

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
фізичний факультет

**ЯЩУК В.П.**

# **КОГЕРЕНТНЕ РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА**

Методичний посібник для студентів спеціальності «Оптика,  
лазерна фізика»

Київ-2025

Рецензенти:

Головний науковий співробітник інституту фізики національної академії наук України, кандидат фіз.-мат.наук Безродний Володимир Іванович.

Доцент кафедри фізики національного університету біоресурсів і природокористування України, кандидат фіз.-мат.наук, доцент Бойко Володимир Васильович.

Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету 26 травня 2025 року.

Яшук Василь Павлович, кандидат фіз.-мат.наук, доцент. Когерентне Раманівське розсіювання світла. Методичний посібник для студентів магістратури спеціальності «Оптика, лазерна фізика» Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Київ, 2025 р., 21 с., рис. 8, бібліогр. 10.

В посібнику розглянуто механізм встановлення когерентних молекулярних коливань в розсіювальному середовищі і когерентного раманівського розсіювання, описані особливості проявів основних його типів, з допомогою вкорочених нелінійних рівнянь отримано і проаналізовано залежності їх інтенсивності від умов спостереження, розглянуто переваги використання когерентного антистоксового розсіювання в Раманівській спектроскопії. Посібник призначений для самостійного вивчення явища когерентного раманівського розсіювання в курсі нелінійної оптики.

## Вступ

Когерентне раманівське розсіяння є дуже важливим нелінійним ефектом як з точки зору фізичного механізму цього явища так і завдяки широкому його застосуванню в Раманівській спектроскопії і мікроскопії. Для його збудження потрібні інтенсивні когерентні джерела світла з переналаштуванням довжини хвилі випромінювання. Тому воно могло успішно розвиватись лише паралельно із розвитком лазерів такого типу.

Ідея когерентного Раманівського розсіяння виникла вже через десятиліття після створення лазерів, в семидесяті роки минулого століття, але на той час вона була складна в реалізації. Вона полягала в створенні когерентних молекулярних коливань в досліджуваному середовищі з допомогою двох лазерів, різниця частот випромінювання яких налаштована на резонанс з цими коливаннями, і зондуванні такого когерентного ансамблю молекул пробним когерентним випромінюванням. Завдяки цьому в досліджуваному середовищі виникало вимушене Раманівське розсіяння при інтенсивності на багато нижче порогової величини, яке можна було реалізувати на будь-якому молекулярному коливанні змінюючи довжину хвилі генерації одного з лазерів. Це, на відміну від класичного вимушеного Раманівського розсіяння, дозволяло вивчати весь спектр Раманівського розсіяння, причому із значно вищою чутливістю порівняно із класичною Раманівською спектроскопією, що ґрунтується на спонтанному Раманівському розсіянні.

Великого розвитку ідея когерентного Раманівського розсіяння набула в останні півтора десятка років після робіт із застосування його в Раманівській мікроскопії. Така можливість виникла після створення імпульсно-періодичних лазерів ультракоротких імпульсів, що працюють з високою (десятки мегагерц) частотою повторення. Поєднання селективності резонансного збудження молекулярних коливань із зондуванням об'єкта інтенсивними, але низько енергетичними імпульсами з високою частотою повторення дозволяє шляхом просторового сканування поточно картографувати розташування молекул певного типу в об'єкті з високою просторовою роздільною здатністю. Це дозволяє вивчати молекулярний склад об'єктів подібно до скануючого електронного мікроскопа.

В посібнику послідовно розглянуто механізм встановлення когерентних молекулярних коливань і когерентного Раманівського розсіяння, основні їх типи і особливості прояву, застосування в когерентній антистоксовій Раманівській спектроскопії (CARS).

## Механізм вимушеного раманівського розсіяння світла

Раманівське розсіяння є непружним процесом розсіяння світла, в результаті якого розсіяний фотон має енергію відмінну від енергії падаючого фотона. Решта енергії або передається молекулі або забирається в неї. Якщо енергія розсіяного фотона менша ніж падаючого, то розсіяння називається стоксовим. В результаті такого процесу, крім розсіяного фотона з меншою енергією  $\hbar\omega_s$ , утворюється ще коливальне збудження молекули - фонон з енергією  $\hbar\omega_v$ , а енергія стоксового фотона дорівнює  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_l - \hbar\omega_v$ . Процес стоксового розсіяння можна уявити як поглинання падаючого (лазерного) фотона  $\hbar\omega_l$  при переході молекули із *нижнього коливального рівня*  $v=0$  на *віртуальний рівень* і повернення її на *збуджений коливальний рівень*  $v=1$  (рис.1.1).

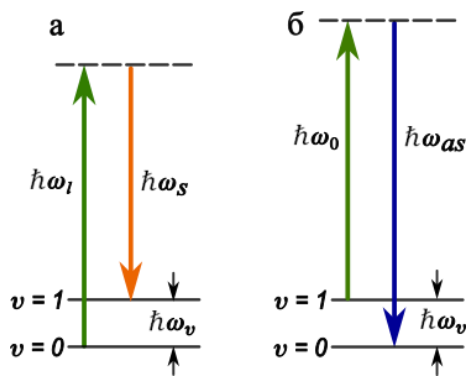


Рис.1.1 Діаграми переходів при спонтанному раманівському стоксовому (а) і антистоксовому (б) розсіянні.

Крім стоксового, в розсіяному випромінюванні виникає також антистоксове випромінювання з енергією  $\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_l + \hbar\omega_v$ , при якому падаючий фотон переводить молекулу із *збудженого коливального рівня*  $v=1$  на *основний*  $v=0$ , використовуючи інший віртуальний рівень.

Механізм вимушеного раманівського розсіяння (ВРР) молекул можна уявити собі як поєднання двох процесів [1 - 6]:

- *Створення в середовищі когерентного ансамблю розсіювальних молекул з коливаннями, нав'язаними полями вхідного випромінювання і стоксового розсіяння.*
- *Розсіяння лазерного випромінювання на цьому когерентному ансамблі і утворення когерентного розсіяного стоксового чи антистоксового випромінювання.*

Нав'язування фаз коливань відбувається внаслідок збудження вимушених коливань молекул біхроматичним полем, що складається із вхідного лазерного випромінювання і стоксового розсіяння, різниця частот яких попадає в резонанс з частотою молекулярних коливань:  $\omega_l - \omega_s = \omega_v$ .

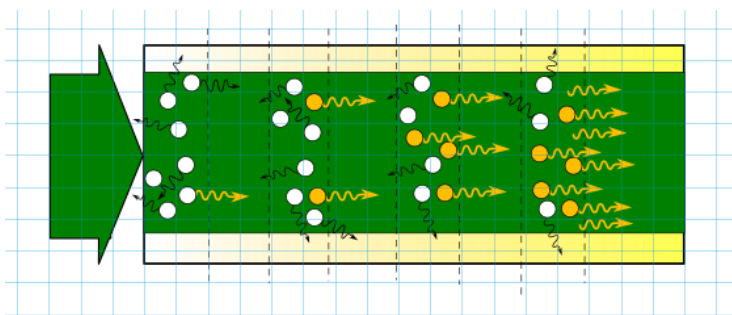


Рис.1.2. Схема формування когерентного ансамблю молекул і випромінювання вимушеного раманівського розсіяння.

