

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ИНВЕРСИИ НАСЕЛЕННОСТЕЙ И УСИЛЕНИИ ИНФРАКРАСНОГО СИГНАЛА НА ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЯХ МОЛЕКУЛ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ВКР

М. А. Ковнер, Б. А. Медведев и О. М. Париков

Установлены условия получения инверсии населенностей и усиления ИК сигнала между возбужденными уровнями, относящимися к различным нормальным колебаниям молекулы, при нестационарном ВКР.

Создание генераторов коротких и ультракоротких импульсов стимулировало теоретические и экспериментальные исследования в области нестационарных нелинейных оптических явлений [1]. В частности, в работах [2, 3] показано, что в условиях локальной нестационарности возможно создание инверсии населенностей между основным и возбужденными колебательными уровнями перехода, активного в ВКР. В настоящей работе исследуется возможность получения инверсии населенностей и усиления ИК сигнала между возбужденными уровнями, относящимися к различным нормальным колебаниям молекулы, при нестационарном ВКР. В стационарном режиме на такую возможность было указано в работе [4].

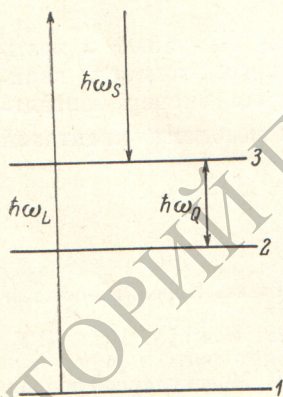


Схема уровней для ИК генерации при ВКР (индексы L , S , Q относятся к лазерному, стоксовому и ИК излучениям).

Мы исследуем случай, когда длительность возбуждающего излучения много меньше времен продольной релаксации (T_1). На рисунке приведена рабочая схема уровней. Уровни 2 и 3 относятся к различным нормальным колебаниям. При этом переход $1-3$ разрешен в КР, но запрещен в ИК спектре, а переход $2-3$ запрещен в КР, но разрешен в ИК области.

Известно, что при равновесном распределении населенности колебательных уровней довольно быстро убывают с ростом их энергии. Поэтому даже небольшое обеднение населенности уровня 1 (в пределах 1—10%) за счет переброса частиц на уровень 3 при нестационарном ВКР может служить причиной появления инверсии населенностей между уровнями 2 и 3. В данной работе мы интересуемся явлениями, происходящими при незначительном изменении населенности уровня 1, и поэтому будем считать, что в рассматриваемом процессе населенность уровня 1 не меняется и равна своему равновесному значению.

Исследования проводятся нами с помощью кинетических уравнений для матрицы плотности. При этом гамильтониан взаимодействия поля и молекулы записывается в виде

$$V = -\hat{\epsilon}_L \tilde{E}_S^* e^{-i\omega_{13}t} - \frac{1}{2} \hat{\rho} \tilde{E}_Q e^{-i\omega_{23}t} + \text{к. с.}, \quad (1)$$

где \hat{a} — оператор поляризуемости, \hat{p} — оператор дипольного момента, $\tilde{E}_L, \tilde{E}_S, \tilde{E}_Q$ — амплитуды действующих значений лазерного, стоксового и ИК полей соответственно. Первый член в (1) и учитывает КР на уровнях 1—3, а второй — ИК переходы между уровнями 2—3. Если пренебречь релаксационными процессами, связанными с временами T_1^i , то исходная система кинетических уравнений для матрицы плотности в предположении взаимодействия и в приближении заданного значения населенности уровня 1 будет иметь вид

$$\dot{R}_{12} + \frac{1}{T_{12}} R_{12} = A_{32} R_{13} - A_{13} R_{32}, \quad (2a)$$

$$\dot{R}_{13} + \frac{1}{T_{13}} R_{13} = A_{13} (R_{11} - R_{33}) + A_{23} R_{12}, \quad (2б)$$

$$\dot{R}_{23} + \frac{1}{T_{23}} R_{23} = A_{23} (R_{22} - R_{33}) + A_{13} R_{21}, \quad (2в)$$

$$\dot{R}_{22} = 2 \operatorname{Re} (A_{32} R_{23}), \quad (2г)$$

$$\dot{R}_{33} = 2 \operatorname{Re} (A_{13} R_{31}) + 2 \operatorname{Re} (A_{23} R_{32}), \quad (2д)$$

$$R_{11} = R_{11}^e, \quad (2е)$$

где

$$A_{13} = -\frac{i}{\hbar} \alpha_{13} \tilde{E}_L \tilde{E}_S^* = -A_{31}^*, \quad A_{23} = -\frac{i}{2\hbar} p_{23} \tilde{E}_Q = -A_{32}^*, \quad (3)$$

T_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) — времена поперечной релаксации для соответствующих переходов. Верхний индекс e указывает на равновесное значение.

