

УДК 535.361

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-62-68

**В. С. Горелик**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН  
Ленинский пр., 53, Москва, 119991, Россия*

*gorelik@sci.lebedev.ru*

## КОМБИНАЦИОННАЯ ОПТИКА – 90 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведен краткий обзор исследований явления комбинационного рассеяния света и его аналогов в различных средах, выполненных со времени открытия этого явления до наших дней. Представлены основные теоретические схемы для описания различных типов комбинационного рассеяния, послуживших основой для развития нового научного направления: комбинационной оптики. Изложены основные экспериментальные методы для наблюдения комбинационных оптических процессов и представлены направления прикладных и фундаментальных исследований, связанные с комбинационной оптикой.

*Ключевые слова:* рассеяние света, комбинационные оптические процессы, комбинационная оптика, колебания, фотон, фонон, поляритон.

Открытие явления комбинационного рассеяния света (Раман-эффекта) [1–7] привело к созданию нового научного направления в физике, которое может быть классифицировано как «комбинационная оптика» (рис. 1). Главная идея Л. И. Мандельштама – одного из идеологов этого направления – состояла в возможности реализации комбинационных процессов с волнами различной природы: оптическими, акустическими, решеточными и др. В дальнейшем эту идею на квантовом языке развил И. Е. Тамм, предложивший [8] рассматривать элементарные комбинационные процессы как неупругие реакции между квазичастицами: фотонами, оптическими фононами, акустическими фононами и др.

Таким образом, простейший процесс стоксова комбинационного рассеяния (КР) в среде можно рассматривать как распад фотона возбуждающего излучения на стоксов фотон, характеризующийся меньшей энергией, и оптический фонон кристалла или квант молекулярного колебательного возбуждения в жидкости или газе. В антисто-

ковом процессе КР реализуется неупругое столкновение фотона возбуждающего излучения с оптическим фононом или колебательным квантом. В случае так называемого рассеяния Мандельштама – Бриллюэна аналогичный процесс реализуется с акустическими фононами или звуковыми квантами в среде. После первых опытов, наблюдений процессов КР и регистрации соответствующих спектров был сделан важный вывод о большой практической значимости обсуждаемого эффекта, так как регистрация спектров КР позволяет получать «отпечатки пальцев» молекул и кристаллов в виде соответствующего набора частот колебаний, участвующих в процессах КР. Наблюдаемые линии в спектрах КР молекул и кристаллов несут информацию, в первую очередь, о так называемых фундаментальных модах, разрешенных правилами отбора. Соответственно в спектре КР обнаруживаются стоксовы и антистоксовы спутники, частотное положение и ширина которых характеризуют фундаментальные частоты и соответствующие затухания колебаний атомов

*Горелик В. С. Комбинационная оптика – 90 лет исследований // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 62–68.*

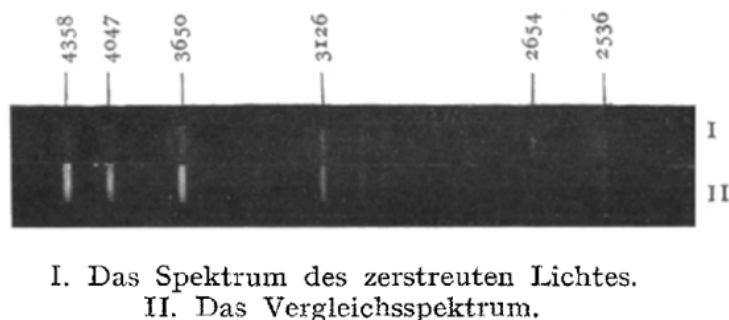


Рис. 1. Иллюстрация первого спектра КР, зарегистрированного Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом [3] в кристаллическом кварце: II – ртутный спектр; I – спектр, на котором, кроме ртутных линий, присутствуют линии КР

в молекулах и кристаллах (рис. 2 [9]). В дальнейшем выяснилось, что, кроме фундаментальных мод, в спектре КР могут проявляться дополнительные линии или полосы, соответствующие обертонам и составным тонам, усиленным в некоторых случаях из-за так называемого резонанса Ферми. В этих случаях принято говорить о КР второго и более высоких порядков. Элементарные процессы КР второго порядка в кристаллах происходят с участием не одного, а сразу двух фононов, соответствующих различным точкам зоны Бриллюэна.

