pozitív egész számmal beszorozzuk.

Hogy a ciklohexán spektrumát értelmezni tudjuk, feltételezzük, hogy az már eleve több alaprezgés kombinálódásából adódik. Módszeres próbálgatásokkal a következő felismerésig juthatunk el :

$$\Delta\bar{\nu}_1 = 799, \quad \Delta\bar{\nu}_2 = 1344, \quad \Delta\bar{\nu}_3 = 2849 \text{ cm}^{-1}.$$

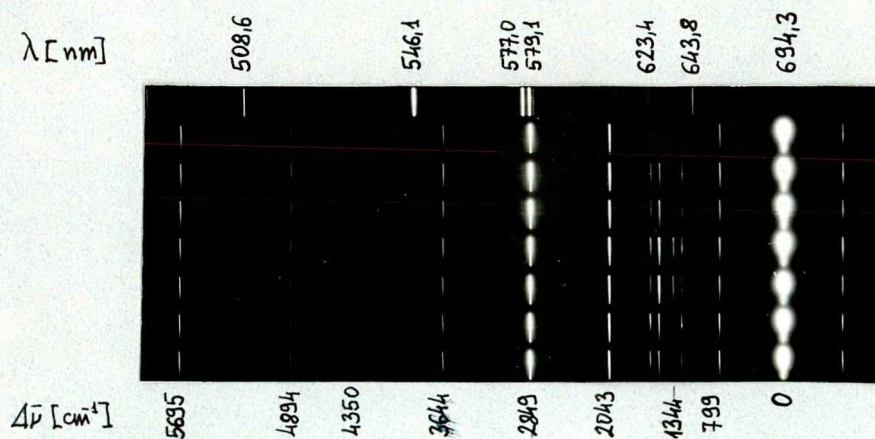
Ez a három vonal kiadja az összes többit a már ismert / 3.78 / formula alapján . / $\Delta\bar{\nu} = n_1\Delta\bar{\nu}_1 + n_2\Delta\bar{\nu}_2 + n_3\Delta\bar{\nu}_3$ /

A számolások eredményeit az 5.1. táblázat tartalmazza.

A táblázat utolsó két oszlopa igen közeli adatokat tartalmaz. A legnagyobb eltérés a $\Delta\bar{\nu}_3=4898 \text{ cm}^{-1}$ -nek mért hullámszámeltolódású vonalnál van, a hiba ott is csak 8 cm^{-1} , ami 0,2%-nál nagyobb pontosságot jelent.

Azt lehet tehát mondani, hogy az elmélet által adott hullámszám-kombinációk igen pontosan írják le a mért spektrumot a ciklohexánnál, és a ciklohexán spontán-Raman spektrumában lennie kell az itteni három alapfrekvenciának megfelelő Raman-hullámszámú vonalaknak is, és ezek nagyjából azonosan erősödnek a kényszerített Raman-szórás esetén. Az irodalmi adatok [129] a ciklohexán spontán Raman-spektrumában a következő vonalakról tesznek említést :

$$\Delta\bar{\nu}_1=800, \quad \Delta\bar{\nu}_2=1350, \quad \Delta\bar{\nu}_3=2887 \text{ cm}^{-1} .$$



5. 2. Kétkomponensű elegyek kényszerített Raman-spektruma

5. 2. 1. A benzol-ciklohexán elegy

A kísérletek során először a tiszta benzolt vizsgáltuk, majd a következő benzol-koncentrációjú elegyeket: 90%, 80%, ..., 20%, 10%. E mérések során nagy benzol-koncentráció esetén / 90% ÷ 70% / csupán a benzol vonalai jelentek meg ismétlődően. Egy-két alkalommal megjelent a ciklohexán $\Delta\bar{\nu}_2 = 1344 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámeltolódású vonala, és ennek a vonalnak egy benzol-vonallal való kombinációja is. $3\Delta\bar{\nu}_{2e} - 1344 \text{ cm}^{-1} = 1629 \text{ cm}^{-1}$, ahol $\Delta\bar{\nu}_{2e} = 991 \text{ cm}^{-1}$.

Ahogy növekedett a ciklohexán koncentrációja az oldatban, úgy jelent meg egyre több olyan vonal, amely nem található meg sem a benzol, sem pedig a ciklohexán spektrumában. A legtöbb vonalat a 20% benzolt és 80% ciklohexánt tartalmazó elegy adta. Most ezt írjuk le részletesebben.

Osszesen 53 vonalat észleltünk, amelyet 3 fő csoportba soroltunk.

Az 1. csoportba azok a vonalak tartoznak, / 25 db / amelyek valamennyi / vagy csaknem valamennyi / felvételen megtalálhatók. / 5.2. táblázat /

A 2. csoportba olyan vonalakat soroltunk be, amelyek ennél valamivel ritkábban észlelhetők, de több, mint 3-4 alkalommal.

A 3. csoport vonalai / összesen 18 db /, csupán 2-3 alkalommal észlelhetők. / 5.4. táblázat /

Végül a 4. csoport olyan "vonalakat" tartalmaz, amelyek csupán egy felvételen láthatók, és ott is csak elmosódott szélű nyomok alakjában. / 5.5. táblázat /

Amint a táblázatok is mutatják, az ismétlődően megjelenő intenzív vonalak mért és számolt hullámszámetolódásai igen jól megegyeznek.

Felmerült azonban a következő kérdés: Ilyen nagy számú vonal esetén nem adódnak-e pusztán véletlenül egyezések a mért és a számolt hullámszámetolódások között ?