Необхідне для цього стоксове випромінювання виникає в початкових шарах середовища (рис.1.2) внаслідок спонтанного Раманівського розсіяння на випадково скорельованих коливаннях невеликої частини молекул.

В результаті цього наступні шари середовища опромінюються вже біхроматичним полем, яке проявляє себе як збуджуюча сила (driving force), що збуджує вимушені коливання деякої частини молекул із скорельованими фазами, які нав'язані цим біхроматичним полем. Частина лазерного випромінювання розсіюється на цих коливаннях когерентно, а утворене при цьому когерентне стоксове випромінювання, разом з лазерним, утворює когерентну складову біхроматичного поля для збудження когерентних коливань молекул в подальших шарах.

З кожним наступним шаром доля когерентно збуджених молекул і розсіяного на них випромінювання зростатиме - відповідно зростатиме і збуджуюча сила. В результаті цього в середовищі формується ансамбль когерентно збуджених молекул із скорельованими фазами коливань, на яких в подальшому і відбувається розсіяння, утворюючи когерентний пучок вимушено розсіяного випромінювання на стоксовій і антистоксовій частотах. Принципово відмінною такого розсіяння від спонтанного є те, що воно відбувається на *когерентному ансамблі* молекул. Внаслідок цього розсіяне Раманівське випромінювання є теж когерентним і на багато порядків ( $\sim 10^5$ ) більш інтенсивне, ніж спонтанне.

Але, внаслідок конкуренції молекулярних коливань різної добротності, когерентні молекулярні коливання в середовищі встановлюються лише на найбільш добротній моді, яка характеризується найбільшим поперечником Раманівського розсіяння. Відповідно і вимушене Раманівське розсіяння відбувається лише на цій моді (дуже рідко на кількох модах), що з точки зору спектроскопічних застосувань є недоліком, оскільки воно спостерігається лише на одній із частот Раманівського спектру, а решта недоступні.

До опису процесу вимушеного Раманівського розсіяння в його класичному варіанті та його модифікацій, орієнтованих на спектроскопічні та мікроскопічні застосування можливі три підходи: класичний, напівкласичний і квантованого поля [7].

- Класичний підхід найбільш прозорий. В ньому використовується інтуїтивно зрозуміла модель, яка розглядає вимушені коливання дипольних моментів молекул, наведених падаючим випромінюванням, що модулюються коливаннями ядер. В результаті цього у вторинному розсіяному випромінюванні виникають компоненти із зміщеними частотами  $\omega_s$  і  $\omega_{as}$ . Такий підхід цілком достатній для інтерпретації основних деталей спектроскопічних і мікроскопічних застосувань в методі когерентного Раманівського розсіяння (КРР).
- Напівкласична модель доповнює цю картину ще інформацією про структуру квантово-механічної моди молекулярних коливань, що забезпечує зв'язок між КРР та квантово-механічними розрахунками молекулярних коливань. Крім того, напівкласична модель дає основу для інтерпретації надшвидких експериментів КРР з часовою роздільністю.
- Квантово-польовий підхід враховує квантований обмін енергією між світлом і речовиною, коректно передбачає перерізи Раманівського розсіяння та дає додаткове розуміння походження параметричних і дисипативних внесків в сигнал КРР.

З точки зору класичного підходу процес вимушеного раманівського розсіяння можна описати системою зв'язаних рівнянь для полів хвиль розсіяного випромінювання  $\omega_s$ ,  $\omega_{as}$  та лазерного збудження  $\omega_l$  [1,2]. Джерелом випромінювання розсіяних хвиль є поляризація, що коливається на відповідних частотах і утворюється когерентними вимушеними коливаннями молекул.

## 1. Когерентне Раманівське розсіяння

На відміну від класичного вимушеного Раманівського розсіяння, яке збуджується інтенсивним монохроматичним випромінюванням, в когерентному Раманівському розсіянні (КРР) для збудження середовища застосовується двочастотне поле світлових хвиль, різниця частот  $\Omega = \omega_1 - \omega_2$  яких сканується відносно частоти молекулярних коливань [8, 9]. В результаті, при наближенні цієї різниці до резонансу  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$  в середовищі виникають вимушені молекулярні коливання із скорельованими фазами, нав'язаними збуджуючим випромінюванням. Завдяки скануванню можна по черзі налаштовуватись на резонанс будь-яких молекулярних коливань і, відповідно створювати когерентний ансамбль на будь-яких молекулярних частотах. Це дає можливість спостерігати ВРР на всіх молекулярних коливаннях (а не лише на найбільш добротному) і дозволяє

реєструвати спектр раманівського, використовуючи всі переваги вимушеного розсіяння. Слід зауважити, що в літературі зустрічається також інший термін «Активна спектроскопія Раманівського розсіяння» (АСКР).

Враховуючи більшу прозорість класичного підходу і можливість аналізу основних закономірностей, що стосуються спектроскопічних застосувань, зосередимо основну увагу на класичному описі суті КРР.

Вважатимемо, що коливальний рух молекули можна описати затухаючим гармонічним осцилятором з резонансною частотою  $\omega_0$ , який в найпростішому випадку можна співставити з коливаннями двох однакових ядер з масою  $m$  вздовж осі  $X$  молекули, що проходить через них. В більш загальному випадку складних молекул ці осцилятори відповідають нормальним коливанням молекул, що описуються нормальними координатами  $X_i$  і мають складнішу форму. В них можуть брати участь фрагменти молекул різної маси. Однак всі ці коливання мають спільні риси, які притаманні двоядерній молекулі.

Вважатимемо, що середовище складається із ансамблю таких осциляторів і опромінюється двочастотним полем:

$$\bar{E}_l(t, z) = \frac{1}{2} (E_i(z) e^{i[(\omega_i t - k_i z)]} + E_i^*(z) e^{-i[(\omega_i t - k_i z)]}) = \frac{1}{2} E_i(z) e^{i[(\omega_i t - k_i z)]} + \text{к.с.}, \quad (2.1)$$

де індекс  $i = 1, 2$ ; к.с. означає комплексно спряжену величину до виразу, що стоїть попереду і використовується для компактності запису;  $\bar{E}_l(t, z)$  і  $(E_i(z))$  – миттєве значення напруженості електричного поля і його амплітуда в точці  $z$ . Вважатимемо, що частоти полів  $\omega_1$  і  $\omega_2$  набагато вищі власної частоти коливань осцилятора  $\omega_1, \omega_2 > \omega_0$ , так що ці хвилі окремо одна від одної не спроможні впливати на його коливання. В молекулі ці хвилі можуть лише адіабатично (тобто при незмінних положеннях ядер) зміщувати електрони відносно ядер, наводячи в молекулах осцилюючий на цих частотах дипольний момент

$$p(t) = \alpha \bar{E}(t), \quad (2.2)$$

величина якого залежить від здатності молекули поляризуватися (поляризованості)  $\alpha$ . А осцилюючі дипольні моменти молекул перевипромінюють вторинні хвилі  $\dot{E}(t) \sim \dot{p}(t)$  на частотах падаючих хвиль  $\omega_1, \omega_2$ .

Однак, якщо поляризованість молекули залежить від зміщення ядер  $X$

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) X + \dots, \quad (2.3)$$

то двочастотне поле падаючих хвиль утворює збурюючу силу  $F(t)$  на різницевій частоті  $\omega_1 - \omega_2$  (якщо  $\omega_1 > \omega_2$ ), яка, при наближенні до частоти власних коливань молекули  $\omega_0$ , викликати в ній вимушені коливання.