В результате спектр КР второго порядка в кристаллах принимает непрерывный характер. При учете процессов гибридизации между фундаментальными модами, а также при повышении температуры среды спектры КР также принимают вид континуума и становятся более сложными. Определенный вклад в спектры КР дают также примеси, дефекты, разупорядоченность кристаллической решетки и другие факторы. Для описания процессов гибридизации мод в колебательном спектре может быть использована модель двух связанных затухающих осцилляторов:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{\eta} &= -\gamma_1 \dot{\eta} - \delta_1 \eta - \gamma(\eta - \xi) - \kappa(\dot{\eta} - \dot{\xi}), \\ m_2 \ddot{\xi} &= -\gamma_2 \dot{\xi} - \delta_2 \xi - \gamma(\xi - \eta) - \kappa(\dot{\xi} - \dot{\eta}). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $m_1$ ,  $\eta$ ,  $\gamma_1$ ,  $\delta_1$ ;  $m_2$ ,  $\xi$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta_2$  – соответствующие параметры первого и второго осцилляторов,  $\gamma$ ,  $\kappa$  – коэффициенты связи между осцилляторами.

При подстановке в (1) решений в виде  $\eta = \eta_0 \exp(i\omega t)$ ,  $\xi = \xi_0 \exp(i\omega t)$  получаем систему двух алгебраических уравнений

вида  $\hat{A} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , функция Грина которых находится из соотношения  $\hat{G} = \hat{A}^{-1}$ .

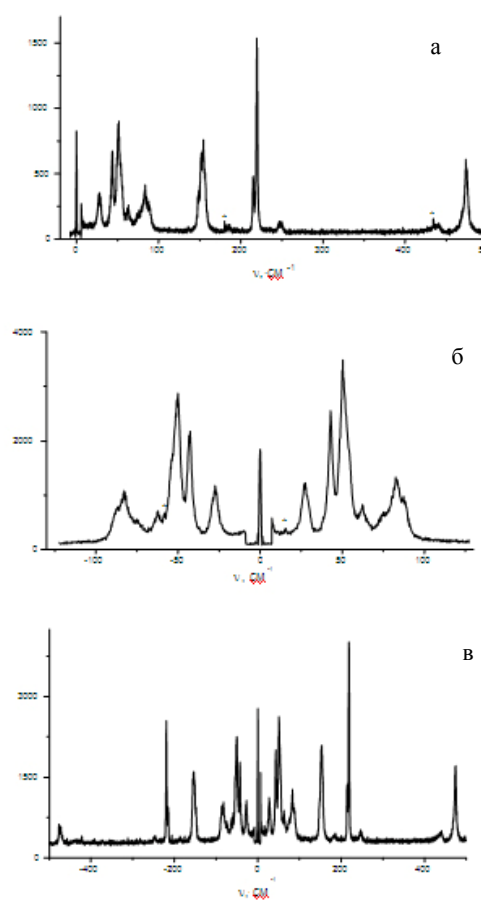


Рис. 2. Вид спектра КР на решеточных и внутримолекулярных модах кристаллической серы; а – стоксов спектр КР; б – низкочастотный участок стоксова и антистоксова КР, соответствующий решеточным модам; в – полный стоксов и антистоксов спектры КР первого порядка

Спектральная интенсивность КР при этом задается в соответствии с известной теоремой Найквиста следующим соотношением:

$$I(\omega, T) = K(T) [m(\omega) + 1] \operatorname{Im} \sum_{i,j=1,2} p_i p_j G_{ij}(\omega),$$

$$m(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (2)$$

Таким образом, спектр КР в реальных средах при учете затухания и взаимодействия между фундаментальными модами молекулы или кристалла, участвующими в процессе КР, может существенно отличаться от спектра слабо взаимодействующих между собой лоренцевых осцилляторов. Такие закономерности в спектрах спонтанного КР удалось выявить лишь в последнее время [9; 10] благодаря совершенствованию техники регистрации спектров КР на основе использования совершенных комбинационных спектрометров, обеспечивающих высокое спектральное разрешение, возможность регистрации спектра в широком частотном интервале, включая низкочастотную область спектра, и т. д.

