ADALÉKOK A TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK KÉNYSZERÍTETT RAMAN-SZÓRÁSÁNAK ELMÉLETÉHEZ

PINTÉR FERENC—SERES FERENC—VIZE LÁSZLÓ—
GÁTI LÁSZLÓ

Jelen dolgozatban célul tűztük ki, hogy N. Bloembergen és Y. R. Shen [1] kényszerített Raman-szórásra vonatkozó eredményeit, amelyek egykomponensű rendszerekre vonatkoznak, általánosítsuk kétkomponensű folyadék elegyekre.

Az általunk vizsgált probléma a következő. A kényszerített Raman-szórást vizsgálva benzol és ciklohexán keverékében megfigyelhetjük, hogy változtatva a komponensek koncentráció viszonyát, 80%-os ciklohexán és 20%-os benzol „kritikus" koncentráció viszonynál a spektrumvonalak száma ugrásszerűen megnő [2]. Az ettől eltérő koncentráció viszonyoknál csak az egyes molekulákra jellemző alapharmonikusok, illetve felharmonikusaik jelennek meg. A vonalakat azonosítva adódott, hogy nem mindegyik megengedett kombinációs vonal jelent meg, tehát nem mindegyik $\bar{\nu}=\bar{\nu}_L+m_1\bar{\nu}_1+m_2\bar{\nu}_2+m_3\bar{\nu}_3+m_4\bar{\nu}_4$ hullámszámú vonal jelentkezett a spektrumban, itt $\bar{\nu}_L$ a lézer, $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \bar{\nu}_3, \bar{\nu}_4$ a molekulákra jellemző vibrációs vonalak hullámszáma és $m_1, m_2, m_3, m_4=0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Elgondolásunk szerint ennek oka az egyes vonalakra vonatkozó erősítési, illetve veszteségi tényezők különbözőségében rejlik.

A kérdés tárgyalása során az elméletben számos egyszerűsítő feltevést teszünk. Ilyen például az egymódusú lézersugárzás, a lézersugárzás homogenitása a keresztmetszetben, a lézersugárzás síkhullám jellege és a lézer teljesítmény időbeli állandóságának feltételezése. Ezeken kívül nincsenek figyelembe véve a tranziens effektusok, az önfókuszálás, az egyéb nem lineáris jelenségek és végül a molekulák rotációs mozgásából származó különböző effektusok.

A kétkomponensű folyadék elegyek tárgyalására a klasszikus csatolt hullámegyenleteket használjuk fel, amelyeket a nemlineáris optikába J. A. Armstrong és társai vezettek be [3]. [1] alapján, ha feltételezzük, hogy a közegben csak a Q_v vibrációs hullám, az $\vec{E}_L$ lézerhullám és a komponenseknek csak az elsőrendű $\vec{E}_{S_j}$ Stokes és $\vec{E}_{AS_j}$ anti-Stokes hulláma van jelen, a csatolt hullámegyenlet-rendszer:

$$\ddot{\vec{Q}}_{v_j}+\beta_j\nabla^2\vec{Q}_{v_j}+\omega_{v_j}^2\vec{Q}_{v_j}+2\Gamma_j\dot{\vec{Q}}_{v_j} = N_j\left(\frac{\partial\alpha_j}{\partial Q_{v_j}}\right)_{0j}\vec{E}^2, \tag{1}$$

$$\nabla^2\vec{E}_L-\frac{n_L^2}{c^2}\ddot{\vec{E}}_L = \frac{4\pi}{c^2}\ddot{\vec{P}}_L^{NL}, \tag{2}$$

$$\nabla^2\vec{E}_{S_j}-\frac{n_s^2}{c^2}\ddot{\vec{E}}_{S_j} = \frac{4\pi}{c^2}\ddot{\vec{P}}_{Sj}^{NL}, \tag{3}$$

$$\nabla^2 \vec{E}_{AS_j} - \frac{n_{AS}^2}{c^2} \ddot{\vec{E}}_{AS_j} = \frac{4\pi}{c^2} \ddot{\vec{P}}^{NL}_{AS_j}, \tag{4}$$

ahol

$$\vec{E} = \frac{1}{2}(\vec{E}_L + \vec{E}_{S_1} + \vec{E}_{AS_1} + \vec{E}_{S_2} + \vec{E}_{AS_2} + \ldots + \text{komplex konjugált}) \tag{5}$$

és

$$\vec{P}^{NL}_{l_j} = \sum_{i=1}^{2} N_i \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_{v_i}}\right)_{0i} [(\vec{Q}^*_{v_1} + \vec{Q}^*_{v_2})]_{l_j}, \tag{6}$$

a nemlineáris indukált polarizáció; $l = S, AS$ és $j = 1, 2$. Az (1) egyenletben szereplő Γ_j a csillapítási tényező, amely csak a $\vec{k}_{v_j}$ hullámvektor függvénye, c — a vákumbeli fénysebesség, n_L, n_S, n_{AS} a komplex törésmutató a lézer és a j-edik típusú molekula Stokes és anti-Stokes frekvenciájánál. Az (1)-ben szereplő $\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_{vj}}\right)_{oj}$ a polarizálhatósági tenzornak a Q_{v_j} szerinti differenciálhányadosát jelenti az egyensúlyi helyzetre vonatkozóan. Felhasználva az energia- és impulzusmegmaradás tételét, valamint az előzőekben tett egyszerűsítéseket a (3) és (4) egyenletekben szereplő nemlineáris polarizáció értékére kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL}_{S_j} &= [\chi_{AS_jS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{AS_j} + [\chi_{S_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}_{S_j} + \\ &+ [\chi_{S_iS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{S_i} + [\chi_{AS_iS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{AS_i}, \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL}_{AS_j} &= [\chi_{S_jAS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{S_j} + [\chi_{AS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}_{AS_j} + \\ &+ [\chi_{S_iAS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}_{S_i} + [\chi_{AS_iAS_j} + \chi_{NR}]|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{AS_i}, \end{aligned} \tag{8}$$

ahol, ha $j = 1, 2$, akkor $i = 2, 1$, valamint χ_{NR} az ún. Raman szuszceptibilitás nem rezonáns része, amely reális mennyiség és a frekvenciától csak kismértékben függ [3].