Ennek eldöntése érdekében kiszámoltuk az anti-Stokes oldal összes lehetséges vonalát azzal a megszorítással, hogy a kombinációs indexek maximális értéke rendre 4; 2; 1; 2. Ez összesen 338 vonalat jelent. Ezeket növekvő abszolút érték szerint sorbaállítottuk, és az így kapott számsorozatot vetettük össze a mért értékek sorozatával. Az egyezés 6-8 vonalat leszámítva teljesen egyértelmű volt. / ld. a mellékelt számítógépes litát. / A kérdéses 6-8 esetben az egyezés olyan volt, hogy két számolt érték fogta szorosan közre a mért értéket, és el kellett dönteni, hogy melyik / esetleg mindkettő / lehet a helyes. Itt viszont az döntött valamelyik

vonal mellett, hogy a kombináció előállításához szükséges együtthatók abszolút értékei kisebbek, mint a másik vonalhoz tartozónál.

P1. a $\Delta\bar{\nu}=1476 \text{ cm}^{-1}$ -nél van mért vonal, a számolás ezen a környéken két lehetséges vonalat ad, amelyek a hozzájuk tartozó kombinációs együtthatókkal együtt a következők:

$$\begin{array}{rcccc} 1474 \text{ cm}^{-1} & 3 & 2 & 0 & 1 \\ 1480 \text{ cm}^{-1} & 4 & -2 & 1 & 2 \end{array} .$$

E kettő vonal közül nyilvánvaló, hogy az 1474 cm^{-1} -es hullámszámmeltolódású vonal intenzitása lesz várhatóan a nagyobb.

Az mondható el tehát a mérésről, hogy eredményei megegyeznek az elméleti modell alkalmazásával adódó várható értékekkel.

Amint azt már említettük, a legtöbb vonalat az a keverék szolgáltatta, amelynél 80% ciklohexán és 20% benzol volt összekeverve. / 53 észlelt vonal / A 70%-30% arányú keverék észlelt vonalainak száma mindössze 10, a 90%-10% arányú keveréknél pedig 18. Feltűnő tehát ennek a keveréknek / 80%-20% / a kiugróan sok vonala, ezért utólag beiktattunk még két keveréket, ahol a keverési arány 85%-15%, ill. 75%-25% volt. Az előbbi 14, az utóbbi pedig 19 vonalat adott.

Ennek figyelembevételével még inkább igaz az, hogy a 80%-20% összetételű elegy kiugróan sok vonalat ad, itt valamilyen oknál fogva jó esély van a különféle rezgések kombinálódására.

A tömény benzoltól a tömény ciklohexán felé haladva a benzol vonalai mellett először a ciklohexán $\Delta\bar{\nu}_2=1344 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámettolódású vonala jelenik meg a / 3, 0, -1, 0 / kombinációból adódó $\Delta\bar{\nu}=1627 \text{ cm}^{-1}$ vonallal együtt.

Ez azért érdekes, mert a tiszta ciklohexán spektrumában az 1344 cm^{-1} -es vonal nem is jelenik meg valamennyi felvételen. A következőnek megjelenő vonal a /-1, 2, -1, 2/ kombinációnak megfelelő 4948 cm^{-1} /mért/ eltolódású vonal volt, majd a /-1, 0, 0, 2/ kombinációhoz tartozó 4703 cm^{-1} hullámszámettolódású vonal következett.

A legtöbb kombinációs vonalat adó négy különböző összetételű elegy SRS-spektrumát mutatják a 115. oldal képei.

n_1	n_2	n_3	$\Delta\bar{\nu}$ /számolt/ [cm ⁻¹]	$\Delta\bar{\nu}$ /mért/ [cm ⁻¹]
1	0	0		799
0	1	0		1344
0	0	1		2849
-2	0	1	1251	1247
0	-1	1	1505	1501
2	0	0	1598	1600
-1	0	1	2050	2043
1	0	1	3648	3644
-1	0	2	4899	4894
0	0	2	5698	5695
1	-1	1	2304	2300
0	-1	2	4354	4350
-2	0	2	4100	4096

5.1. táblázat

A ciklohexán SRS-vonalai

n_{Be}	n_1	n_2	n_3	$\Delta\bar{\nu}$ /számolt/ [cm ⁻¹]	$\Delta\bar{\nu}$ /mért/ [cm ⁻¹]
1	-1	0	0	192	190
0	1	0	0	799	799
-2	0	0	1	867	862
1	0	0	0	991	991
-1	-1	0	1	1059	1055
2	-1	0	0	1183	1180
0	-2	0	1	1251	1247
0	0	1	0	1344	1344
3	-2	0	0	1375	1370
0	0	-1	1	1505	1501
0	2	0	0	1598	1600
-2	1	0	1	1666	1663
-1	0	0	1	1858	1855
2	0	0	0	1982	1976
0	-1	0	1	2050	2043
1	0	-1	1	2496	2489
-1	1	0	1	2657	2654
0	0	0	1	2849	2849
1	-1	0	1	3041	3034
0	1	0	1	3648	3644
-2	0	0	2	3716	3710
1	0	0	1	3840	3838
-1	0	0	2	4707	4703
0	-1	0	2	4899	4894
0	0	0	2	5698	5695

5.2. táblázat
Az első csoport vonalai

n_{Be}	n_1	n_2	n_3	$\Delta\bar{\nu}$ /számolt/ [cm ⁻¹]	$\Delta\bar{\nu}$ /mért/ [cm ⁻¹]
-1	2	0	0	607	603
2	1	-1	0	1437	1437
3	0	-1	0	1629	1627
3	2	0	-1	1722	1720
-3	-1	0	2	1926	1917
1	2	0	0	2589	2590
3	-2	1	0	2719	2717
3	0	0	0	2973	2967
0	0	-1	2	4354	4350
2	0	0	1	4831	4827