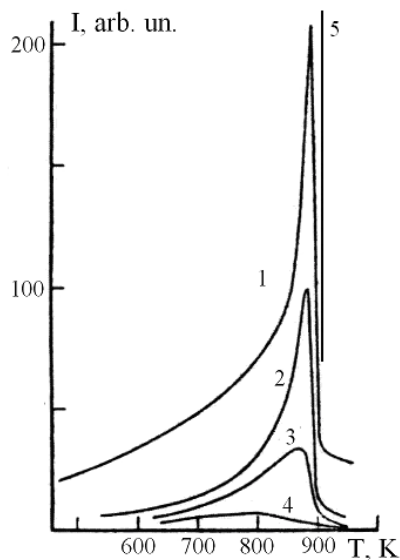


Рис. 3. Изочастотные температурные зависимости (кривые 1–4) приведенной спектральной интенсивности рассеяния света в кристаллах танталата лития при геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  на мягкой моде вблизи точки фазового перехода при фиксированных частотах ( $\omega = 2, 4, 16$  и  $86 \text{ см}^{-1}$  соответственно). Сплошная линия (5) при  $T = T_c = 898 \text{ К}$  соответствует центральному пику рассеянного света

Большие возможности для исследований закономерностей в спектрах КР открылись после появления лазеров и развития нелинейной оптики. Выяснилось [10], что лазер является очень удобным источником возбуждающего излучения при регистрации спектров. Это обусловлено направленностью лазерного излучения, достаточно большой спектральной интенсивностью, возможностью легко обеспечить заданную поляризацию и т. д. Бурное развитие лазерной спектроскопии КР в различных средах в конце прошлого столетия было обусловлено также совершенствованием КР-спектрометров, появлением новых высокочувствительных одноканальных и многоканальных приемников излучения, а также цифровыми методами обработки спектров и возможностью создания цифровых баз данных по различным практически важным объектам. Метод КР оказался весьма эффективным для анализа гетерогенных состояний диэлектрических сред, композитных материалов, а также фотонных кристаллов, заполненных различными соединениями. Особый интерес представляют выполненные исследования закономерностей в спектрах КР света вблизи точек структурных фазовых переходов в кристаллах. Центральная идея при этом связана с установлением характеристик так называемой мягкой моды, ответственной за нестабильность кристаллической решетки, частота которой должна стремиться к нулю при приближении к точке перехода. Как выяснилось из экспериментов [11–15], как правило, вблизи точек фазовых переходов мягкая мода является передемпфированной. При этом измерение значений соответствующих частот оказывается невозможным. В то же время было установлено, что при приближении к температуре фазового перехода в кристаллах обнаруживается резкое возрастание спектральной интенсивности КР в низкочастотной области и узкий центральный пик в самой точке фазового перехода – эффект мягкомодовой опалесценции [16–18]. Рисунок 3 иллюстрирует такой эффект для сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах танталата лития, происходящего при  $T_c = 898 \text{ К}$ . При этом регистрировались так называемые изочастотные температурные зависимости. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности КР, соответствующие сдвигам частоты рассеянного света

относительно возбуждающей линии на величины  $\omega = 2, 4, 16$  и  $86 \text{ см}^{-1}$ , построены для монокристалла танталата лития для температурного интервала, включающего точку фазового перехода ( $T_c = 898 \text{ К}$ ). Как видно из рис. 3, наблюдается резкий рост спектральной интенсивности при уменьшении частоты  $\omega$ .