$$\chi_{l_j} = -\frac{N_j^2 \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_{v_j}}\right)_{0_j} \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_{v_j}}\right)_{0_j}}{\omega_{v_j}^2 - (\omega_{0_j}^2 - \beta_j k_{v_j}^2) - 2i\Gamma_j \omega_{v_j}} \equiv \frac{N_j^2 \left|\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_{v_j}}\right)_{0_j}\right|^2}{D_j^*} \tag{9}$$

a nemlineáris szuszceptibilitás, illetve $\chi_{ljki} = (\chi^*_{lj}\chi_{li})^{1/2}$, ahol $j = 1, 2$ és $k, l = S, AS$.

A χ_{l_j} nemlineáris szuszceptibilitás reális része a törésmutatóval, a képzetes része az erősítési tényezővel van kapcsolatban. További feladatunk az erősítési tényező meghatározása különböző esetekben.

a) A Stokes és a vibrációs hullámok közötti csatolás figyelembe vétele

Feltesszük, hogy az anti-Stokes hullám hiányzik a Raman-aktív anyagban levő sugárzási térből és a lézer teljesítménye állandó. Ily módon a (3) és (8) egyenletekből az alábbi karakterisztikus egyenletek adódnak az energia- és impulzusmegmaradás tételének felhasználásával:

$$\left[k_{S_1}^2 - \frac{n_{S_1}^2}{c^2}\omega_{S_1}\right]\vec{E}_{S_1} = \frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1} + \chi_{NR}]\omega_{S_1}^2 |\vec{E}_L|^2 \vec{E}_{S_1} + [\chi_{S_2S_1} + \chi_{NR}](2\omega_L - \omega_{S_2})|\vec{E}_L|^2 \vec{E}^*_{S_2}\}, \tag{10}$$

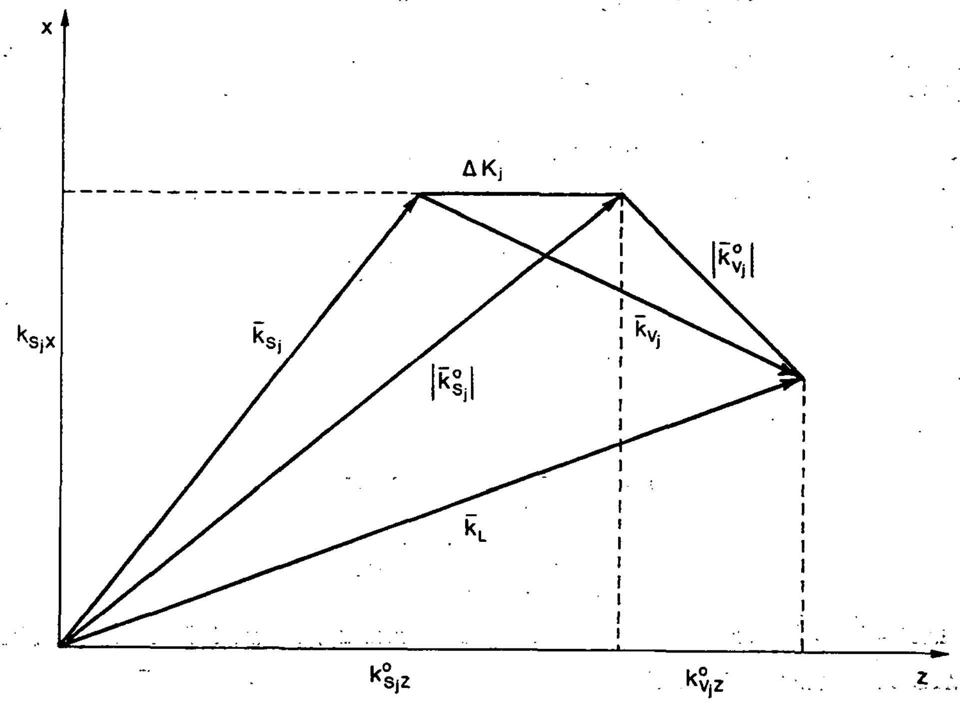
$$\left[k_{S_2}^2-\frac{n_{S_2}^2}{c^2}\,\omega_{S_2}^2\right]\vec{E}_{S_2}=\frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1S_2}+\chi_{NR}](2\omega_L-\omega_{S_1})\vec{E}_L^2\vec{E}_{S_1}^*+[\chi_{S_2}+\chi_{NR}]\omega_{S_2}^2|\vec{E}_L|^2\vec{E}_{S_2}\}.$$

Vezessük be a

$$k_{S_j}^{0^2}=\frac{n_{S_j}'^2\omega_{S_j}^2}{c^2};\quad a_{S_j}=\frac{n_{S_j}''^2\omega_{S_j}^2}{2c^2k_{S_jz}^2};\quad n=n'+in''; \tag{11}$$

$$k_{S_jz}^0=[k_{S_j}^{0^2}-(k_{S_jx}^2+k_{S_jy}^2)]^{1/2};\quad k_{v_jz}^0=[k_{v_j}^{0^2}-(k_{v_jx}^2+k_{v_jy}^2)]^{1/2};\quad \Delta K_j=k_{S_jz}-k_{S_jz}^0$$

jelöléseket, ahol a $(k_{S_jx}^2+k_{S_jy}^2)^{1/2}$ tangenciális komponens és az ω_{S_j} frekvencia adottak. Az 1. ábrában a (11) alatti jelöléseket mutatjuk be vektorábrán.