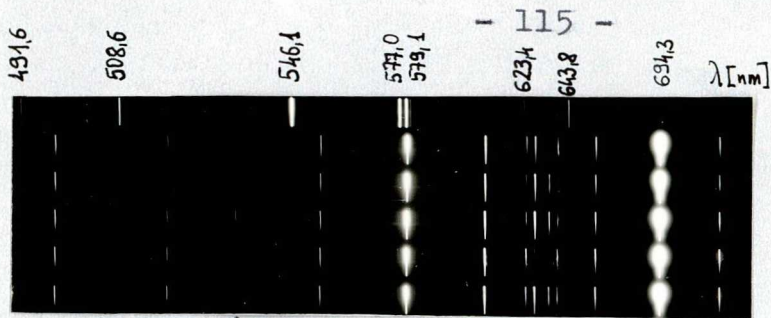
5.3. táblázat
A második csoport vonalai

n_{Be}	n_1	n_2	n_3	$\Delta\bar{\nu}$ /számolt/ [cm^{-1}]	$\Delta\bar{\nu}$ /mért/ [cm^{-1}]
-1	0	1	0	353	352
3	-1	1	-1	669	667
3	1	0	-1	923	924
4	0	0	-1	1115	1113
-1	1	-1	1	1313	1302
1	-1	1	0	1536	1531
-2	-1	-1	2	1573	1567
-3	2	0	1	1474	1476
0	1	-1	1	2304	2300
2	-2	1	0	1728	1726
1	1	0	0	1790	1786
-1	-1	1	1	2403	2397
2	1	0	0	2781	2772
-2	-1	0	2	2917	2909
0	2	1	0	2942	2933
0	2	-1	1	3103	3100
-1	-1	0	2	3908	3900
2	-1	0	1	4032	4029

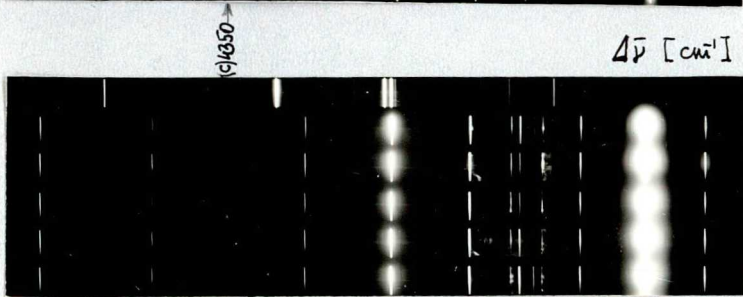
5.4. táblázat
A harmadik csoport vonalai

n_{Be}	n_1	n_2	n_3	$\Delta\bar{\nu}$ /számolt/ [cm^{-1}]	$\Delta\bar{\nu}$ /mért/ [cm^{-1}]
-4	-1	1	2	2279	2292
1	0	1	0	2335	2327
4	-2	0	0	2366	2359
-2	0	-1	2	2372	2391
3	1	-1	0	2428	2421
4	0	1	-1	2459	2459
2	-1	1	0	2527	2520

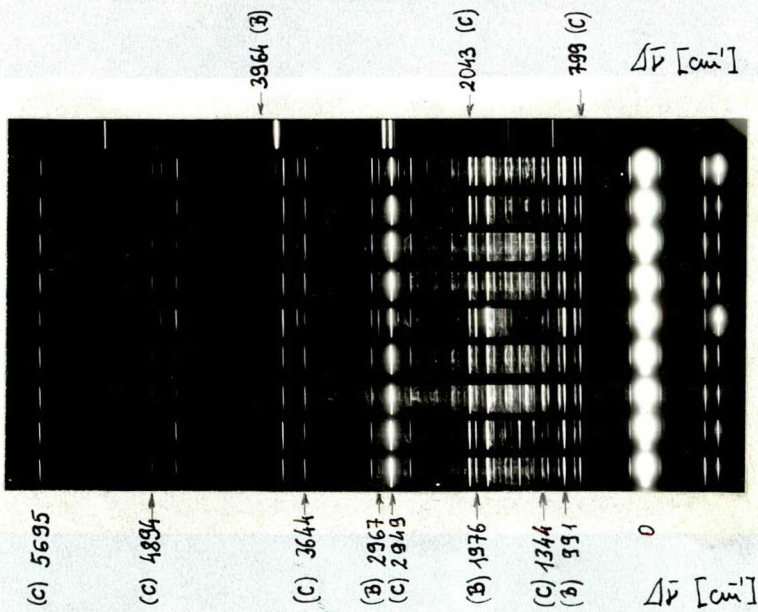
5.5. táblázat
A negyedik csoport vonalai



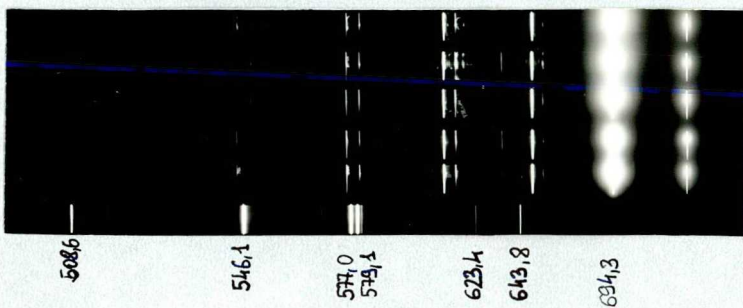
10% Benzol
90% Ciklohexán



15 % Benzol
85 % Ciklohexán



20% Benzol
80% Ciklohexán



25% Benzol
75% Ciklohexán

(B) ≈ benzol-voval
(C) ≈ ciklohexán-voval



6. Összefoglalás

Célunk volt egy kétkomponensű Raman-aktív modellen ellenőrizni az elméletből várható kombinációs vonalak keletkezését, mivel tudomásunk szerint erre irányuló munkáról szóló közlemény ezideig nem jelent meg. Választásunk a benzol-ciklohexán keverékre esett, mivel itt a / 80% ciklohexán-20% benzol arányu / keverék SRS spektrumában nagyszámu olyan vonal van, amely nem szerepel sem a benzol, sem pedig a ciklohexán spektrumában.