На несмещенной частоте ( $\omega = 0$ ) присутствовал узкий центральный пик. Аналогичный эффект наблюдался для ряда других кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы. Присутствие узкого центрального пика было подтверждено также независимыми экспериментами по рассеянию медленных нейтронов [19] вблизи точки фазового перехода в различных кристаллах. Эффект присутствия узкого центрального пика в спектре наблюдавшегося рассеянного излучения медленных нейтронов, а также рост рассеяния рентгеновского излучения объясняется присутствием низкочастотной нефундаментальной моды, природа которой до сих пор остается предметом дискуссий. Вид спектра КР в условиях взаимодействия фундаментальной мягкой моды с низкочастотным осциллятором устанавливается на основе анализа спектральной зависимости, задаваемой соотношением (2), при учете гибридизации фундаментальной мягкой решеточной моды с низкочастотной высокочастотной нефундаментальной модой.

Развитие лазерной техники привело также к обнаружению новых явлений комбинационной оптики. Известно, что полярные моды в диэлектрических средах сильно взаимодействуют с электромагнитными волнами. В результате в диэлектрической среде формируются гибридные квазичастицы, называемые поляритами [9]. При этом в спектре кристалла возникают продольные и поперечные полярные моды, не предсказываемые теорией чисто фундаментальных (механических) мод. В нецентросимметричных кристаллах такие моды разрешены правилами отбора для КР и наблюдаются в эксперименте. Кроме того, при этом обнаруживается новый вид комбинационного рассеяния: неупругое рассеяние света на поляритах, или так называемое параметрическое рассеяние света. Закон дисперсии электромагнитных волн для кубического кристалла с  $n$  полярными модами рассчитывается из известного соотношения:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon(\omega)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}.$$

Иллюстрация такого закона дисперсии при наличии одной полярной решеточной и одной полярной экситонной моды приведена на рис. 4. При этом обозначения LO, TO и LE, TE относятся к продольным и поперечным модам кристаллической решетки и экситонов соответственно. Вдали от поляритонного резонанса такое рассеяние можно интерпретировать как комбинационное рассеяние света на свете. Для стоксова процесса осуществляется распад фотона возбуждающего излучения на два фотона, частоты которых могут быть различными или совпадающими (вырожденное параметрическое рассеяние света). Обратный процесс, соответствующий антистоксову КР, известен в оптике как генерация оптических гармоник.

Таким образом, трехчастичное параметрическое рассеяние света также можно классифицировать как определенный вид комбинационного рассеяния света (рассеяние света на свете), относящийся к комбинационной оптике. Иллюстрация вида частотно-угловых спектров КР при рассеянии

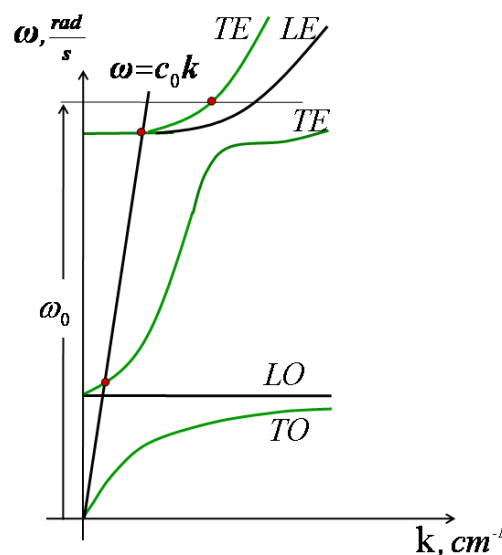


Рис. 4. Закон дисперсии поляритонов в кубическом диэлектрическом кристалле при наличии одной решеточной полярной моды и одной экситонной полярной моды. Точки пересечения вакуумной фотонной ветви с поляритонными кривыми соответствуют «унитарным» поляритонам, для которых  $n = 1$