Решение системы (2) будем искать в приближении заданных полей, считая для упрощения, что

$$\tilde{E}_\beta = \begin{cases} E_\beta = \text{const}, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (\beta = L, S, Q).$$

В противном случае систему (2) нужно решать совместно с уравнениями Максвелла, что не представляется возможным. Более того, точное решение одной системы (2) слишком громоздко и его теоретический анализ затруднителен. В связи с этим учтем, что $R_{33} \ll R_{11} = R_{11}^e$, и будем решать систему (2) методом последовательных приближений по ИК полю. В нулевом приближении ($E_Q = 0$) решение (2) имеет следующий вид:

$$R_{12}^{(0)} = R_{23}^{(0)} = 0, \quad R_{13} = A_{13} R_{11}^e T_{13} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{13}}}\right), \quad R_{22}^{(0)} = R_{22}^e, \quad (4)$$

$$\Delta^{(0)} = 2 |A_{13}|^2 T_{13} R_{11}^e \left[t + T_{13} \left(e^{-\frac{t}{T_{13}}} - 1 \right) \right] + \Delta^e, \quad (5)$$

$$\Delta = R_{33} - R_{22}.$$

Индекс в скобках сверху здесь и далее означает номер приближения по ИК полю.

Проведем анализ возможности получения инверсии населенностей между уровнями 2 и 3 в двух случаях.

Случай I. $t \ll T_{ik}$.

Случай II. $T_{ik} \ll t \ll T_1^i$. Такая ситуация может быть реализована, ввиду того что обычно поперечные времена релаксации много меньше продольных времен [5].

В случае I имеем

$$\Delta_1^{(0)} = |A_{13}|^2 R_{11}^e t^2 + \Delta^e. \quad (6)$$

Тогда инверсия населенностей между уровнями 2 и 3 возможна при $|A_{13}|^2 R_{11}^e t^2 > |\Delta^e|$, откуда получаем величину произведения напряженностей

лазерного и стоксового полей, необходимых для достижения инверсии в момент $t_{\text{пор.}}$,

$$|E_L E_S| = \hbar t_{\text{пор.}}^{-1} \alpha_{13}^{-1} (|\Delta^e| / R_{11}^e)^{1/2}. \quad (7)$$

При $\alpha_{13} \sim 10^{-25} \text{ см}^3$, $t_{\text{пор.}} \sim 10^{-12} \text{ сек.}$, $\Delta^e \sim 10^{-2}$, $R_{11}^e \sim 1$, $I_S \sim 0.1 I_L$ (I_L , I_S — интенсивности лазерного и стоксового полей) имеем $I_L \sim \sim 10^{11} \text{ Вт/см}^2$). Таким образом, инверсия населенностей достигается при весьма значительных интенсивностях возбуждающего излучения.

В случае II из (5) следует

$$\Delta_{\text{II}}^{(0)} = 2 |A_{13}|^2 T_{13} R_{11}^e t + \Delta^e, \quad (8)$$

откуда можно найти произведение напряженностей лазерного и стоксового полей, необходимых для достижения инверсии населенностей между уровнями 2 и 3 в момент $t_{\text{пор.}}$,

$$|E_L E_S| = \hbar \alpha_{13}^{-1} |\Delta^e|^{1/2} (2 t_{\text{пор.}} T_{13} R_{11}^e)^{-1/2}. \quad (9)$$

Для жидкостей при $T_{13} \sim 10^{-11} \text{ сек.}$ и значениях α_{13} , Δ^e , R_{11}^e , приведенных выше, $t_{\text{пор.}} \sim 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$ (в конденсированных средах $T_{ik}/T_1 \sim \sim 10^{-5} \div 10^{-9} \text{ сек.}$ [5]), $I_S \sim 0.1 I_L$ имеем $I_L \sim 10^8 \text{ Вт/см}^2$.

Для газов при $T_{13} \sim 10^{-8} \text{ сек.}$ и прежних значениях α_{13} , Δ^e , R_{11}^e , $t_{\text{пор.}} \sim 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$ (в случае газов $T_1^i \sim 10^{-1} \div 10^{-3} \text{ сек.}$ [6]) и $I_S = 0.1 I_L$ получаем $I_L \sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$. Из сравнения оценок, проведенных по формулам (7) и (9), видно, что в случае II инверсия населенностей может быть достигнута при напряженностях лазерного и стоксового полей, значительно меньших, чем в случае I.