A munka első részét a ciklohexán SRS spektrumának értelmezése jelentette. Kiderült, hogy már ebben is megjelennek kombinációs vonalak, és pedig három független alapvonal kombinációi.

A modell szerint a lehetséges vonalak maximális száma az anti-Stokes oldalon 337, amennyiben a kombinációs együtthatók maximális értéke nem haladja meg benzolra a négyet, a ciklohexán $\Delta\bar{\nu}_1=779 \text{ cm}^{-1}$ és $\Delta\bar{\nu}_3=2849 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámeltolódásu vonalaira a kettőt, a ciklohexán $\Delta\bar{\nu}_2=1344 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámeltolódásu vonalára pedig az egyet. Ezeket a korlátokat az SRS-spektrum tanulmányozásából kaptuk, mivel ezeknél nagyobb kombinációs együtthatóju vonalakat a spektrumban nem találtunk.

A mellékletként csatolt számítógépes lista nagyság szerinti sorrendben tartalmazza az összes lehetséges vonalat, ezek kombinációs együtthatóit és a cm^{-1} -ben kifejezett hullámszámetolódását, továbbá az észlelt spektrumvonalak hullámszámetolódásait a csoport szá- mával együtt.

Látható, hogy az első, második és harmadik csoport valamennyi észlelt vonala jól egyezik valamilyen várha- tó vonallal, és az egyezés a negyedik csoportban is megfelelő. Az egyezést a modell érvényessége bizonyí- tásának tekintjük.

Felmerül természetesen két újabb kérdés :

1. miért éppen az észlelt vonalkombinációk jelennek meg a nagyszámu lehetségesből ?
2. miért a 80% ciklohexán-20% benzol arányu elegyben a legjobb a feltételek a kombinálódásra ? / egy ben- zolmolekulára kb. két ciklohexánmolekula jut . /

Ezekre a kérdésekre a válaszadás további kutatások feladata.

Irodalomjegyzék

1. E.J. Woodbury, W.K. Ng : Proc. IRE 11, 873 /1923/
2. G. Eckhardt, R.W. Hellwarth, F.J. McClung, S.E. Schwarz,
D. Wiener, E.J. Woodbury : Phys.Rev.Lett.
9, 455 /1962/
3. M. Geller, D.P. Bortfeld,
W.R. Sooy : Appl.Phys.Lett. 3, 36 /1963/
R.W. Minck, R.W. Terhune,
W.G. Rado : Appl. Phys.Lett. 3, 181 /1963/
4. G. Eckhardt, D.P. Bortfeld,
M. Geller : Appl.Phys.Lett. 3, 137 /1963/
5. G. Rivoire, R. Dupeyrat :
C.R.Acad.Sci/France/ 256,1947 /1963/
6. G. Bret, G. Mayer :
C.R.Acad.Sci/France/ 258,3265 /1964/
7. R.V. Wick, T.A. Wiggins, D.H. Rank :
Appl.Opt. 5, 473 /1966/
8. G. Rivoire: C.R.Acad.Sci/France/ 261,5393 /1965/
9. M. Maier, W. Kaiser, J.A. Giordmaine :
Phys.Rev.Lett. 17,1257 /1966/
10. G. Rivoire, J.L. Beaudoin :
Onde Electr. 48, /1968/

11. S. Dumartin, B. Oksengorn, B. Vodar :
Onde Electr. 48, 200 /1968/
12. W.G. Rado : 20th Symposion on molecular structure
and spectroscopy, Columbia /1966/
13. J.A. Duardo, F.M. Johnson :
20th Symposion on molecular structure
and spectroscopy, Columbia /1966/
14. P. Kircheva, P. Simova :
C.R.Acad. Bulg. Sci. 22, 371/1969/
15. A.Z. Grasyuk, V.V. Rogulskii, F.S. Faizulov :
Zh. Eksper. Teor. Fiz 9, 10 /1969/
16. G. Bret, H.P. Weber :
IEEE Journ. QE-4, 807 /1968/
17. A. Planner : Acta Phys. Polon. 34, 563 /1968/
18. Ya.S. Bobovich, A.V. Bortkevich :
Opt. I. Spectr. 28, 112 /1970/
19. N.D. Shedova, A.P. Garavin, V.V. Sivolobov,
L.M. Sveralov :
Zh.Priklad.Spectr. 11, 1022 /1969/
20. V.A. Chirkov, V.S. Gozelik, G.V. Peregudov,
M.M. Suchinskii :
Zh. Eksper. Teor. Fiz. 10, 416 /1970/