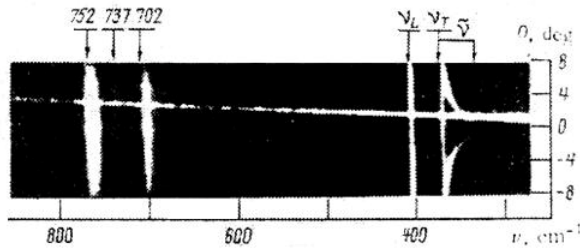


Рис. 5. Частотно-угловые зависимости спектра КР при рассеянии вперед в кристалле фосфида галлия. Справа проявляется поляритонная кривая  $\tilde{\nu}$ ; слева обнаруживаются полосы второго порядка, соответствующие обертонам и составным переходам;  $\nu_T$ ,  $\nu_L$  – частоты поперечных и продольных полярных оптических мод соответственно

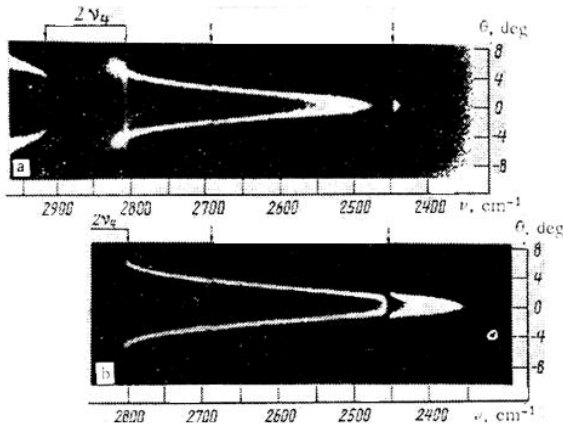


Рис. 6. Частотно-угловые зависимости спектра КР при рассеянии вперед в кубической упорядоченной фазе кристалла хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , полученные при возбуждении линиями генерации лазера на парах меди с длинами волн 510,6 (верхняя кривая) и 578,2 нм (нижняя кривая) соответственно. Обнаруживаются разрывы на поляритонных кривых, обусловленные проявлением дефектов (пунктирные стрелки) и зоной двухчастичных состояний колебательного экситона с частотами  $\nu_{4T} = 1400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{4L} = 1418 \text{ см}^{-1}$

света на поляритонах для кубических кристаллов фосфида галлия и хлористого аммония приведена на рис. 5 и 6 соответственно. В нецентросимметричном кристалле фосфида галлия присутствует одна фундаментальная полярная мода (при  $k=0$ ), активная в спектре КР и характеризующаяся частотами поперечных и продольных колебаний:  $\nu_T = 366 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_L = 402 \text{ см}^{-1}$ . В области обертонов (см. рис. 3) обнаруживаются полосы КР второго порядка, обусловленные комбинациями частот фононов из различных точек зоны Бриллюэна. В случае кристалла хлористого аммония в качестве полярной моды проявляется колебательный экситон с частотами, соответствующими поперечным и продольным волнам [20–22]. В области обертонов колебательного экситона хлористого аммония в спектре КР наблюдается поляритонная кривая с разрывами, обусловленными присутствием дополнительных мод, а также зоны двухчастичных состояний  $2\nu_4$  полярных мод.

На краю зоны двухчастичных состояний обнаруживается связанное состояние двух полярных колебательных экситонов, усиленное в результате резонанса Ферми с фундаментальной полностью симметричной модой типа  $A_1$  (рис. 7).

Использование высокоинтенсивных лазеров привело к открытию ряда новых эффектов комбинационной оптики [23–26]: вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), двухфотонного поглощения света, двухфотонно-возбуждаемой люминесценции света, светоиндуцированной прозрачности при «пленении заселенностей», а также эффекта связывания фотонов вследствие