Величину цієї сили можна вирахувати аналогічно до класичного ВР, як похідну густини  $\rho_E$  потенціальної енергії сумарного електричного поля  $\bar{E}_1 + \bar{E}_2$  по коливальній координаті  $X$ :

$$F(t) = \frac{1}{N} \frac{\partial \rho_E}{\partial X}, \quad (2.4)$$

де  $\rho_E = \varepsilon(\bar{E}_1 + \bar{E}_2)^2/2$ , а  $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + N\alpha(X))$  – діелектрична проникність середовища.

Враховуючи ці вирази і (1.3) знайдемо:

$$F(t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right) (\bar{E}_1 + \bar{E}_2)^2. \quad (2.5)$$

З врахуванням (2.1) збурююча сила (2.5) містить  $4 \times 4 = 16$  доданків, серед яких чотири доданки в сумі відповідають компонентам, що осцилює на різниці частот збуджуючих хвиль і спряженому до неї виразу:

$$F(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right) E_1 E_2^* e^{i[(\omega_1 - \omega_2)t - (k_1 - k_2)z]} \quad \text{к.с.} \quad (2.6)$$

Ця компонента відіграє ключову роль в збудженні коливань осцилятора (ядер молекули), оскільки при наближенні різниці частот  $\omega_1 - \omega_2$  до частоти власних коливань  $\omega_0$  вона стає резонансною. З (2.6) випливає, що збурююча сила виникає лише тоді, коли поляризованість молекул залежить від координат ядер. Це свідчить про те, що високочастотне біхроматичне поле  $\omega_1, \omega_2$  взаємодіє із низькочастотними коливаннями ядер завдяки ненульовій похідній  $\frac{\partial \alpha}{\partial X} \neq 0$ , яка спричиняє модуляцію високочастотних коливань електронів низькою частотою молекулярних коливань.

В класичному вимушеному Раманівському розсіянні, ця сила також створюється двочастотним полем, яке складається із зовнішнього лазерного випромінювання  $\bar{E}_l$  і розсіяної стокової хвилі  $\bar{E}_s$ , яка виникає в самому середовищі. Величина цієї пропорційна добутку напруженості обох полів  $E_l E_s^*$ . Тому ця сила *виникає поступово* - в процесі розвитку ВРР. Вона стає істотною лише тоді, коли ймовірність вимушеного розсіяння починає переважати ймовірність спонтанного процесу і раманівське підсилення перевищує втрати, а розсіяна стокова компонента досягає достатньої інтенсивності. Тому ця сила відіграє домінуючу роль лише при інтенсивності збудження, близькій до порогу виникнення ВРР, а при допороговому збудженні вона мала і не відіграє суттєвої ролі. Тому класичне ВРР збуджується при високих значеннях інтенсивності збудження, порядку  $\text{МВт/см}^2$ .



Іншою особливістю класичного ВРР є те, що  $\bar{E}_s$ , яка разом з  $E_l$  формує когерентний ансамбль молекул, утворюється із стоксового розсіювання на найбільш добротному коливанні молекул середовища в процесі конкуренції з іншими нормальними коливаннями молекул, на яких теж відбувається розсіювання. Внаслідок цього в середовищі виникає набір збурюючих сил на всіх частотах молекулярних коливань, кожна з яких намагається нав'язати когерентні коливання на своїй частоті. Перевагу має збурююча сила, що відповідає найбільш добротному коливанню, на якому розсіювання відбувається найбільш ефективно і, відповідно, поле розсіяного випромінювання найсильніше. В результаті конкуренції вона перемагає і нав'язує молекулам середовища когерентні коливання на своїй частоті. В результаті, в процесі класичного ВРР формується збурююча сила на одній фіксованій частоті, що відповідає найбільш добротному коливанню молекул. І, відповідно класичне ВРР спостерігається практично завжди на одній частоті.

В методі КРР величина цієї сили задається напруженістю компонент зовнішнього біхроматичного збудження (2.6) і є сталою в часі і просторі. Тому, на відміну від класичного ВРР, в цьому методі відсутній поріг збудження і для виникнення вимушених коливань молекул потрібна значно менша інтенсивності цих полів.

Частота коливань цієї сили може регулюватись зміною частоти одної із компонент двочастотного поля збудження при використанні лазера з переналаштуванням довжини хвилі генерації. Таким чином в методі КРР виникає можливість налаштовуватись на резонанс будь якого молекулярного коливання і тим самим створювати в середовищі когерентні коливання молекул, необхідні для вимушеного Раманівського розсіювання на відповідній стоксовій чи антистоксовій частоті. Це дозволяє досліджувати повний Раманівський спектр середовища, а не одне коливання як в класичному ВРР.

Для спостереження цього розсіювання на збуджену частину зразка спрямовується пробне випромінювання з частотою  $\omega_3$ , яке розсіюється на когерентно збуджених молекулах і утворює стоксову і антистоксову компоненти:

$$\omega_s = \omega_3 - (\omega_1 - \omega_2), \quad (2.7a)$$

$$\omega_{as} = \omega_3 + (\omega_1 - \omega_2). \quad (2.7b)$$

Ці співвідношення схематично відображають принципи утворення цих компонент в активній спектроскопії Раманівського розсіювання.

Практичної потреби використовувати пробне випромінювання на окремій частоті нема, оскільки з цією метою можна використати одну із хвиль двочастотного поля  $\omega_1, \omega_2$ . Це не змінює суть ефекту, зате економить

кількість необхідних джерел когерентного випромінювання. В цьому випадку вирази (2.7) матимуть такий схематичний вигляд:

$$\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2), \quad (2.7a)$$

$$\omega_{as} = \omega_1 + (\omega_1 - \omega_2). \quad (2.7b)$$

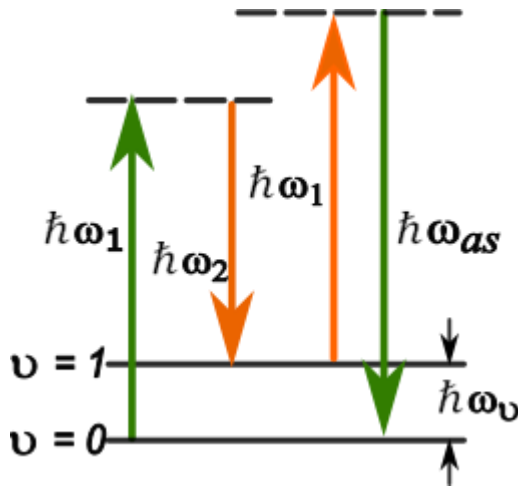


Рис. 2.1. Схема переходів при КАРС.

Із-за міркувань, які будуть викладені нижче, зазвичай найчастіше використовується розсіяння на антистоксовій частоті, що відповідає (2.7b). Тому цей метод називають CARS (coherent antistokes Raman scattering - когерентне антистоксове раманівське розсіяння).

Грунтуючись на наведених вище модельних уявленнях, можна розрахувати амплітуду  $E_{as}$  розсіяного антистоксового випромінювання використовуючи нелінійне хвильове рівняння. В найпростішому наближенні (коли не враховується взаємовплив стоксової і антистоксової хвиль і вторинні ефекти розсіяння), можна вважати, що єдиним чинником (окрім дисипативних втрат), який впливає на амплітуду поля антистоксової хвилі, є осцилююча нелінійна поляризація на антистоксовій частоті  $\omega_{as}$ .