21. A. Planner :Acta Phys. Polon. 36, 487 /1970/
22. A.I. Sokolovskaya, A.D. Kudryavtseva, G.L. Brekh-
kovskii, M.M. Suchinskii :
Zh. Eksper. Teor. Fiz. 57, 1160 /1970/
23. M.J. Colles :
Opt. Commun. 1, 169 /1970/
24. Ya.S. Bobovich, A.V. Bortkevich :
Opt. I. Spectr. 26, 389 /1969/
25. P.A. Avizonis, R.M. Heimlich :
J. Appl. Phys. 40, 3650 /1969/
26. A. Kestenbaum, F.W. Dabby : Meeting of the Opt.
Soc. of America in Ottawa /1971/
27. H. Mennicke :
Phys. Lett. A 36, 127 /1971/
28. F. Ausenegg :
Phys. Lett. A 34, 260 /1971/
29. I.I. Kondilenko, P.A. Korotkov, V.I. Malyi, N.G.
Golubeva : Opt. I. Spectr. 34, 475 /1973/
30. V.S. Dneprovskii, K.V. Karmenyan, I.I. Nurminskii:
Izv. Akad. Arm. SSR Fiz. 5, 348 /1972/
31. A.N. Arbatskaya, K.A. Prokhorov, M.M. Suchinskii:
Zh. Eksper. Teor. Fiz. 62, 872 /1972/
32. V.V. Korobkin et al :
Phys. Lett. A 47, 381 /1973/



33. D. Weiner, S.E. Schwarz, F.J. McClung :
J.Appl.Phys. 36, 2395 /1965/
34. P. Lallemand: Appl.Phys.Lett. 8, 276 /1966/
35. N. Bloembergen, P. Lallemand :
Phys.Rev.Lett. 16, 81 /1966/
36. K. Shimoda : Japan.J.Appl.Phys. 5, 86 /1966/
37. G. Bret : C.R.Acad.Sci /France/ 260,6323/1965/
38. G. Rivoire : C.R.Acad.Sci /France/ 260,5743/1965/
39. E. Gardmire : Physics of Quantum Electronics
Mc. Grow-Hill Book Comp. /1966/
40. F.J. McClung, W.G. Wagner, D. Weiner :
Physics of Quantum Electronics
Mc. Grow-Hill Book Comp. /1966/
41. V.N. Lugovoi: Opt.I.Spectr. 21, 432 /1966/
42. B. Oksengorn :Chem.Phys.Lett. 1,,591 /1968/
43. R. Wallace : J.Chem.Phys. 47, 3126 /1967/
44. Y.R. Shen , Y.R. Shakam :
Phys.Rev. 163, 224 /1967/
45. W.D. Johnston, J.P. Kaminov :
IEEE Journ. QE-5, 203 /1969/
46. R.J. Colins, A. Hordvik :
IEEE Journ. QE-5, 381 /1968/
47. S.A. Akhmanov, K.N. Drabovich, A.P. Sukhorakov,
A.S. Chirkin: Zh.Eksper.Teor.Fiz. 59, 485 /1970/

48. Yu.E. Dyakov: Opt.I.Spectr. 28, 189 /1970%
49. Yu.E. Dyakov: Zh.Eksper.Teor.Fiz. 11, 362 /1970/
50. S.K. Potapov, M.A. Kowner :
Opt.I.Spectr. 27, 939 /1970/
51. A. Hordvik, R.J. Collins :
IEEE Journ. QE-6, 254 /1970/
52. K. Shimoda : Zh.Phys. 234, 293 /1970/
53. R. Gase, M. Schubert, H.G. Walther, B. Wilhelmi :
Ann.Phys. 12, 144 /1970/
54. D.H. Rank, T.A. Wiggins :
Mat.Res.Bull. 4, 455 /1969/
55. N.I. Koroteev: Opt.I.Spectr. 29, 534 /1971/
56. M.K. Strivastova : 1970. Meeting of the Opt. Soc.
of America
57. R.V. Johnson, J.H. Marburger : 1971. Meeting of the
Opt. Soc. of America
58. H. Stendel : Exp.Techn.Phys. 20, 409 /1972/
59. D.A. Long, L. Stanton :
Mol.Phys. 24, 57 /1972/
60. T.M. Makviladze, L.A. Shelepin :
Phys.Rev.Lett. A 39, 409 /1972/
61. R.L. Carman, M.E. Mack :
Phys.Rev. A 5, 341 /1972/
62. J. Hermann : Phys.Lett. A 43, 133 /1972/



63. S.A. Sorokin: Kvantovaya Electr. 8, 98 /1972/
64. S.A. Akhmanov, K.N. Drabovich, A.P. Sukhorukov,
A.K. Schlednova:
Zh.Eksper.Teor.Fiz. 525 /1972/
65. A.D. Kudryavtseva, A.I. Sokolovskaya, M.M. Sushin-
skii : Kvantovaya Electr. 7, 73 /1972/
66. D.N. Klyshka : Zh.Eksper.Teor.Fiz.64, 1160 /1974/
67.. V.I. Emelyanov:Fiz.Tverd.Telo 15, 2509 /1974/
68. S.A. Akhmanov, Yu.E. Dyakov, L.I. Pavlov :
Zh.Eksper.Teor.Fiz.66, 520 /1974/
69. G.A. Pasmanik, M.S. Sandler :
Kvantovaya Electr. 3, 136 /1974/
70. D. Welsh : Phys.Lett. A 47, 487 /1974/
71. J. Hermann, J. Wienecke :
Ann.Phys. 31, 247 /1974/
72. B. Hudson : J.Chem.Phys. 61, 5461 /1964/
73. Sidorov, Bogatchev :
Opt.I.Spectr. 39, 48 /1975/
74. R. Schatzberger, S. Speiser, S. Kimel :
Chem.Phys.Lett. 52, 20 /1977/
75. A. Lauberau, W. Zinth, W. Kaiser :
Opt.Comm. 26, 457 /1978/
76. A.D. Kudryavtseva, A.I. Sokolovskaya :
Opt.Comm. 26, 446 /1978/