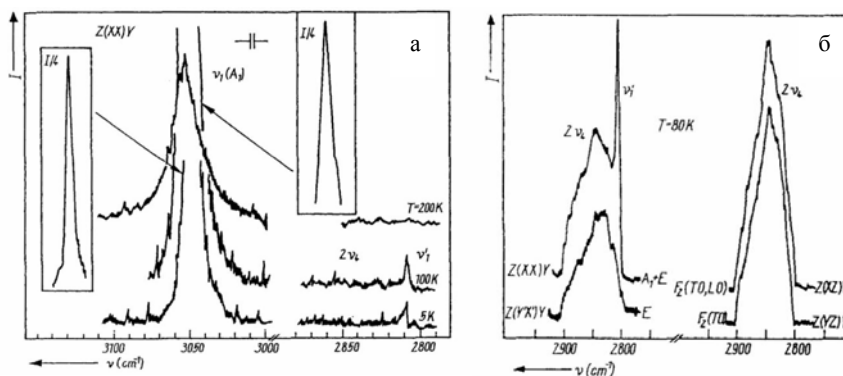


Рис. 7. Спектр КР в кристалле хлористого аммония при низких температурах ( $T = 5, 10, 80$  и  $200 \text{ К}$ ) при различных поляризационных геометриях в области зоны двухчастичных состояний, полностью симметричной моды  $A_1$  (а) и биэкситона (б) – связанного состояния двух полярных возбуждений, проявляющегося при  $X(ZZ)Y$ -геометрии

притяжения между ними в результате обмена фононами при КР. На основе явления ВКР в настоящее время создаются преобразователи частоты лазерного излучения. Как выяснилось из экспериментов, при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения наблюдается многофотонное вынужденное параметрическое рассеяние света. При этом возникает бифотонное стокс-антистоксово излучение, имеющее характерное угловое и частотное распределение в соответствии с законами сохранения энергии и квазиимпульса в соответствующей реакции четырех квазичастиц. Бифотонное стокс-антистоксово излучение представляет собой новый вид когерентного излучения, состоящего из пар перепутанных фотонов. В дальнейшем предстоит более детальное исследование этого излучения для установления возможности эффективной генерации оптических гармоник, анализа процессов гиперкомбинационного рассеяния света, а также для поиска новых типов фотонных состояний: связанных состояний пар фотонов [25; 26], высокочастотных гравитационных волн [27], генерируемых в диэлектрической среде под действием интенсивного лазерного излучения и др.

Таким образом, к настоящему времени остаются весьма актуальными исследования классических процессов комбинационного рассеяния в различных материалах, включая композитные структуры, фотонные кристаллы и минералы. В то же время активно развиваются другие разделы комбинационной оптики, связанные с исследованиями новых комбинационных процессов – двухфотонного поглощения света, двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, различных нелинейных аналогов комбинационного рассеяния, генерации связанных состояний пар фотонов и парафотонного рассеяния света, а также закономерностей комбинационного рассеяния света, связанного с генерацией высокочастотных гравитационных волн.

### Список литературы

1. *Smekal A.* Zur Quantentheorie der Dispersion // *Naturwiss.* 1923. Vol. 11. P. 873–875.
2. *Raman C. V., Krishnan K. S.* A New Type of Secondary Radiation // *Nature.* 1928. Vol. 121. P. 501–502.
3. *Landsberg G., Mandelstam L.* Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen // *Naturwiss.* 1928. Bd. 16. S. 557–558.
4. *Cabannes J.* Un nouveau phenomene d'optique : les battements qui se produisent lorsque des molecules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumiere visible ou ultraviolette // *Compt. Rend.* 1928. Vol. 186. P. 1201–1202.
5. *Rocard Y.* Les nouvelles radiations diffusees // *Compt. Rend.* 1928. Vol. 186. P. 1107–1109.
6. *Brillouin L.* Diffusion de la lumiere et des rayons X par un corps transparent homogène – Influence de l'agitation thermique // *Annal. Phys. (Paris).* 1922. Vol. 9. No. 17. P. 88–122.
7. *Gross E.* Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen // *Zeit. Phys.* 1930. Vol. 63. P. 685–687.
8. *Tamm I. E.* Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern // *Zeit. Phys.* 1930. Vol. 60. P. 345–363.
9. *Горелик В. С., Сущинский М. М.* Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света в кристаллах // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1983. Т. 38. С. 95–110.
10. *Porto S. P., Wood D. L.* Ruby Optical Maser as a Raman Source // *J. Opt. Soc. Am.* 1962. Vol. 52. P. 251–252.
11. *Scott T. F.* Evidence of Coupling between One- and Two-Phonon Excitations in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol. 21. P. 907–910.
12. *Pisarev R. V., Krichevtzov B. B., Markovin P. A., Korshunov O. Yu., Scott J. F.* Optical phenomena in BaMnF<sub>4</sub> near its phase-transition temperatures // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 2677–2685.
13. *Shapiro S. M., O'Shea D. C., Cummins H. Z.* Raman Scattering Study of the Alpha-Beta Phase Transition in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1967. Vol. 19. P. 361–364.
14. *Shapiro S. M., Cummins H. Z.* Critical Opalescence in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol. 21. P. 1578–1582.
15. *Горелик В. С.* Об аномалиях температурной зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки сегнетоэлектрического фазового пе-