1. ábra

Feltételezve, hogy χ_{NR} szerepe elhanyagolható [1, 3], a (10) alatti egyenletek az alábbi alakúak lesznek

$$\left[\Delta K_1^2+2k_{S_1z}^0(\Delta K_1-ia_{S_1})-\frac{4\pi}{c^2}\,\omega_{S_1}^2|E_L|^2\chi_{S_1}\right]\vec{E}_{S_1}-\left[\frac{4\pi}{c^2}\,\omega_{S_1}'^2|E_L|^2\chi_{S_2,S_1}\right]\vec{E}_{S_2}^*=0,$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}\,\omega_{S_2}'^2\chi_{S_1S_2}^*|E_L|^2\right]\vec{E}_{S_1}^*+\left[\Delta K_2^{*^2}+2k_{S_2z}^0(\Delta K_2^*+ia_{S_2})-\frac{4\pi}{c^2}\,\omega_{S_2}^2|E_L|^2\chi_{S_2}^*\right]\vec{E}_{S_2}=0, \tag{12}$$

ahol

$$\omega'_{S_1} = \omega_{S_1} + \omega_{v_1} + \omega_{v_2} \quad \text{és} \quad \omega'_{S_2} = \omega_{S_2} + \omega_{v_1} + \omega_{v_2},$$

mivel a további komponensektől eltekintettünk.

A (12) egyenletrendszernek akkor, és csak akkor van nem triviális megoldása, ha az együtthatókból alkotott determinánsa zérus, azaz

$$\begin{gathered}\left[\Delta K_1^2 + 2k_{S_1z}^0(\Delta K_1 - ia_{S_1}) - \frac{4\pi}{c^2}\omega_{S_1}^2|E_L|^2\chi_{S_1}\right]\times \\ \times\left[\Delta K_2^{*2} + 2k_{S_2z}^0(\Delta K_2^* + ia_{S_2}) - \frac{4\pi}{c^2}\omega_{S_2}^2|E_L|^2\chi_{S_2}^*\right] - \\ -\frac{16\pi^2}{c^4}\omega_{S_1}'^2\omega_{S_2}'^2|E_L|^4\chi_{S_2S_1}\chi_{S_1S_2}^* = 0.\end{gathered} \tag{13}$$

A továbbiakban azt az esetet vizsgáljuk, amikor $|\Delta K_j| \ll k_{S_{jz}}$. Fizikailag ez azt jelenti, hogy a csatolás a fénytér és a vibrációs hullámok között gyenge.

b) A Stokes hullámokra vonatkozó erősítési tényező

Kölcsönhatás nélküli esetben (13)-ból [1] alapján $\Delta K_1^{(0)}$ és $\Delta K_2^{(2)}$-ra adódik, hogy

$$\begin{aligned}\Delta K_1^{(0)} &= ia_{S_1} + \frac{4\pi}{c^2}\omega_{S_1}^2|E_L|^2\chi_{S_1}/2k_{S_1z}^0, \\ \Delta K_2^{(0)} &= -ia_{S_2} + \frac{4\pi}{c^2}\omega_{S_2}^2|E_L|^2\chi_{S_2}^*/2k_{S_2z}^0.\end{aligned} \tag{14}$$

(14) és (9) alapján az erősítési tényezők:

$$\begin{aligned}g_{S_1}^{(0)} &= \frac{4\pi\omega_{v_1}^2\Gamma_1 c^2|E_L|^2}{h\omega_{S_1}^2 k_{S_1z}^0|D_1|^2}N_1\frac{d\sigma_1}{d\Omega}, \\ g_{S_2}^{(0)} &= \frac{4\pi\omega_{v_2}^2\Gamma_2 c^2|E_L|^2}{h\omega_{S_2}^2 k_{S_2z}^0|D_2|^2}N_2\frac{d\sigma_2}{d\Omega},\end{aligned} \tag{15}$$

ahol $\frac{d\sigma_1}{d\Omega}$, $\frac{d\sigma_2}{d\Omega}$ az első és második komponens molekulánkénti differenciális szórási hatáskeresztmetszetét jelölik.

A (13), (14), (15) összefüggések alapján a rendszer teljes erősítési tényezőjére kölcsönhatás esetében adódik, hogy

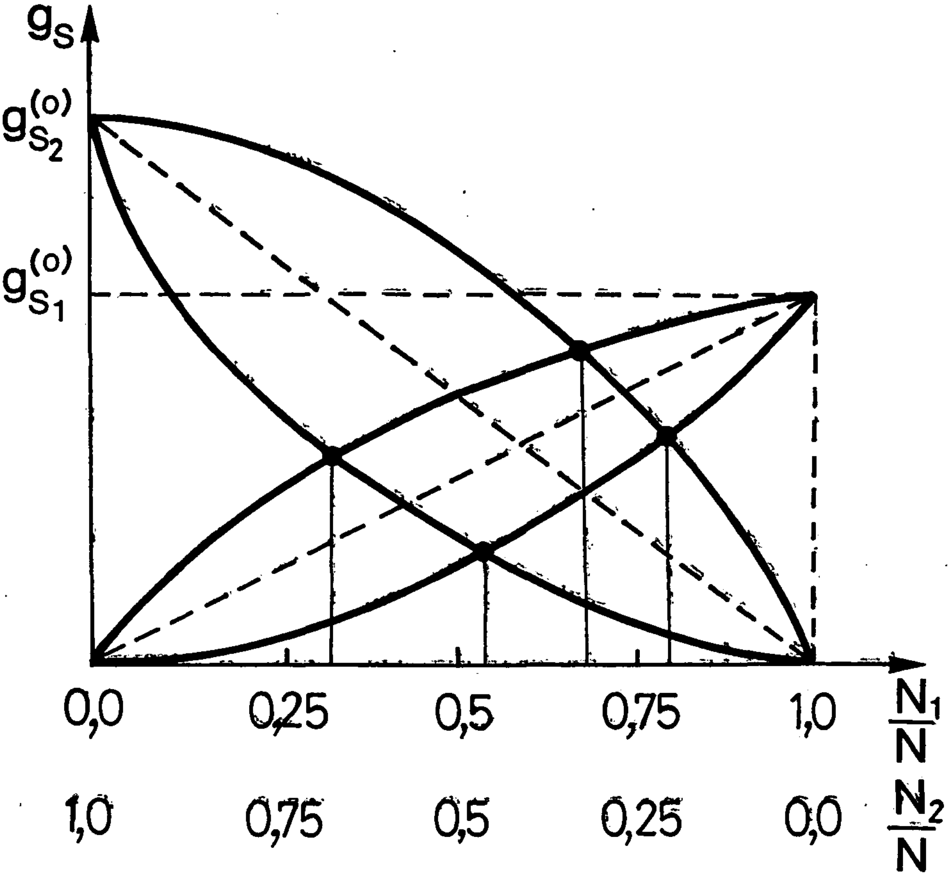
$$g_S = \pm\frac{\pi\omega'_{S_1}\omega'_{S_2}c^2|E_L|^2}{h\omega_{S_1}^2\omega_{S_2}^2\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}}\frac{\sqrt{N_1N_2}}{\sqrt{k_{S_1z}^0k_{S_2z}^0}}\sqrt{\frac{d\sigma_1}{d\Omega}\cdot\frac{d\sigma_2}{d\Omega}}. \tag{16}$$