77. V.T. Platonenko, R.V. Khokhlov :
Opt.I.Spectr. 18, 369 /1965/
78. K. Grob : Z.Phys. 184, 395 /1965/
79. R.Y. Chiao, B. P. Stoicheff :
Phys.Lett. 7, 186 /1963/
80. A.D. Buckingham: J.Chem.Phys. 43, 25 /1965/
81. P.A. Apanasevich, D.N. Ordabaev :
Zh.Priklad.Spectr. 4, 134 /1966/
82. V.N. Lugovoi : Opt.I.Spectr. 11, 293 /1966/
83. K. Grob : Z.Phys. 207, 235 /1967/
84. H.S. Friedhoff:J.Chem.Phys. 47, 2554 /1967/
85. M.R. Phylpott: J.Chem.Phys. 49, 3558 /1968/
86. R.L. Carmann: Phys.Rev. A 2, 60 /1970/
87. R.E. Morseyan, Z.H. Ninoyan :
Izv.Akad.Arm.SSR Fiz 52, 118 /1971/
88. P.V. Elyutin : Opt.I.Spectr. 30, 246 /1971/
89. Megvedjev : Phys.Rev.Lett. 32, 450 /1974/
90. D. Biskamp: Phys.Rev.Lett. 34, 312 /1975/
91. E. Neef : Ann.Phys. 32, 191 /1975/
92. J.M. Friedman, R.M. Hochstrasser :
J.Am.Chem.Soc. 98, 4034 /1976/
93. D.H. Rank : J.Opt.Soc.Am. 60, 443 /1970/
94. C.S. Wang : Phys.Rev. 182, 482 /1969/

95. N. Bloembergen, Y.R. Shen :
Phys.Rev. 137, 1787 /1965/
96. W. Kaiser : 2nd international conference on
Raman-spectroscopy, Oxford /1970/
97. J.A. Giordmaine : 1972. meeting of the Opt. Soc.
of America
98. M. Nakata, Y. Miyaka :
J.Polimer.Sci. A-2 18, 513 /1970/
99. V.N. Lugovoi: Opt.I.Spectr. 27, 829 /1971/
100. N.N. Belyaeva, M.A. Novikov :
Opt.I.Spectr. 30, 135 /1971/
101. F.A. Korolev, V.I. Odintsev, E.Yu. Sokolova:
Zh.Eksp.Teor.Fiz. 13, 112 /1971/
102. T.I. Kuznetsova :
Zh.Eksp.Teor.Fiz. 10, 135 /1969/
- 103 S. Kimel, A. Ron, S. Speiser :
Chem.Phys.Lett. 28, 109 /1974/
104. N.V. Kravtsov, N.I. Nanmkin :
Zh.Eksp.Teor.Fiz. 19, 442 /1974/
105. A.A. Betin, G.A. Pasmanik :
Kvantovaya Electr. 4, 60 /1974/
106. H. Mennicke et al :
Phys. of 2 Lett. 57A, 477 /1976/
107. A. Smekal: Naturwissenschaften 11, 873 /1923/

108. C.V. Raman, K.S. Krishnan :
Nature 121 873 /1923/
109. G. Placzek : Handbuch der Radiologie, Akademische
Verlagsgesellschaft Leipzig /1934/
110. R.W. Terhune: Bull.Am.Phys.Soc.. II; 359 /1963/
111. J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducing,
P.S. Pershan : Phys.Rev. 127, 1919 /1962/
112. N. Bloembergen Am.J.Phys. 35, 989 /1967/
113. D.A. Long: Raman Spectroscopy, Mc Grow-Hill /1976/
114. A. Lauberau, W. Kaiser :
Rev.Mod.Phys. 50, 607 /1978/
115. J. Ducing, F. de Martini :
Phys.Rev.Lett. 17, 117 /1966/
116. A. Lauberau, D. von der Linde, W. Kaiser :
Phys.Rev.Lett. 12, 290 /1964/
117. S.A. Akhmanov: Mat.Res.Bull. 4, 455 /1969/
118. S.A. Akhmanov: Sov.Phys-JETP 32, 266 /1971/
119. S.A. Akhmanov: Sov.Phys-JETP 35, 279 /1972/
120. S;A; Akhmanov: Sov.Phys-JETP 39, 249 /1974/
121. R. Glauber : Phys.Rev. 130, 2529 /1963/
Phys.Rev. 131, 2766 /1963/
122. M.D. Levenson, N. Bloembergen:
Phys.Rev. B 10, 4447 /1974/
123. R.W. Terhune : Proc.IEEE 54, 1257 /1966/
124. R.Y. Chiao, B.P. Stoicheff :
Phys.Rev.Lett. 12, 290 /1964/

125. I.U. Kondilenko :
Opt.I.Spectr. 54, 1357 /1966/
126. S. Saikan : Opt.Comm. 6, 77 /1972/
127. B.A. Lengyel : Lasers, 112, Willey /1971/
128. Sipos László : Diplomamunka JATE Kisérleti Fizika
Intézete /1979/
129. K.W.F. Köhlrausch : Der Smekal-Raman-Effekt
Springer Verlag Berlin /1931/

Hibaigazító

A 20-ik oldalon kimaradt az alábbi szöveg :

" Sorokin 1972-ben kimutatta, hogy a kényszerített Raman-szórást befolyásolhatja a kényszerített Rayleigh-szórásból származó visszacsatolás [63]. Ez végül is az SRS folyamat teljes instabilitásához vezethet. A szerző megvizsgálta az instabilitás előfordulásának feltételeit.