рехода // Изв. АН СССР. 1985. Т. 49. С. 282–286.

16. Горелик В. С., Григорьев А. П., Суцинский М. М. Исследование изочастотного рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристалле танталата лития // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1982. № 4. С. 35–41.

17. Горелик В. С., Свербиль П. П., Водчиц А. И., Войнов Ю. П. Изочастотная опалесценция в сегнетоэлектриках // Изв. РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 3. С. 299–302.

18. Горелик В. С., Пятыхев А. Ю. Комбинационное рассеяние света на эффективной мягкой моде в кристаллах ниобата лития // Изв. РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 3. С. 344–349.

19. Shirane G., Cowley R. A., Matsuda M., Shapiro S. M.  $q$  dependence of the central peak in the inelastic-neutron-scattering spectrum of  $\text{SrTiO}_3$  // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. No. 21. P. 1598–1562.

20. Горелик В. С., Митин Г. Г., Суцинский М. М. Комбинационное рассеяние света в хлористом аммонии в условиях поляритонного резонанса Ферми // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 823–828.

21. Gorelik V. S., Maximov O. P., Mitin G. G., Sushchinsky M. M. Bound and manyparticle

states in polariton Raman spectra of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystal // Solid State Comm. 1977. Vol. 21. P. 615–619.

22. Митин Г. Г., Горелик В. С., Суцинский М. М. Комбинационное рассеяние света на колебательном биекситоне в кристаллах  $\text{ND}_4\text{Cl}$  // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. С. 1562–1565.

23. Gorelik V. S. Linear and nonlinear optical phenomena in nanostructured photonic crystals, filled by dielectrics or metals // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 49. P. 33007.

24. Gorelik V. S. Bound and dark photonic states in globular photonic crystals // Acta Phys. Hung. A. 2006. Vol. 26. No. 1. P. 37–46.

25. Gorelik V. S. Coherent and bound photonic states in globular photonic crystals // J. of Russ. Laser Research. 2006. Vol. 27. P. 400–412.

26. Gorelik V. S. Optics of Globular Photonic Crystals // Laser Phys. 2008. Vol. 18. P. 1479–1500.

27. Горелик В. С., Гладышев В. О., Кауц В. Л. О генерации и детектировании высокочастотных гравитационных волн в диэлектрических средах при их возбуждении оптическим излучением // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 2. С. 10–21.

Материал поступил в редколлегию 30.06.2018

## V. S. Gorelik

*P. N. Lebedev Physical Institute RAS  
53 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russian Federation*

*gorelik@sci.lebedev.ru*

## COMBINATIONAL OPTICS – 90 YEARS OF INVESTIGATIONS

The short review of Raman scattering of light investigations and its analogs in different media, worked out from the time of this phenomenon opening up to our days, is presented. The main theoretical manners of different types of Raman scattering descriptions are presented, serving as the base for the new development of combinational optics. The main experimental setups for combinational processes observations are described. The applied and fundamental directions, connected with the combinational optics, are presented.

*Keywords:* scattering of light, combinational optical processes, combinational optics, vibrations, photon, phonon, polariton.

*For citation:*

Gorelik V. S. Combinational Optics – 90 Years of Investigations. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 62–68. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-62-68