A kölcsönhatás miatt az erősítési tényező komponensenként

$$\begin{aligned}g_{S_1}^{\pm} &= \frac{\pi c^2|E_L|^2}{h\omega_{S_1}^2k_{S_1z}^0\Gamma_1}N_1\frac{d\sigma_1}{d\Omega}\left[1 \pm \frac{\omega'_{S_1}\omega'_{S_2}}{\omega_{S_2}^2}\left(\frac{k_{S_1z}^0\Gamma_1}{k_{S_2z}^0\Gamma_2}\frac{d\sigma_2/d\Omega}{d\sigma_1/d\Omega}\frac{N_2}{N_1}\right)^{1/2}\right], \\ g_{S_2}^{\pm} &= \frac{\pi c^2|E_L|^2}{h\omega_{S_2}^2k_{S_2z}^0\Gamma_2}N_2\frac{d\sigma_2}{d\Omega}\left[1 \pm \frac{\omega'_{S_1}\omega'_{S_2}}{\omega_{S_1}^2}\left(\frac{k_{S_2z}^0\Gamma_2}{k_{S_1z}^0\Gamma_1}\frac{d\sigma_1/d\Omega}{d\sigma_2/d\Omega}\frac{N_1}{N_2}\right)^{1/2}\right],\end{aligned} \tag{17}$$

ami azt mutatja, hogy a kölcsönhatásnak nem elhanyagolható szerepe van az erősítési tényezők egymásra gyakorolt hatását tekintve.

Az erősítési görbék hozzávetőleges menetét a 2. ábra mutatja.



2. ábra

Az erősítési tényezők koncentrációtól való függése következtében, amint ez a 2. ábrán látható, létezik olyan koncentráció viszony, hogy az elsőrendű Stokes-vonalak erősítési tényezői egyenlőek. Ha feltesszük, hogy a két komponensre a veszteségek ugyanazok, akkor az elsőrendű Stokes-vonalak intenzitása is egyenlő lesz. Kölcsönhatás nélküli esetben (17)-ből kapjuk, hogy $g_{S_1}^0 = g_{S_2}^0$, amiből a koncentráció viszonyra

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\omega_{S_1}^2 \Gamma_1 k_{S_1 z}^0}{\omega_{S_2}^2 \Gamma_2 k_{S_2 z}^0} \frac{d\sigma_2/d\Omega}{d\sigma_1/d\Omega} \qquad (18)$$

adódik.

A (18) egyenletből, ha ismerjük a molekulákra vonatkozó megfelelő paramétereket és az egyik molekula differenciális szórási hatáskeresztmetszetét, a koncentráció viszony mérésével a másik komponens differenciális szórási hatáskeresztmetszetét ki tudjuk számítani. Így egy igen egyszerű és gyors módját kapjuk a differenciális szórási hatáskeresztmetszet meghatározásának, az eddig ismert módszerekhez képest [4].

A (13) egyenletekből ugyancsak a (18) egyenletekre jutunk, ha az erősítés tényezőkben fellépő korrekciók azonos előjelűek. Ha nem, akkor a koncentráció viszonyra adódik, hogy

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\omega_{S_2}^2 k_{S_1z}^0 \omega_{v_1} \Gamma_1 (d\sigma_2/d\Omega)^2}{\omega_{S_1}^2 k_{S_2z}^0 \omega_{v_2} \Gamma_2 (d\sigma_1/d\Omega)^2} \pm 2\frac{\omega'_{S_1}\omega'_{S_2}}{\omega_{S_1}^2}\left(\frac{k_{S_1z}^0 \omega_{v_1} \Gamma_1 (d\sigma_2/d\Omega)^2}{k_{S_2z}^0 \omega_{v_2} \Gamma_2 (d\sigma_1/d\Omega)^2}\frac{N_1}{N_2}\right)^{1/2}. \quad (19)$$

c) Stokes és anti-Stokes hullámok közötti csatolás figyelembevétele

Az előző feltevésekből hagyjuk el az anti-Stokes hullámok nem létezéséről szólót. Ekkor az impulzus megmaradását a

$$2\vec{k}_L = \vec{k}_{S_j} + \vec{k}_{AS_j} = \vec{k}_{S_j} + \vec{k}_{AS_i} + (\vec{k}_{v_j} - \vec{k}_{v_i}),$$

az energia megmaradását a

$$2\omega_L = \omega_{S_j} + \omega_{AS_j} = \omega_{S_j} + \omega_{AS_i} + (\omega_{v_j} - \omega_{v_i})$$

egyenletek fejezik ki, ahol $i, j = 1, 2$ és feltesszük, hogy az anti-Stokes hullám kialakulása kétlépcsős folyamat eredménye [5]. Tegyük fel még, hogy