Для плоскої хвилі

$$\bar{E}_{as}(t, z) = \frac{1}{2} E_{as}(z) e^{i[(\omega_{as}t - k_{as}z)] + \text{к.с.}} \quad (2.8)$$

В наближенні повільно змінної амплітуди  $\frac{\partial E_{as}}{\partial z} \ll k_{as} E_{as}$  нелінійне рівняння спрощується і набуває вигляду [4,6]:

$$\frac{dE_{as}}{dz} e^{i(\omega_{as}t - k_{as}z)} = i \frac{\mu_0}{k_{as}} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{\omega_{as}}(z, t), \quad (2.9)$$

де нелінійна поляризація  $P_{\omega_{as}}$  дорівнює сумі дипольних моментів  $p_{as}$  окремих молекул в одиниці об'єму, помноженій на діелектричну сталу  $\epsilon_0$ . Враховуючи (2.2) і (2.3) запишемо вираз для повної поляризації, яка виникає в середовищі під дією двочастотного поля [8]:

$$P(z, t) = \epsilon_0 \sum_i^N \vec{p}_i = \epsilon_0 N [\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X}\right) X(t)] \{\bar{E}_1(z, t) + \bar{E}_2(z, t)\}. \quad (2.10)$$

Для конкретизації цього виразу необхідно розрахувати залежність  $X(t)$  з рівняння вимушених коливань молекули під дією збурюючої сили двочастотного поля (2.6):

$$\ddot{X} + \gamma \dot{X} + \omega_v^2 X = -\frac{\varepsilon_0}{4m} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right) E_1 E_2^* e^{i[(\omega_1 - \omega_2)t - (k_1 - k_2)z]}, \quad (2.11)$$

Розв'язок цього рівняння шукатимемо у вигляді рівняння гармонічних коливань:

$$X(t) = \frac{1}{2} X_0 e^{i\omega t} + \text{к. с.} \quad (2.12)$$

Підставляючи його в (2.11) і знайдемо амплітуду вимушених коливань на різнищевій частоті  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$ :

$$X_0 = \frac{\frac{\varepsilon_0 \partial \alpha}{4m \partial X}}{\omega_v^2 - \Omega^2 + i\gamma\Omega} \cdot E_1 E_2^* \cdot e^{-i(k_1 - k_2)z}. \quad (2.13)$$

Підставимо (2.12) із амплітудою (2.13) у вираз для поляризації (2.10) і в отриманому виразі розглянемо доданки, утворені осцилюючою частиною поляризованості молекули (ті, що із співмножником  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial X}\right)$ ):

$$p(t)\vec{P} = \varepsilon_0 \sum_i^N \vec{p}_i = \frac{\varepsilon_0 N}{4} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right) (X_0 e^{i\Omega t} + X_0^* e^{-i\Omega t}) * [E_1(z)e^{i[(\omega_1 t - k_1 z)]} + E_1^*(z)e^{-i[(\omega_1 t - k_1 z)]} + E_2(z)e^{i[(\omega_2 t - k_2 z)]} + E_2^*(z)e^{-i[(\omega_2 t - k_2 z)]}]. \quad (2.12)$$

Вираз (2.12) містить чотири пари комплексно спряжених доданків, які описують чотири важливих компоненти нелінійної поляризації:

$$P_{\omega_{1s}}(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD^*(\omega_v, \Omega)} E_1 E_1^* E_2 e^{i[(\omega_1 - \Omega)t - k_2 z]} + \text{к. с.}, \quad (2.13)$$

$$P_{\omega_{2s}}(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD^*(\omega_v, \Omega)} E_2 E_2^* E_1 e^{i[(\omega_2 - \Omega)t - (2k_2 - k_1)z]} + \text{к. с.}, \quad (2.14)$$

$$P_{\omega_{1as}}(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD(\omega_v, \Omega)} E_1 E_1 E_2^* e^{i[(\omega_1 + \Omega)t - (2k_1 - k_2)z]} + \text{к. с.}, \quad (2.15)$$

$$P_{\omega_{2as}}(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD(\omega_v, \Omega)} E_2 E_2^* E_1 e^{i[(\omega_2 + \Omega)t - (k_1)z]} + \text{к. с.}, \quad (2.16)$$

де для спрощення записів введено позначення  $D(\omega_v, \Omega) = \omega_v^2 - \Omega^2 + i\gamma\Omega$ . Ці компоненти формально відповідають стоксовим  $\omega_{1s}, \omega_{2s}$  і антистоксовим  $\omega_{1as}, \omega_{2as}$  компонентам хвиль  $\omega_1, \omega_2$  на коливанні молекули з різницевою частотою  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$ .

Комплексні дробові співмножники у цих виразах мають зміст кубічної нелінійної сприйнятливості, що описує різні когерентні процеси Раманівського розсіяння. Вони однакові по модулю і схожі по структурі

$$\chi^{(3)} = \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD^*(\omega_v, \Omega)} \quad \text{або} \quad \chi^{(3)} = \frac{\varepsilon_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)^2}{16mD(\omega_v, \Omega)} \quad (2.17)$$

але описують поляризації, що виникають під дією комбінації різних хвиль і коливаються з різною частотою. Тому, для виявлення суті когерентних процесів, що описують ці компоненти, їх доцільно переписати у вигляді, що пов'язують частоту поляризації з частотами полів, що її утворюють.

Для цього підставимо в (2.13) – (2.16) вираз для різницевої частоти  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$  щоб отримати актуальні частоти полів, що беруть участь в утворенні кожної компоненти поляризації. В структурі запису частотної залежності кубічної нелінійної поляризації  $\chi^{(3)}(\omega)$  врахуємо причинно-наслідкову послідовність складових процесів когерентного розсіяння, що лежить в основі моделі і, відповідно, отриманих виразів (2.13-2.16): спочатку встановлення когерентних коливань молекул випромінюванням відповідних частот, потім розсіяння випромінювання певної частоти на цих коливаннях і, нарешті, утворення розсіяного випромінювання. Відповідно до цієї послідовності розставимо в  $\chi^{(3)}$  справа від косої риски частоти полів, що утворюють поляризацію в такому порядку: спочатку частоти полів, що збуджують когерентні коливання, а потім частоту хвилі, що розсіюється. Частоту ж утвореної поляризації (як наслідок) розташуємо зліва від риски.