Рассмотрим теперь возможность усиления ИК сигнала на переходе 2—3 при накачке нестационарным ВКР. Для этого следует рассчитать мощность поглощения электромагнитной энергии на частоте ИК сигнала в единице объема среды, которая дается формулой

$$W = \text{Re} \int_{\Omega} i \omega_{32} P E_Q^* = 2 \hbar \omega_{32} N \text{Re} (R_{23} A_{23}^*), \quad (10)$$

где P определяет действительную поляризацию P_d на частоте ИК излучения по формуле $P_d = P e^{i \omega_{32} t} + \text{к. с.}$, а N — число частиц в единице объема. Предполагается, что среда изотропна и поляризация параллельна вызывающему ее полю. Усиление ИК сигнала имеет место при $W < 0$. Так как $R_{23}^{(0)} = 0$ (в нулевом приближении полагаюсь, что $E_Q = 0$), то для определения поглощаемой мощности необходимо решить систему уравнений (2) в первом приближении по ИК полю. При этом оказывается, что $R_{ii}^{(1)} = R_{ii}^{(0)}$, где $i = 2, 3$, и, следовательно, движение населенностей в первом приближении по ИК полю точно такое же, как и в нулевом. Таким образом, $\Delta_I^{(1)} = \Delta_{\text{II}}^{(0)}$, $\Delta_{\text{II}}^{(1)} = \Delta_{\text{II}}^{(0)}$, где $\Delta_I^{(0)}$ и $\Delta_{\text{II}}^{(0)}$ даются формулами (6), (8) соответственно и, следовательно, остаются справедливыми в первом приближении по ИК полю [формула (7) для случая I и формула (9) для случая II].

Недиагональные элементы матрицы плотности, вычисленные в первом приближении по ИК полю, отличаются от недиагональных элементов нулевого приближения. Для случая I имеем в первом приближении

$$(R_{23}^{(1)})_I = A_{23} \left(|\Delta^e| - \frac{1}{3} |A_{13}|^2 R_{11}^e t^2 \right) t. \quad (11)$$

Подставляя это выражение в (10), находим

$$W_I^{(1)} = 2 \hbar \omega_{32} N |A_{23}|^2 \left(|\Delta^e| - \frac{1}{3} |A_{13}|^2 R_{11}^e t^2 \right) t. \quad (12)$$

Условие $W_I^{(1)} < 0$ выполняется (и, следовательно, происходит усиление ИК сигнала) при $t > t_{\text{г.с.}}$, где $t_{\text{г.с.}}$ дается формулой

$$t_{\text{г.с.}} = \sqrt{3} \frac{\hbar}{\alpha_{13} |E_L E_S|} \left(\frac{|\Delta^e|}{R_{11}^e} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Если вернуться к формуле (7) и разрешить ее относительно $t_{\text{пор.}}$, то можно показать, что $t_{\text{yc.}} = \sqrt{3}t_{\text{пор.}}$, т. е. усиление ИК сигнала отстает от момента создания инверсии населенностей между уровнями 2 и 3.

Перейдем к случаю II. Выражение для $(R_{33}^{(1)})_{\text{II}}$ может быть записано в виде

$$(R_{33}^{(1)})_{\text{II}} = -2A_{23} |A_{13}|^2 T_{13} T_{23} R_{11}^e t + A_{23} T_{23} |\Delta^e|. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (10), находим

$$W_{\text{II}}^{(1)} = -2\hbar\omega_{32} N |A_{23}|^2 T_{23} \Delta_{\text{II}}^{(0)}, \quad (15)$$

где $\Delta_{\text{II}}^{(0)}$ дается формулой (8). Из (15) следует, что $W_{\text{II}}^{(1)} < 0$, и, следовательно, имеет место усиление ИК сигнала при $t > t_{\text{yc.}}$, где $t_{\text{yc.}}$ дается формулой

$$t_{\text{yc.}} = \frac{\hbar^2}{2\alpha_{13}^2 |E_L E_S|^2} \frac{|\Delta^e|}{T_{13} R_{11}^e}. \quad (16)$$

Разрешая формулу (9) относительно $t_{\text{пор.}}$, получаем $t_{\text{yc.}} = t_{\text{пор.}}$, т. е. усиление ИК сигнала возникает одновременно с созданием инверсии населенностей между уровнями 2 и 3.