$$\vec{E}_{AS_j} = \vec{\mathscr{E}}_{AS_j} \exp[i(\vec{k}_{AS_j}\vec{r} - \omega_{AS_j} t)],$$

ahol $\vec{k}_{AS_j}$ az anti-Stokes hullámvektor komplex, az ω_{AS_j} anti-Stokes frekvencia pedig valós mennyiség. A fentiek és az előzőekben tett feltevések miatt a (3) és (4) egyenletekből a következő szekuláris egyenletrendszert kapjuk:

$$\left[k_{S_1}^2 - \frac{n_{S_1}^2}{c^2}\omega_{S_1}^2\right]\vec{E}_{S_1} = \frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1}\omega_{S_1}^2|E_L|^2]\vec{E}_{S_1} + [\chi_{AS_1S_1}(2\omega_L - \omega_{AS_1})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{AS_1}^* +$$

$$+ [\chi_{S_2S_1}(2\omega_L - \omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_2}^* + [\chi_{AS_2S_1}(2\omega_L - \omega_{AS_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{AS_2}^*\}, \quad (20)$$

$$\left[k_{AS_1}^2 - \frac{n_{AS_1}^2}{c^2}\omega_{AS_1}^2\right]\vec{E}_{AS_1} = \frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1AS_1}(2\omega_L - \omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_1}^* + [\chi_{AS_1}\omega_{AS_1}^2|E_L|^2]\vec{E}_{AS_1} +$$

$$+ [\chi_{S_2AS_1}(2\omega_L - \omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_2}^* + [\chi_{AS_2AS_1}(2\omega_L - \omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{AS_2}^*\},$$

$$\left[k_{S_2}^2 - \frac{n_{S_2}^2}{c^2}\omega_{S_2}^2\right]\vec{E}_{S_2} = \frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1S_2}(2\omega_L - \omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_1}^* + [\chi_{AS_1S_2}(2\omega_L - \omega_{AS_1})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{AS_1}^* +$$

$$+ [\chi_{S_2}\omega_{S_2}^2|E_L|^2]\vec{E}_{S_2} + [\chi_{AS_2S_2}(2\omega_L - \omega_{AS_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{AS_2}^*\},$$

$$\left[k_{AS_2}^2 - \frac{n_{AS_2}^2}{c^2}\omega_{AS_2}^2\right]\vec{E}_{AS_2} = \frac{4\pi}{c^2}\{[\chi_{S_1AS_2}(2\omega_L - \omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_1}^* + [\chi_{AS_1AS_2}(2\omega_L - \omega_{AS_1})^2\vec{E}_L^2] +$$

$$+ [\chi_{S_2AS_2}(2\omega_L - \omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2]\vec{E}_{S_2}^* + [\chi_{AS_2}\omega_{AS_2}^2|E_L|^2]\vec{E}_{AS_2}\}.$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$k_{l_j}^{02} = \frac{n_{l_j}'^2\omega_{l_j}^2}{c^2}; \quad a_{l_j} = \frac{n_{l_j}''^2\omega_{l_j}^2}{2c^2 k_{l_jz}^m};$$

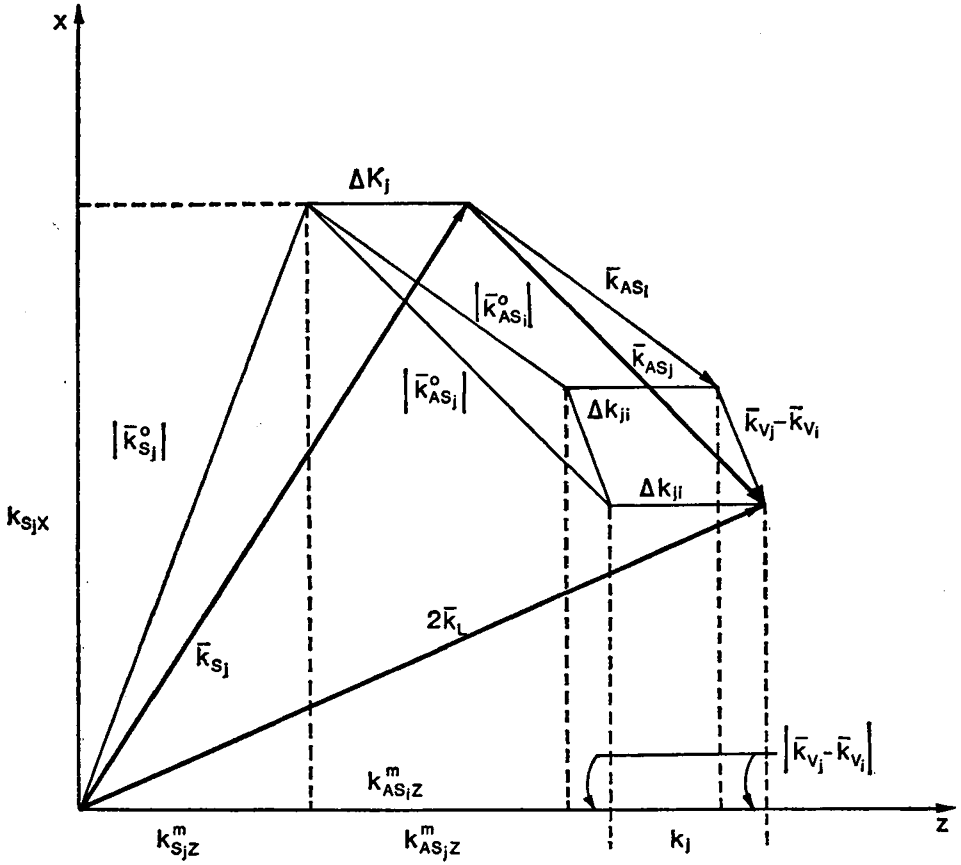
$$k_{S_jz}^m = [k_{S_j}^{02} - (k_{S_jz}^2 + k_{S_jy}^2)]^{1/2}; \quad (21)$$