Akhmanov 1972-ben a rövid gerjesztési idejű SRS-ben lezajló amplitudó- és fázismoduláció elméletét ismertette [64]. Tekintetbe vette az aktiv anyag diszperzióját, /normális, vagy anomális/. Azt találta, hogy új jelenségek lépnek fel, ha a molekuláris relaxációk hatása formailag diszperziós lesz. Az SRS eseteket az időviszonyok és a diszperzió jellege szerint osztályozza, és megvizsgálja az egyes osztályokon belül várható eredményeket. "

HULLAMSZAAM	CSOPORT	HULLAAMSZAAM	KOMBINAACIOOS	EGYUETTHATOOK			
MEERT EERT.		SZAAMOLT EERT.	BE	CI1	CI2	CI3	
CM(=1)		CM(=1)					

*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	31	*	3	-2	-1	0
*	*	68	*	-2	-1	0	1
*	*	93	*	0	2	1	-1
*	*	124	*	3	0	0	-1
*	*	130	*	-3	2	-1	1
*	*	136	*	-4	-2	0	2
*	*	161	*	-2	1	1	0
190	1	192	*	1	-1	0	0
*	*	217	*	3	2	1	-2
*	*	229	*	-4	0	1	1
*	*	254	*	0	2	-1	0
*	*	260	*	-1	-2	0	1
*	*	285	*	1	1	1	-1
*	*	316	*	4	-1	0	-1
*	*	322	*	-2	1	-1	1
352	3	353	*	-1	0	1	0
*	*	378	*	3	2	-1	-1
*	*	384	*	2	-2	0	0
*	*	390	*	-4	0	-1	2
*	*	409	*	4	1	1	-2
*	*	421	*	-3	-1	1	1
*	*	446	*	1	1	-1	0
*	*	477	*	2	0	1	-1
*	*	483	*	-4	2	0	1
*	*	514	*	-1	0	-1	1
*	*	545	*	0	-1	1	0
*	*	570	*	4	1	-1	1
*	*	582	*	-3	-1	-1	2
603	2	607	*	-1	2	0	0
*	*	613	*	-2	-2	1	1
*	*	638	*	2	0	-1	0
667	3	669	*	3	-1	1	-1
*	*	675	*	-3	1	0	1
*	*	706	*	0	-1	-1	1
*	*	731	*	2	2	0	-1
*	*	737	*	1	-2	1	0
*	*	774	*	-2	-2	-1	2
799	1	799	*	0	1	0	0
*	*	830	*	3	-1	-1	0
*	*	861	*	4	-2	1	-1
862	1	867	*	-2	0	0	1
*	*	898	*	1	-2	1	1
924	3	923	*	3	1	0	-1
*	*	935	*	-4	-1	0	2
*	*	960	*	-2	2	1	0
991	1	991	*	1	0	0	0
*	*	1022	*	4	-2	-1	0
*	*	1028	*	-4	1	1	1
1055	1	1059	*	-1	-1	0	1
*	*	1084	*	1	2	1	-1
1113	3	1115	*	4	0	0	1
*	*	1121	*	-2	2	-1	1
*	*	1127	*	-3	-2	0	2
*	*	1152	*	-1	1	1	0
1180	1	1183	*	2	-1	0	0
*	*	1189	*	-4	1	-1	2
*	*	1208	*	4	2	1	-2
*	*	1220	*	-3	0	1	1
*	*	1245	*	1	2	-1	0
1247	1	1251	*	0	-2	0	1
*	*	1276	*	2	1	1	-1

*	1344	*	1	*	1344	*	0	0	1	0	*
*		*		*	1369	*	4	2	=1	=1	*
*	1370	*	1	*	1375	*	3	=2	0	0	*
*		*		*	1381	*	=3	0	=1	2	*
*		*		*	1412	*	=2	=1	=1	1	*
*	1437	*	2	*	1437	*	2	1	=1	0	*
*		*		*	1468	*	3	0	1	=1	*
*	1476	*	3	*	1474	*	=3	2	0	1	*
*		*		*	1480	*	=4	2	1	2	*
*	1501	*	1	*	1505	*	0	0	=1	1	*
*	1531	*	3	*	1536	*	1	=1	1	0	*
*	1567	*	3	*	1573	*	=2	=1	=1	2	*
*	1600	*	1	*	1598	*	0	2	0	0	*
*		*		*	1604	*	=1	=2	1	1	*
*	1627	*	2	*	1629	*	3	0	=1	0	*
*		*		*	1660	*	4	=1	1	=1	*
*	1663	*	1	*	1666	*	=2	1	0	1	*
*		*		*	1697	*	1	=1	=1	1	*
*	1720	*	2	*	1722	*	3	2	0	=1	*
*	1726	*	3	*	1728	*	2	=2	1	0	*
*		*		*	1734	*	=4	0	0	2	*
*		*		*	1765	*	=1	=2	=1	2	*
*	1786	*	3	*	1790	*	1	1	0	0	*
*		*		*	1821	*	4	=1	=1	0	*
*		*		*	1827	*	=4	2	1	1	*
*	1855	*	1	*	1858	*	=1	0	0	1	*
*		*		*	1889	*	2	=2	=1	1	*
*		*		*	1914	*	4	1	0	=1	*
*	1917	*	2	*	1926	*	=3	=1	0	2	*
*		*		*	1951	*	=1	2	1	0	*
*	1976	*	1	*	1982	*	2	0	0	0	*
*		*		*	1988	*	=4	2	=1	2	*
*		*		*	2019	*	=3	1	1	1	*
*	2043	*	1	*	2050	*	0	=1	0	1	*
*		*		*	2075	*	2	2	1	=1	*
*		*		*	2112	*	=1	2	=1	1	*
*		*		*	2118	*	=2	=2	0	2	*
*		*		*	2143	*	0	1	1	0	*
*		*		*	2174	*	3	=1	0	0	*
*		*		*	2180	*	=3	1	=1	2	*
*		*		*	2211	*	=2	0	1	1	*
*		*		*	2236	*	2	2	=1	0	*
*		*		*	2242	*	1	=2	0	1	*
*		*		*	2267	*	3	1	1	=1	*
*	2292	*	4	*	2279	*	=4	=1	1	2	*
*	2300	*	3	*	2304	*	0	1	=1	1	*
*	2327	*	4	*	2335	*	1	0	1	0	*
*	2359	*	4	*	2366	*	4	=2	0	0	*
*	2391	*	4	*	2372	*	=2	0	=1	2	*
*	2397	*	3	*	2403	*	=1	=1	1	1	*
*	2421	*	4	*	2428	*	3	1	=1	0	*
*	2459	*	4	*	2459	*	4	0	1	=1	*
*		*		*	2465	*	=2	2	0	1	*
*		*		*	2471	*	=3	=2	1	2	*
*	2489	*	1	*	2496	*	1	0	=1	1	*
*	2520	*	4	*	2527	*	2	=1	1	0	*
*		*		*	2533	*	=4	1	0	2	*
*		*		*	2564	*	=1	=1	=1	2	*
*	2590	*	2	*	2589	*	1	2	0	0	*
*		*		*	2595	*	0	=2	1	1	*
*		*		*	2620	*	4	0	=1	0	*
*	2654	*	1	*	2657	*	=1	1	0	1	*
*		*		*	2688	*	2	=1	=1	1	*
*		*		*	2713	*	4	2	0	=1	*
*	2717	*	2	*	2719	*	3	=2	1	0	*
*		*		*	2725	*	=3	0	0	2	*
*		*		*	2756	*	0	=2	=1	2	*
*	2772	*	3	*	2781	*	1	1	0	0	*