Условие применимости используемого нами метода последовательных приближений может быть для случая I сформулировано в виде

$$|(R_{33}^{(2)})_{\text{I}} - (R_{33}^{(0)})_{\text{I}}| \ll |(R_{33}^{(0)})_{\text{I}}|. \quad (17)$$

Из решения системы (2) следует, что $(R_{33}^{(0)})_{\text{I}} = (R_{33}^{(1)})_{\text{I}} = \Delta_{\text{I}}^{(0)} + R_{22}^e$, где $\Delta_{\text{I}}^{(0)}$ дается формулой (6), а

$$(R_{33}^{(2)})_{\text{I}} = (R_{33}^{(0)})_{\text{I}} + A_{23}^2 |\Delta^e| t^2 - \frac{1}{6} |A_{23}|^2 |A_{13}|^2 R_{11}^e t^4.$$

Используя (17), получаем теперь достаточные условия, налагаемые на допустимые значения полей в случае I,

$$|E_Q| \ll \frac{2\alpha_{13}}{p_{23}} |E_L E_S| \left(\frac{R_{11}^e}{|\Delta^e|} \right)^{1/2}, \quad |E_Q| \ll \frac{\sqrt{6}}{t} \frac{\hbar}{p_{23}}. \quad (18)$$

При $p_{23} \sim 10^{-20}$ ед. CGSE, значениях α_{13} , $t \sim t_{\text{пор.}}$, Δ^e , R_{11}^e , I_L и I_S , приведенных после формулы (7), получим из (17) $|E_Q| \ll 2 \cdot 10^5$ ед. CGSE.

В случае II, условие применимости метода последовательных приближений формулируется аналогично условию (17)

$$|(R_{33}^{(2)})_{\text{II}} - (R_{33}^{(0)})_{\text{II}}| \ll |(R_{33}^{(0)})_{\text{II}}|. \quad (19)$$

Решая систему (2), находим, что $(R_{33}^{(0)})_{\text{II}} = (R_{33}^{(1)})_{\text{II}} = \Delta_{\text{II}}^{(0)} + R_{22}^e$, где $\Delta_{\text{II}}^{(0)}$ дается выражением (8), и

$$(R_{33}^{(2)})_{\text{II}} = (R_{33}^{(0)})_{\text{II}} - 2 |A_{23}|^2 |A_{13}|^2 T_{13} T_{23} R_{11}^e t^2 - 2 |A_{23}|^2 T_{23} \Delta^e t.$$

Подставляя $(R_{33}^{(2)})_{\text{II}}$ и $(R_{33}^{(0)})_{\text{II}}$ в (19), найдем достаточные условия, налагаемые на допустимые значения полей в случае II,

$$|E_Q| \ll \frac{2\hbar}{p_{23} \sqrt{T_{23} t}}, \quad |E_Q| \ll \frac{2\alpha_{13}}{p_{23}} |E_L E_S| \sqrt{\frac{T_{13} R_{11}^e}{T_{23} |\Delta^e|}}. \quad (20)$$

При $p_{23} \sim 10^{-20}$ ед. CGSE, $T_{23} \sim T_{13}$ и значениях α_{13} , T_{13} , $t \sim t_{\text{пор.}}$, Δ^e , R_{11}^e , I_L , I_S , приведенных после формулы (9), получим из (20) $|E_Q| \ll 2 \cdot 10^2$ ед. CGSE для жидкостей и $|E_Q| \ll 2 \cdot 10^{-1}$ ед. CGSE для газов.

Предложенная выше модель усиления сигнала между возбужденными колебательными уровнями молекул может быть реализована в ряде веществ, активных в ВКР. В частности, для бензола рабочими могут быть

уровни, соответствующие колебаниям 992 и 673 см^{-1} . При этом усиление ИК сигнала будет происходить на разностной частоте 319 см^{-1} .

Авторы благодарны П. А. Апанасевичу, С. А. Ахманову и М. М. Сущинскому за консультации, полезные советы и внимание к работе.

Литература

- [1] С. А. Ахманов, И. А. Ковригин, А. П. Сухоруков, Р. В. Хохлов, А. С. Чиркин. Письма в ЖЭТФ, 7, 237, 1968.
- [2] Б. А. Медведев. ЖЭТФ, 60, 33, 1971.
- [3] М. А. Ковнер, Б. А. Медведев. Тез. докл. XVII Всес. съезда по спектр. Лазерная спектроскопия и спектроскопия твердого тела, 26, Минск, 1971.
- [4] В. С. Горелик, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, В. А. Чирков. Письма в ЖЭТФ, 4, 52, 1966.
- [5] П. Г. Крюков, В. С. Летохов. Усп. физ. наук, 99, 169, 1969.
- [6] J. C. Polanyi. J. Chem. Phys., 34, 347, 1961.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.