Це дозволяє отримати записи компонент поляризації і відповідної їм нелінійних сприйнятливості в прозорій і зручній для аналізу формі [8]:

$$P_{\omega_2}(t) = P_{\omega_{1s}}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_2 / -\omega_1; \omega_2; \omega_1) |E_1|^2 E_2 e^{i[(\omega_2 t - k_2 z)]} + \text{к. с.} \quad (2.18)$$

$$P_{\omega_{cs}}(t) = P_{\omega_{2s}}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_{cs} / -\omega_1; \omega_2; \omega_2) E_2^2 E_1^* e^{i[(2\omega_2 - \omega_1) t - (2k_2 - k_1) z]} + \text{к. с.} \quad (2.19)$$

$$P_{\omega_{as}}(t) = P_{\omega_{1as}}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_{as} / \omega_1; -\omega_2; \omega_1) E_1^2 E_2^* e^{i[(2\omega_1 - \omega_2) t - (2k_1 - k_2) z]} + \text{к. с.} \quad (2.20)$$

$$P_{\omega_1}(t) = P_{\omega_{2as}}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_1 / \omega_1; -\omega_2; \omega_2) |E_2|^2 E_1 e^{i(\omega_1 t - k_1 z)} + \text{к. с.} \quad (2.21)$$

Наведена структура запису частот дозволяє відстежити взаємозв'язок полів і інтерпретувати когерентні ефекти, що описуються цими компонентами поляризації. Зокрема, в першій компоненті  $P_{\omega_2}(t) = P_{\omega_{1s}}(t)$  когерентні коливання збуджуються полями  $-\omega_1; \omega_2$ , а хвиля  $\omega_1$  розсіюється на них: тому частоти після косої риски розташовуються в послідовності  $-\omega_1; \omega_2; \omega_1$ . Розсіяне випромінювання осцилює на сумі цих частот  $\omega_2 =$

–  $\omega_1; \omega_2; \omega_1$  - тому зліва від риски розташовується  $\omega_2$ . В результаті маємо запис  $\chi^{(3)}(\omega_2 / -\omega_1; \omega_2; \omega_1)$ , в якому частота зліва від косої риски дорівнює сумі частот справа. Аналогічно записуються і інші компоненти поляризації та відповідні їм кубічні нелінійні сприйнятливості.

Компоненти (2.18 – 2.21) описують чотири основних когерентних Раманівських ефекти:

- $P_{\omega_2}(t)$  – стимульоване Раманівське підсилення (SRG – stimulated Raman gain);
- $P_{\omega_{cs}}(t)$  – когерентне Стоксове Раманівське розсіювання (CSRS – coherent Stokes Raman scattering);
- $P_{\omega_{as}}(t)$  – когерентне антистоксове розсіювання (CARS).
- $P_{\omega_1}(t)$  - стимульоване Раманівське ослаблення (SRL – stimulated Raman loss).

В зв'язку з цим ці компоненти перейменовані відповідно до їх фізичного змісту  $P_{\omega_{1s}} \rightarrow P_{\omega_2}$ ,  $P_{\omega_{2s}} \rightarrow P_{\omega_{cs}}$ ,  $P_{\omega_{1as}} \rightarrow P_{\omega_{as}}$ ,  $P_{\omega_{2as}} \rightarrow P_{\omega_1}$ . А саме: перша і четверта компоненти нелінійної поляризації в цьому списку коливаються на частотах хвиль біхроматичного збудження  $\omega_2, \omega_1$  і впливають на їх інтенсивність, а друга і третя компоненти генерують випромінювання на нових частотах  $\omega_{cs} = \omega_2 - \Omega$  і  $\omega_{as} = \omega_1 + \Omega$ , які відповідають когерентному стоксовому підсиленню SRG і когерентному антистоксовому розсіюванню CARS.

Діаграми переходів, що відповідають структурі кубічної нелінійної сприйнятливості всіх чотирьох процесів, наведені на рис.2.2. Ці діаграми відповідають по-перше комбінації частот хвиль, що задіяні в кожній послідовній стадії формування нелінійної поляризації відповідного когерентного процесу розсіювання і, по-друге враховують знак частоти задіяного випромінювання. А саме додатній частоті відповідає перехід в стан з більшою енергією ( $E_{fin} - E_{init} = \hbar\omega > 0$ ), а від'ємній – в стан з меншою енергією ( $E_{fin} - E_{init} = \hbar\omega < 0$ ), що рівнозначно ефектам поглинання і випромінювання. Відповідно до цього розглянемо детально всі когерентні процеси, наведені на рис. 2.2.

Відповідно до цих міркувань, стимульоване Раманівське підсилення SRG, що проявляється на частоті  $\omega_2$  завдяки розсіюванню хвилі  $\omega_1$  на когерентних коливаннях молекул з частотою  $-\Omega = -(\omega_1 - \omega_2)$  (див. (2.13)) описується чотирьох хвильовим процесом поглинання хвиль  $\omega_1$  і  $\omega_2$  і випромінювання тих же хвиль (Рис.2.2а) в послідовності, вказаній в частотній залежності нелінійної сприйнятливості  $\chi^{(3)}(\omega_2 / -\omega_1; \omega_2; \omega_1)$ . В

результаті, в цьому когерентному розсіянні спостерігається народження нових фотонів з енергіями  $\hbar\omega_2$ , які додаються до збуджуючої хвилі з такою ж частотою і підсилюють її. Це проявляється як стимульоване Раманівське підсилення випромінювання з частотою  $\omega_2$ .

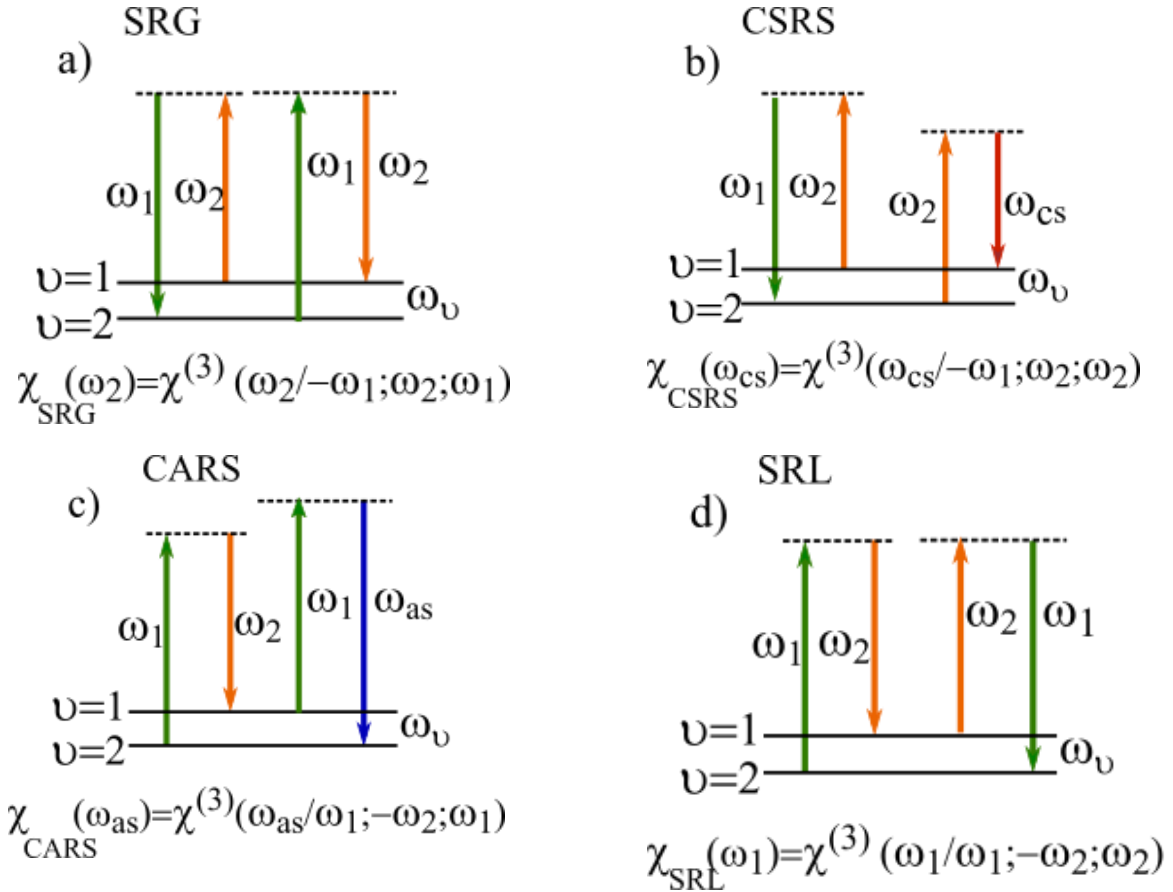


Рис. 2.2. Діаграми переходів і нелінійні сприйнятливості когерентних процесів Раманівського розсіяння: а) – стимульоване Раманівське підсилення; б) – когерентне Стоксове Раманівське розсіяння; в) – стимульоване Раманівське ослаблення; д) – когерентне антистоксове Раманівське розсіяння.