$$k^m_{AS_jz} = [k^{0^2}_{AS_j} - (k^2_{AS_jx} + k^2_{AS_jy})]^{1/2} = [k^{0^2}_{AS_j} - (2k_{Lx} - k_{S_jx})^2 - (2k_{Ly} - k_{S_jy})^2]^{1/2},$$

$$\Delta k_{ji} = 2k_{Lz} - k^m_{S_jz} - k^m_{AS_jz} = 2k_{Lz} - k^m_{S_jz} - k^m_{AS_iz} - (\vec{k}_{v_j} - \vec{k}_{v_i})_z,$$

$$\Delta K_j = k_{S_jz} - k^m_{S_jz},$$

ahol $l = S, AS$; $i, j = 1, 2$ és a $(k^2_{S_jx} + k^2_{S_jy})^{1/2}$ tangenciális komponens és az ω_{l_j} frekvencia adottak. A ΔK_j-t tekintjük ismeretlennek, ami azt mutatja meg, hogy a Stokes hullám hullámvektora mennyit változik a nemlineáris csatolás miatt. A ΔK_j reális része a törésmutatóval, a képzetes része pedig az erősítési tényezővel van kapcsolatban. A hullámvektorok geometriai összefüggését a 3. ábra mutatja.



3. ábra

A (20)-as egyenletrendszer alakja a következő:

$$\left[\Delta K_1^2 + 2k^m_{S_1z}(\Delta K_1 - ia_{S_1}) - \frac{4\pi}{c^2}\,\omega^2_{S_1}|E_L|^2\chi_{S_1}\right]\vec{E}_{S_1} - \left[\frac{4\pi}{c^2}\,(2\omega_L - \omega_{AS_1})^2\vec{E}^2_L\chi_{AS_1S_1}\right]\vec{E}^*_{AS_1} -$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_2S_1}\right]\vec{E}^*_{S_2}-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{AS_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{AS_2S_1}\right]\vec{E}^*_{AS_2}=0,$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_1AS_1}\right]\vec{E}^*_{S_1}+$$

$$+\left[\Delta k_j-\Delta K_j)^2+2k^m_{AS_1z}(\Delta k_{j_1}-\Delta K_j-ia_{S_1})-\frac{4\pi}{c^2}\omega^2_{AS_1}|E_L|^2\chi_{AS_1}\right]\vec{E}_{AS_1}-$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_2AS_2}\right]\vec{E}^*_{S_2}-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{AS_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{AS_2AS_1}\right]\vec{E}^*_{AS_2}=0,\quad (22)$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_1S_2}\right]\vec{E}^*_{S_1}-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{AS_1})^2\vec{E}_L^2\chi_{AS_1S_2}\right]\vec{E}^*_{AS_1}+$$

$$+\left[\Delta K_2^2+2k^m_{S_2z}(\Delta K_2-ia_{S_2})-\left[\frac{4\pi}{c^2}\omega^2_{S_2}|E_L|^2\chi_{S_2}\right]\vec{E}_{S_2}-\right.$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{AS_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{AS_2S_2}\right]\vec{E}^*_{AS_2}=0,$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_1})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_1AS_2}\right]\vec{E}^*_{S_1}-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{AS_1})^2\vec{E}_L^2\chi_{AS_1AS_2}\right]\vec{E}^*_{AS_1}-$$

$$-\left[\frac{4\pi}{c^2}(2\omega_L-\omega_{S_2})^2\vec{E}_L^2\chi_{S_2AS_2}\right]\vec{E}^*_{S_2}+$$

$$+\left[(\Delta k_{iz}-\Delta K_i)^2+2k^m_{AS_2z}(\Delta k_{iz}-\Delta K_i-ia_{AS_2})-\frac{4\pi}{c^2}\omega^2_{AS_2}|E_L|^2\chi_{AS_2}\right]\vec{E}_{AS_2}=0,$$

ahol $i,j=1,2$ egymástól függetlenül. Mivel fennáll, hogy $(\Delta k_{j_1}-\Delta K_j)^2+2k^m_{AS_1z}(\Delta k_{j_1}-\Delta K_j-ia_{AS_1})=(\Delta k_1-\Delta K_1)^2+2k^m_{AS_1z}(\Delta k_1-\Delta K_1-ia_{AS_1})$ és a másikra ugyanez, az i,j értékétől függetlenül, elég az utóbbi esettel foglalkozni.

A (22) egyenletrendszerben szereplő térerősségek együtthatóit jelöljük $e_{l_jk_j}$-vel. Hogy az egyenletrendszernek létezzék nem triviális megoldása, az együtthatókból képzett 8×8-as determinánsnak zérusnak kell lennie, azaz

$$\begin{vmatrix}
e_{S_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{AS_1S_1} & -e_{S_2S_1} & -e_{AS_2S_1}\\
0 & e_{AS_1} & 0 & 0 & -e_{S_1AS_1} & 0 & -e_{S_2AS_1} & -e_{AS_2AS_1}\\
0 & 0 & e_{S_2} & 0 & -e_{S_1S_2} & -e_{AS_1S_2} & 0 & -e_{AS_2S_2}\\
0 & 0 & 0 & e_{AS_2} & -e_{S_1AS_2} & -e_{AS_1AS_2} & -e_{S_2AS_2} & 0\\
0 & -e^*_{AS_1S_1} & -e^*_{S_2S_1} & -e^*_{AS_2S_1} & e^*_{S_1} & 0 & 0 & 0\\
-e^*_{S_1AS_1} & 0 & -e^*_{S_2AS_1} & -e^*_{AS_2AS_1} & 0 & e^*_{AS_1} & 0 & 0\\
-e^*_{S_1S_2} & -e^*_{AS_1S_2} & 0 & -e^*_{AS_2S_2} & 0 & 0 & e^*_{S_2} & 0\\
-e^*_{S_1AS_2} & -e^*_{AS_1AS_2} & -e^*_{AS_2AS_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & e^*_{AS_2}
\end{vmatrix}=0.$$