*	2849	*	1	*	2849	*	0	0	0	1	*
*		*		*	2880	*	3	=2	=1	=1	*
*	2909	*	3	*	2917	*	=2	=1	0	1	*
*	2933	*	3	*	2942	*	0	2	1	0	*
*	2967	*	2	*	2973	*	3	0	0	0	*
*		*		*	2979	*	=3	2	=1	1	*
*		*		*	3010	*	=2	1	1	1	*
*	3034	*	1	*	3041	*	1	=1	0	1	*
*		*		*	3066	*	3	2	1	1	*
*		*		*	3078	*	=4	0	1	1	*
*	3100	*	3	*	3103	*	0	=2	=1	1	*
*		*		*	3109	*	=1	=2	0	0	*
*		*		*	3134	*	1	1	1	1	*
*		*		*	3165	*	4	=1	0	0	*
*		*		*	3171	*	=2	1	=1	2	*
*		*		*	3202	*	=1	0	1	1	*
*		*		*	3227	*	3	=2	=1	0	*
*		*		*	3233	*	2	2	0	1	*
*		*		*	3258	*	4	1	1	=1	*
*		*		*	3270	*	=3	=1	1	1	*
*		*		*	3295	*	1	1	=1	1	*
*		*		*	3326	*	2	0	1	0	*
*		*		*	3332	*	=4	2	0	2	*
*		*		*	3363	*	=1	0	=1	2	*
*		*		*	3394	*	0	=1	1	1	*
*		*		*	3419	*	4	1	=1	0	*
*		*		*	3456	*	=1	=2	0	1	*
*		*		*	3462	*	=2	=2	1	2	*
*		*		*	3487	*	2	0	=1	1	*
*		*		*	3518	*	3	=1	1	0	*
*		*		*	3524	*	=3	1	0	2	*
*		*		*	3555	*	0	=1	=1	2	*
*		*		*	3580	*	2	=2	0	0	*
*		*		*	3586	*	1	=2	1	1	*
*	3644	*	1	*	3648	*	0	1	0	1	*
*		*		*	3679	*	3	=1	=1	1	*
*		*		*	3710	*	4	=2	1	0	*
*	3710	*	1	*	3716	*	=2	0	0	2	*
*		*		*	3747	*	1	=2	=1	0	*
*		*		*	3772	*	3	1	0	0	*
*		*		*	3809	*	=2	=2	1	1	*
*	3838	*	1	*	3840	*	1	0	0	1	*
*		*		*	3871	*	4	=2	=1	1	*
*		*		*	3877	*	=4	1	1	2	*
*	3900	*	3	*	3908	*	=1	=1	0	2	*
*		*		*	3933	*	1	2	1	0	*
*		*		*	3964	*	4	0	0	0	*
*		*		*	3970	*	=2	=2	=1	2	*
*		*		*	4001	*	=1	1	1	1	*
*	4029	*	3	*	4032	*	2	=1	0	1	*
*		*		*	4057	*	4	2	1	=1	*
*		*		*	4069	*	=3	0	1	1	*
*		*		*	4094	*	1	=2	=1	1	*
*		*		*	4100	*	0	=2	0	2	*
*		*		*	4125	*	2	1	1	0	*
*		*		*	4162	*	=1	1	=1	2	*
*		*		*	4193	*	0	0	1	1	*
*		*		*	4218	*	4	=2	=1	0	*
*		*		*	4224	*	3	=2	0	1	*
*		*		*	4261	*	=2	=1	1	2	*
*		*		*	4286	*	2	1	=1	1	*
*		*		*	4317	*	3	0	1	0	*
*		*		*	4323	*	=3	=2	0	2	*
*	4350	*	2	*	4354	*	0	0	=1	2	*
*		*		*	4385	*	1	=1	1	1	*
*		*		*	4447	*	0	=2	0	1	*
*		*		*	4453	*	=1	=2	1	1	*
*		*		*	4478	*	3	0	=1	1	*