Когерентне Раманівське підсилення CSRS (рис.2.2b) проявляється як генерація випромінювання на новій частоті  $\omega_{\text{cs}}$  завдяки стоксовому розсіянню збуджуючого випромінювання  $\omega_2$  на когерентних коливаннях молекул з частотою  $-\Omega = -(\omega_1 - \omega_2)$  (див. 2.14). Воно описується чотирьох хвильовим процесом поглинання двох фотонів  $\omega_2$  і випромінювання фотонів  $\omega_1$  і  $\omega_{\text{cs}}$  в послідовності вказаній в  $\chi^{(3)}(\omega_{\text{cs}} / -\omega_1; \omega_2; \omega_2)$ . Це проявляється як народження нових фотонів з частотою  $\omega_{\text{cs}}$ , що відповідає когерентному стоксовому розсіянню на меншій частоті  $\omega_2$  збуджуючого поля.

Когерентне антистоксове Раманівське розсіяння CARS (рис.2.2с) проявляється як генерація випромінювання на новій частоті  $\omega_{as}$  завдяки антистоксовому розсіянню збуджуючого випромінювання  $\omega_1$  на когерентних коливаннях молекул з частотою  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$  (див. 2.14). Воно описується чотирьох хвильовим процесом поглинання двох фотонів  $\omega_1$  і випромінювання фотонів  $\omega_2$  і  $\omega_{as}$  в послідовності вказаній в  $\chi^{(3)}(\omega_{cs} / -\omega_1; \omega_2; \omega_2)$ . В підсумку це проявляється як народження нових фотонів з частотою  $\omega_{as}$ , що відповідає когерентному стоксовому розсіянню на більшій частоті  $\omega_1$  збуджуючого поля.

Стимульоване Раманівське ослаблення SRL (рис.2.2d), що проявляється на частоті  $\omega_1$  завдяки антистоксовому розсіянню хвилі  $\omega_1$  на когерентних коливаннях молекул з частотою  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$  (див. (2.16)) описується таким же чотирьох хвильовим процесом поглинання і випромінювання хвиль  $\omega_1$  і  $\omega_2$  як в процесі SRG, але в іншій послідовності, що визначається  $\chi^{(3)}(\omega_1 / \omega_1; -\omega_2; \omega_2)$ . На відміну від SRG воно проявляється в ослабленні збуджуючого випромінювання на частоті  $\omega_1$ , оскільки перевипромінена хвиля  $\omega_1$  має протилежну фазу коливань до падаючого потоку на цій частоті.

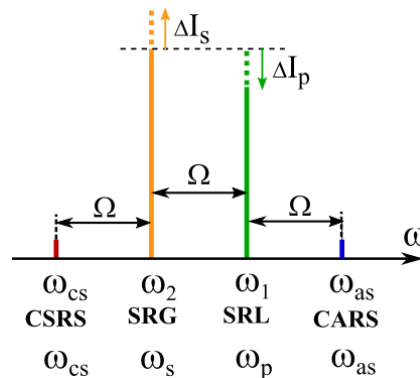


Рис.2.3. Компоненти когерентного Раманівського розсіяння і їх фізичний зміст. Пунктиром і стрілками показана зміна інтенсивності збуджуючого двочастотного випромінювання  $\omega_1, \omega_2$  при проходженні через зразок.

Ключовим фактором взаємодії хвиль  $\omega_1, \omega_2, \omega_{cs}$  і  $\omega_{cs}$  є те, що кожна з них зміщена відносно сусідньої по спектру на частоту молекулярних коливань. Саме когерентні молекулярні коливання породжують обмін енергією між ними, в результаті чого народжуються нові хвилі  $\omega_{cs}$  і  $\omega_{cs}$  обмінюються енергією із збуджуючими хвилями  $\omega_1, \omega_2$  і (рис.2.3). В зв'язку з цим всі чотири типи когерентного Раманівського розсіяння можна вважати частинами процесу чотирьох хвильового змішування хвиль  $\omega_1, \omega_2, \omega_{cs}$  і  $\omega_{cs}$ .

Найбільш важливим з точки зору застосувань є CARS [7, 8]. Вираз для амплітуди його поля можна отримати із вкороченого рівняння (2.9) з поляризацією (2.20). Підставляючи останнє в (2.9), матимемо:

$$\frac{dE_{as}}{dz} e^{i(\omega_{as}t - k_{as}z)} = i \frac{\mu_0 \varepsilon_0}{k_{as}} \chi^{(3)}(\omega_{as} / \omega_1; -\omega_2; \omega_1) E_1^2 E_2^* \frac{\partial^2}{\partial t^2} e^{i[\omega_{as} t - (2k_1 - k_2)z]}, \quad (2.22)$$

де  $\omega_{as} = (2\omega_1 - \omega_2)$ .

Після диференціювання, ділення на експоненту  $\exp i(\omega_{as}t - k_{as}z)$  і оптимізації записів матимемо

$$\frac{dE_{as}}{dz} = -i \frac{\mu_0 \varepsilon_0 \omega_{as}^2}{k_{as}} \chi^{(3)}(\omega_{as} / \omega_1; -\omega_2; \omega_1) E_1^2 E_2^* e^{i\Delta k z}, \quad (2.23)$$

$$\text{де} \quad \Delta k = (2k_1 - k_2 - k_{as}) \quad (2.23)$$

розлад хвильових векторів взаємодіючих хвиль.