Szemléletesebb formába átrendezve az alábbi determinánst kapjuk:

$$
\begin{vmatrix}
e_{S_1} & 0 & 0 & -e_{AS_1S_1} & 0 & 0 & -e_{S_2S_1} & -e_{AS_2S_1} \\
0 & e_{AS_1} & -e_{S_1AS_1} & 0 & 0 & 0 & -e_{S_2AS_1} & -e_{AS_2AS_1} \\
0 & -e^*_{AS_1S_1} & e^*_{S_1} & 0 & -e^*_{S_2S_1} & -e^*_{AS_2S_1} & 0 & 0 \\
-e^*_{S_1AS_1} & 0 & 0 & e^*_{AS_1} & -e^*_{S_2AS_1} & -e^*_{AS_2AS_1} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -e_{S_1S_2} & -e_{AS_1S_2} & e_{S_2} & 0 & 0 & -e_{AS_2S_2} \\
0 & 0 & -e_{S_1AS_2} & -e_{AS_1AS_2} & 0 & e_{AS_2} & -e_{S_2AS_2} & 0 \\
-e^*_{S_1S_2} & -e^*_{AS_1S_2} & 0 & 0 & 0 & -e^*_{AS_2S_2} & e^*_{S_2} & 0 \\
-e^*_{S_1AS_2} & -e^*_{AS_1AS_2} & 0 & 0 & -e^*_{S_2AS_2} & 0 & 0 & e^*_{AS_2}
\end{vmatrix} = 0. \tag{23}
$$

A (23) determinánssal az alábbi rendszereket tudjuk tárgyalni:

1. $\xrightarrow{\omega_L} \boxed{A+B} \xrightarrow{\omega_L + n\omega_{v_1} + m\omega_{v_2}}$

2. $\xrightarrow{\omega_L} \boxed{A} \xrightarrow{\omega_L + n\omega_{v_1}} \boxed{B} \xrightarrow{(\omega_L + n\omega_{v_1}) + m\omega_{v_2}}$

$\Big\}$3/a $\boxed{A+B} \xrightarrow{\omega_L + n\omega_{v_1} + m\omega_{v_2}}$

3. $\xrightarrow{\omega_L} \boxed{B} \xrightarrow{\omega_L + m\omega_{v_2}} \boxed{A} \xrightarrow{(\omega_L + m\omega_{v_2}) + n\omega_{v_1}}$

4. $\xrightarrow{\omega_L} \boxed{A} \xrightarrow{\omega_L + n\omega_{v_1}}$

5. $\xrightarrow{\omega_L} \boxed{B} \xrightarrow{\omega_L + m\omega_{v_2}}$

Az 1. esetben a (23) determinánst változtatás nélkül kell felhasználni, míg a többi esetben a kölcsönhatást leíró vegyes indexű tagok nullával egyenlőek, tehát a (23) determinánsból csak a bal felső és a jobb alsó 4×4-es determináns marad meg. Ekkor két független egyenletre esik szét a determináns. A (23) determinánst kifejtve, kölcsönhatás nélküli esetben kapjuk az alábbi egyenletet.

$$
(e_{S_r}e^*_{AS_r} - e_{AS_rS_r}e^*_{S_rAS_r})(e^*_{S_r}e_{AS_r} - e^*_{AS_rS_r}e_{S_rAS_r}) = 0, \tag{24}
$$

ahol $r = 1, 2$.

A 2. és 3. esetben $r = 1, 2$ és az $\vec{E}_L$ gerjesztő lézersugárzás térerőssége helyett a megfelelő $\vec{E}_{S_r}$, $\vec{E}_{AS_r}$ térerősségekkel kell számolni. A 4. esetben $r = 1$ és az 5. esetben $r = 2$. A 4., illetve 5. esetet, amely az egykomponensű rendszert írja le, Y. R. Shen és N. Bloembergen részletesen tárgyalja [1]. A 2., 3. és 3/a esetben az ω_L körfrekvencián kívül az ω_{S_j}, ω_{AS_j} körfrekvenciájú hullámok is szóródnak a másik Raman aktív anyagban. (A 3/a elrendezés lehetővé teszi például az A anyag Raman vonalai intenzitásának a tanulmányozását a koncentráció függvényében, ha a B oldószer és az A oldott anyag molekulái között nincs kölcsönhatás.)

Hasonlóan az előző fejezethez, azt az esetet vizsgáljuk, amikor $|\Delta K_j| \ll k_{S_jz}$.

Ekkor

$$
\Delta K_j^{(0)\pm} = \frac{1}{2}\left\{\left[i(a_{S_j} + a_{AS_j}) + \Delta k_j + \frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2 k^m_{S_jz}} - \frac{2\pi\omega_{AS_j}^2|E_L|^2\chi^*_{AS_j}}{c^2 k^m_{AS_jz}}\right] \pm\right.
$$

$$\pm\left(\left[\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m}-\frac{2\pi\omega_{AS_j}^2|E_L|^2\chi_{AS_j}^*}{c^2k_{AS_jz}^m}+i(a_{S_j}-a_{AS_j})\right]^2+\right.\tag{25}$$

$$\left.+\Delta k_j^2-2\Delta k_j\left[i(a_{S_j}-a_{AS_j})+\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m}+\frac{2\pi\omega_{AS_j}^2|E_L|^2\chi_{AS_j}^*}{c^2k_{AS_j}^m}\right]\right)^{1/2}\Bigg\}.$$

Először tegyük fel, hogy $\Delta k_j=0$ és nincs diszperzió

$$\left(\frac{\omega_{S_j}^2\chi_{S_j}}{k_{S_jz}^m}\approx\frac{\omega_{AS_j}^2\chi_{AS_j}}{k_{AS_jz}^m};\; a_{S_j}=a_{AS_j}=a\right).$$