Інтегруючи по довжині середовища в припущенні слабкого перетворення збудовуючих хвиль в розсіяне випромінювання (наближення заданого поля) отримаємо:

$$E_{as} = -ig \chi^{(3)} E_1^2 E_2^* \int_0^z e^{i\Delta k z} dz, \quad (2.24)$$

де для спрощення запису позначено  $g = \mu_0 \varepsilon_0 \omega_{as}^2 / k_{as}$ . Звідки впливає амплітуда і інтенсивність когерентного антистоксового Раманівського розсіяння:

$$E_{as} = -ig \chi^{(3)} E_1^2 E_2^* e^{i\Delta k z/2} \text{sinc}(\Delta k z/2), \quad (2.25)$$

$$I_{as} \sim E_{as} E_{as}^* = g^2 |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2^2 \text{sinc}^2\left(\Delta k z/2\right) z^2, \quad (2.25)$$

Де введена функція  $\text{sinc}^2\left(\Delta k z/2\right) = \left(\frac{\sin^2(\Delta k z/2)}{(\Delta k z/2)^2}\right)^2 \sim \delta(\Delta k z)$ , яка є одним із

математичних виразів для  $\delta$ -функції, що відмінна від нуля лише в околі нульового значення її аргумента, тобто при  $\Delta k = 0$ . Відповідно до (2.23) це відповідає умові фазового синхронізму

$$k_{as} = 2k_1 - k_2, \quad (2.26)$$

яку можна інтерпретувати як узгодження фаз хвиль нелінійної поляризації  $P_{\omega_{as}}$ , що задається в (2.20) хвильовим вектором  $(2k_1 - k_2)$ , і антистоксового випромінювання, що розповсюджується з хвильовим вектором  $k_{as}$ . При цій умові всі новонароджені в кожній точці хвилі антистоксового випромінювання когерентно сумуються вздовж напрямку їх розповсюдження внаслідок конструктивної інтерференції. В результаті інтенсивність антистоксового випромінювання зростає як квадрат пройденої відстані, що характерно для



конструктивної багатопроменевої інтерференції, інтенсивність якої пропорційна квадрату кількості цих пучків, яка в даному випадку пропорційна  $z$ .

Іншою важливою особливістю є те, що внаслідок частотної дисперсії умова фазового синхронізму не може бути виконана чисто арифметично, що відповідало б колінеарному розташуванню хвильових векторів. Дійсно, враховуючи, зв'язок хвильового вектора із показником заломлення  $k = \frac{\omega}{c}n(\omega)$ , легко переконатися, що умова синхронізму

$$\frac{\omega_{as}}{c}n(\omega_{as}) = 2\frac{\omega_1}{c}n(\omega_1) - \frac{\omega_2}{c}n(\omega_2) \quad (2.26a)$$

може задовольнятися одночасно із співвідношенням між частотами взаємодіючих хвиль  $\omega_{as} = (2\omega_1 - \omega_2)$  лише при умові рівності показників заломлення, що при наявності дисперсії неможливо. Тим більше, що частоти взаємодіючих хвиль, які відрізняються на частоту молекулярних коливань, достатньо сильно відрізняються, що призводить до суттєвої відмінності відповідних ним показників заломлення.

В зв'язку з цим умова (2.26) може задовольнятися лише векторно, що означає, що генероване антистоксове випромінювання розповсюджується під кутом до збуджуючих хвиль  $\omega_1, \omega_2$  (рис.2.4).

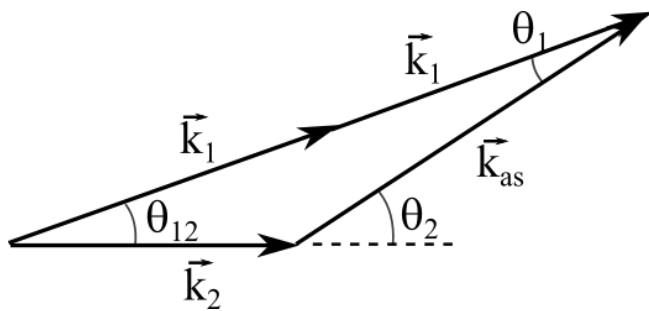


Рис.2.4. Діаграма хвильових векторів, що відповідають хвильовому синхронізму CARS.

Ця обставина дуже важлива при реалізації CARS. З одного боку вимога синхронізму вимагає узгодження хвильових векторів збуджуючого випромінювання і CARS, що ускладнює експеримент. З іншого боку це дозволяє провести кутову селекцію випромінювання CARS на фоні інших світлових потоків, зокрема люмінесценції.

Незвичайним є спектр сигналу CARS, який формується під впливом інтерференції двох хвиль, розсіяних на вимушених

(отже когерентних) коливаннях: резонансно збуджених молекул, і молекул та атомів з іншою частотою, які перебувають поза резонансом. Внаслідок цього нелінійна сприйнятливість, відповідальна за когерентне Раманівське розсіяння, містить дві складові [8]: резонансну  $\chi_R^{(3)}$  - залежну від різницевої частоти  $\Omega$ , що описується виразами типу (2.17), і нерезонансну  $\chi_{NR}^{(3)}$ , яка є константою:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}. \quad (2.27)$$

Підставляючи сумарну нелінійну сприйнятливість в (2.25), матимемо:

$$I_{as} \sim \left| \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)} \right|^2 \quad (2.28a)$$

$$\sim \left| \chi_R^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{NR}^{(3)} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[ \chi_R^{(3)} \chi_{NR}^{(3)*} \right] \quad (2.28б)$$

$$\sim \left| \chi_R^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{NR}^{(3)} \right|^2 + 2 \chi_{NR}^{(3)} \operatorname{Re} \left[ \chi_R^{(3)} \right] \quad (2.28в),$$

Звідси видно, що інтенсивність випромінювання CARS містить три складові. По порядку їх розташування (2.28) вони відповідають:

- резонансній компоненті  $\left| \chi_R^{(3)} \right|^2$ , яка містить спектральну інформацію про всі молекулярні коливання;
- нерезонансній компоненті, яка не залежить від частоти;
- компоненті, що є сумішшю резонансного (пропорційного дійсній

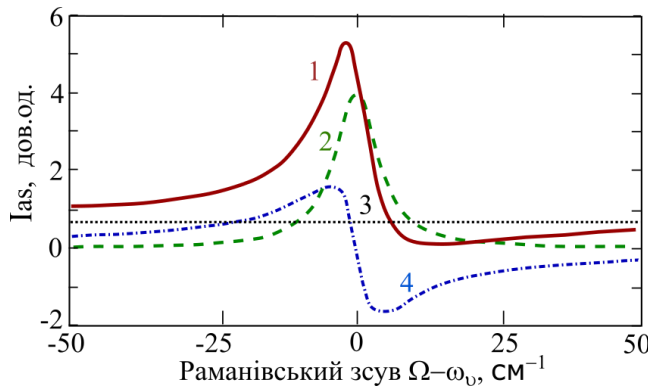


Рис.2.5. Спектр антистоксового випромінювання CARS (1) і його компоненти: резонансна (2), нерезонансна (3) і гетеродинна (4) в залежності від відхилення різницевої частоти  $\Omega = (\omega_1 - \omega_2)$  від резонансу, що відповідає умові  $\Omega - \omega_v = 0$ .

CARS (1) по відношенню до контура лінії Раманівського розсіяння (2), що описується резонансною компонентою  $\left| \chi_R^{(3)} \right|^2$ . Внаслідок цього максимум CARS зсувається відносно максимуму Раманівської лінії в сторону від'ємних значень відхилення  $\Omega - \omega_v$  від резонансу, що по шкалі скануючої частоти  $\omega_2$  відповідає зсуву у високочастотну сторону. На низькочастотному стороні від резонансу сигнал має мінімум, в результаті спектр сигналу несиметричний відносно точки резонансу. Форма гетеродинної компоненти описується виразом

$$\operatorname{Re} \left[ \chi_R^{(3)} \right] \sim \frac{\omega_v^2 - \Omega^2}{(\omega_v^2 - \Omega^2)^2 + (\gamma \Omega)^2} \quad (2.29)$$

Завдяки своїм властивостям когерентне антистоксове Раманівське розсіяння CARS має незаперечну перевагу над класичним методом спектроскопії Раманівського розсіяння, що ґрунтується спонтанному розсіянні. Завдяки когерентному характеру розсіяння КАРС сигнал має набагато кращі параметри по відношенню до спонтанного антистоксового раманівського розсіяння: вище ( $\sim 10^5$  раз) відношення сигнал-шум, набагато меншу розбіжність ( $\sim 10^{-4}$  раз) пучка, високе спектральне розділення (рівне ширині лінії лазерного збудження), практично повне усунення впливу люмінесцентного засвічування досліджуваних речовин. Скануючи різницю частот ( $\omega_1 - \omega_2$ ), можна по черзі налаштовуватись на резонанс з різними коливаннями молекул і таким чином послідовно реєструвати весь спектр коливань, активних в раманівському розсіянні.

Завдяки більшій ефективності розсіяння на когерентному ансамблі молекул інтенсивність сигналу CARS переважає інтенсивність спонтанного Раманівського розсіяння на багато порядків. Хоч порівнювати чутливості цих методів можна лише приблизно із-за різних параметрів випромінювання використовуваних лазерів (в CARS імпульсно-періодичні лазери, а в класичній Раманівській спектроскопії - неперервні) і оцінки різних авторів відрізняються на порядки, проте це все рівно велика цифра. Так, оцінки, проведені в [10] дають перевагу в чутливості CARS на одинадцять порядків.

Завдяки набагато вищій ефективності розсіяння і колімованості розсіяного випромінювання інтенсивність випромінювання CARS набагато вище інтенсивності люмінесценції, яка є часто непереборною перешкодою в класичній Раманівській спектроскопії, оскільки її інтенсивність навпаки набагато переважає інтенсивність спонтанно розсіяного Раманівського випромінювання, а її спектр розташований в тій же області що і розсіяне випромінювання. Важливою перевагою CARS є також те, що частота випромінювання його сигналу лежить в антистоксовій області, де відсутній сигнал люмінесценції досліджуваних молекул і проблеми накладання люмінесцентного і розсіяного випромінювання нема.

Іншою важливою перевагою випромінювання КАРС є те, що воно розповсюджується під кутом до пучка лазерного збудження як і звичайне вимушене антистоксове розсіяння і, отже його легко відділити від інтенсивного лазерного випромінювання звичайною діафрагмою. Накінець важливою перевагою є висока роздільна здатність реєстрації спектрів, яка забезпечуються малою шириною лазерного випромінювання ( $\sim 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>).

На рис. 2.5 наведений приклад оптичної схеми реєстрації Раманівських спектрів методом CARS, в якій враховані всі особливості цього явища. Основою установки є два лазери: неодимовий на ітрій алюмінієвому гранаті (YAG: Nd<sup>3+</sup>) з подвоєнням частоти ( $2\omega \rightarrow \lambda=532$  нм) на нелінійному кристалі (NL) і лазер на органічному барвнику (dye лазер), який накачується випромінюванням цієї гармоніки і генерує випромінювання змінної довжини хвилі на частоті  $\omega_d$ . Обидва випромінювання створюють біхроматичне поле збудження з частотами  $2\omega=\omega_1$  і  $\omega_d=\omega_2$  необхідне для збудження CARS в досліджуваному зразку. Пучки обох лазерів розвернуті один відносно одного

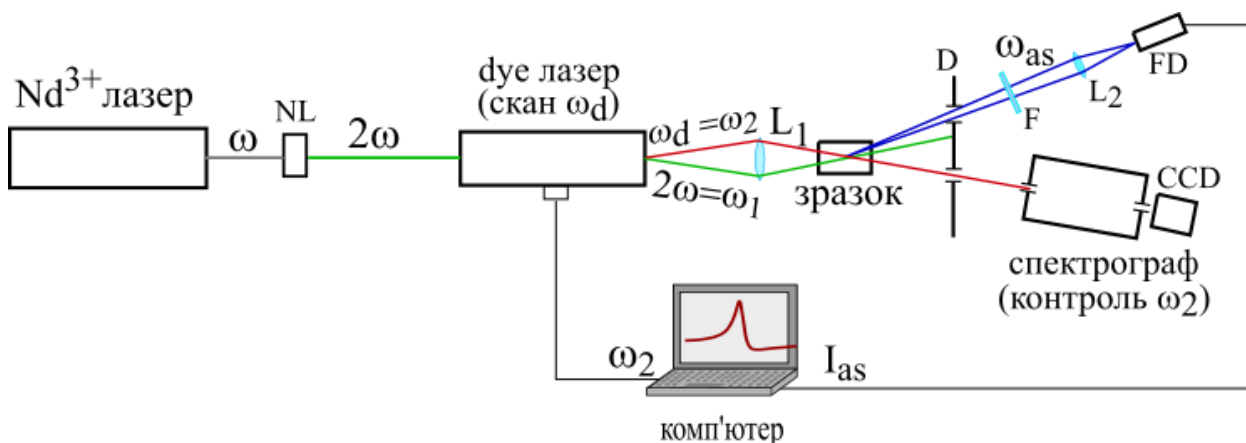


Рис.2.6. Оптична схема установки для реєстрації випромінювання CARS.

на кут, що задовольняє умову синхронізму.

Діафрагма D розташована в напрямі розповсюдження цього сигналу для кутової селекції випромінювання CARS на фоні іншого випромінювання. Виділений діафрагмою сигнал спектрально селектується фільтром або монохроматором. Інтенсивність розсіяного випромінювання  $\omega_{as}$  реєструється фотоприймачем FD в залежності від частоти  $\omega_2 = \omega_d$  випромінювання лазера на барвнику, що пере налаштовується завдяки дисперсійному елементу в його резонаторі. Сканування частоти лазера на барвнику контролюється спектрографом з CCD лінійкою. Форма CARS сигналу реєструється на екрані комп'ютера, на який заводяться сигнали пропорційні частоті випромінювання.

## Література

1. Ящук В.П. Вимушене Раманівське розсіяння світла. Метод. Посібник. 2024. 24с. [https://optics.knu.ua/wp-content/uploads/2024/05/Vymushene\\_Ramanivske\\_rozsiyannya\\_16.pdf](https://optics.knu.ua/wp-content/uploads/2024/05/Vymushene_Ramanivske_rozsiyannya_16.pdf)
2. А.Ярив. Квантовая электроника и нелинейная оптика. М. 1980, 488с.
3. М.У.Білий. Основи нелінійної оптики та її застосування. (навчальний посібник), К., 1999 107с.
4. R.L. Sutherland, D.G.McLean, S. Kirkpatrick. Handbook of Nonlinear Optics, second edition. New York, Basel. 2003, 963 p
5. В.К.Милославский. Нелинейная оптика. Харьков, 2008, 312 с.
6. И.Р.Шен. Принципы нелинейной оптики. М., 1989, 559с.
7. М.М. Сущинский. Вынужденное рассеяние света. М.,1985, 175с.
8. E.O. Potma and S. Mukamel. Theory of Coherent Raman scattering (in book “Coherent Raman Scattering Microscopy” edited Ji-Xin Cheng and X.S. Xie, 1 st edit). Taylor & Francis &, 2013, 610p.
9. H Rigneault and P Berto. Tutorial: Coherent light matter interaction process. Appl.Photonics 3, 091101, 2018.
10. W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, and A. B. Harvey. A Review of the Theory and Application of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS). Appl.Spectr. V31, N4, 1977. P.253.