Ekkor $\Delta K_j^{(0)\pm}=ia$. A megfigyelés szerint az anti-Stokes hullám exponenciálisan erősödik a távolsággal, míg $\Delta K_j^{(0)}=ia$ esetén az erősödés, kis távolságoknál, csak négyzetes. Ezért Δk_j-nek nem szabad pontosan nullának lennie [1]. A $\Delta K_j^{(0)\pm}$ fizikai jelentésének megvilágításához továbbra is tegyük fel, hogy a diszperzió elhanyagolható, de $\Delta k_j\neq 0$. Ekkor

$$\Delta K_j^{(0)\pm}=\frac{1}{2}\Delta k_j+ia\pm\left[\frac{1}{4}\Delta k_j^2-\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m}\Delta k_j\right]^{1/2}.\tag{26}$$

Ha

$$\Delta k_j\gg\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m},$$

akkor

$$\Delta K_j^{(0)+}=ia+\Delta k_j-\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m}+\ldots\tag{27}$$

és

$$\Delta K_j^{(0)-}=ia+\frac{2\pi\omega_{S_j}^2|E_L|^2\chi_{S_j}}{c^2k_{S_jz}^m}+\ldots.$$

A második, negatív indexű gyök, majdnem tisztán Stokes jellegű (ld. (14) egyenletet), míg az első, majdnem tisztán anti-Stokes jellegű hullámnak felel meg, amely azonban mindig csillapított. Kis Δk_j-nél, közel a lineáris fázisillesztett irányhoz, a csatolás a Stokes és anti-Stokes hullám között nagyon erőssé válik. Ebben az esetben pontos eredményt a (25) alatti egyenlet szolgáltatja.

A legáltalánosabb eset vizsgálatához ki kell fejteni a (23) determinánst. Ezt célszerű 4×4-es aldeterminánsonként elvégezni a Laplace-féle kifejtési szabály szerint, a bal felső aldeterminánssal kezdve. Így 62 db nem nulla aldetermináns-szorzatot kapunk, amelyet tovább fejtve és elvégezve a szükséges műveleteket egy rendkívül bonyolult egyenlethez jutunk, amelynek alakja:

$$j_1\Delta K_1^2\Delta K_2^2+j_2\Delta K_1^2\Delta K_2+j_3\Delta K_1^2+j_4\Delta K_1+j_5\Delta K_2+j_6\Delta K_2^2+j_7\Delta K_2^2\Delta K_1+j_8\Delta K_1\Delta K_2+$$

$$+j_9+\prod_{i=1}^{2}(e_{S_i}e_{AS_i}^*-e_{AS_iS_i}e_{S_iAS_i}^*)(e_{S_i}^*e_{AS_i}-e_{AS_iS_i}^*e_{S_iAS_i})=0,\tag{28}$$

ahol a zárójelben levő kifejezésnél is csak a négyzetes tagokig megyünk el és j_i-k csak a molekulák paramétereitől függnek.

A (28) egyenlet megoldását számítógéppel lehet elvégezni. Például, ha a (28) egyenletben levő zárójeles kifejezés megoldását ismerjük a kölcsönhatás nélküli esetben, akkor ezt a megoldást beírva a kölcsönhatást leíró tagokba (a zárójelen kívüli tagokba) a ΔK_j-re egy közelítő megoldást kapunk.

A kapott megoldással meg lehet adni az $\vec{E}_{S_j}$, $\vec{E}_{AS_j}$ térerősségek közelítő értékét, amelyekből a molekulák „alapvonalainak" intenzitása számítható.

IRODALOM

[1] N. Bloembergen, Y. R. Shen: Phys. Rev. *137*, 1787, (1965).

[2] F. Pintér, L. Vize, L. Gáti, T. Asztalos: Acta Phys. et Chem., *28*, 3—4, 123—127, (1982), Szeged.

[3] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan: Phys. Rev., *127*, 1918, (1962).

[4] E. Weber: Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Springer-Verlag, 1979.

[5] H. J. Zeiger, P. E. Tannemwald, S. Kern, R. Herendeen: Phys. Rev. Lett., *11*, 419, (1963).

BEITRÄGE ZUR THEORIE DER ERZWUNGENEN RAMAN—STREUUNG ZUSAMMENGESETZTER SYSTEME

FERENC PINTÉR—FERENC SERES—LÁSZLÓ VIZE—LÁSZLÓ GÁTI

Bei der Erklärung des erzwungenen Raman-Streuungsspektrums zweiteiliger Flüssigkeitsgemische aufgrund des Kombinationsprinzips fanden wir, dass ein Teil der vorausgesagten Linien fehlt. Die Ursache hierfür ist die Verschiedenheit der auf die einzelnen Linien bezüglichen Verstärkungs- bzw. Verlustfaktoren. Nach Errechnung der Verstärkungsfaktoren der erstrangigen Stokes-Linien haben wir eine Relation bezüglich des eine maximale Linienzahl sichernden Konzentrationsquotienten abgeleitet. Unter Berücksichtigung der Koppelung zwischen den Stokes- und Anti-Stokes-Wellen haben wir die zur *rechenautomatischen* Lösung des Problems in allgemeineren Rahmen erforderlichen principiellen Grundlagen erarbeitet.

К ТЕОРИИ ВЫНУЖДЕННОГО РАССЕЯНИЯ — РАМАНА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

ФЕРЕНЦ ПИНТЕР—ФЕРЕНЦ ШЕРЕШ—ЛАСЛО ВИЗЕ—ЛАСЛО ГАТИ

Опираясь на комбинационный принцип, спектр вынужденного рассеяния Рамана многокомпонентных жидких смесей, мы наблюдали, что отсутствует часть прогнозированных линий. Причиной этого является различие факторов усиления и потерь, относящихся к отдельным линиям. Высчитывая факторы усиления линии Штокеса первого порядка, мы вывели взаимосвязь для пропорции концентрации, обеспечивающей максимальное количество линий. Учитывая связь между волнами и антиволнами Штокеса, мы разработали принципиальные основы, необходимые в решении (с помощью вычислительной техники) проблемы в ее общих рамках.