УДК 535.375.01

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЯХ ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ МОЩНОЙ РЕЗОНАНСНОЙ НАКАЧКИ

А. Ф. Букатин, В. Л. Дербов, М. А. Ковнер и *С. К. Потапов*

Исследовано колебательное комбинационное рассеяние молекулами, подвергающимися действию дополнительной накачки, резонансной по отношению к электронному переходу. Использование квазиэнергетического подхода при решении уравнений для матрицы плотности приводит к явным формулам для тензора рассеяния и восприимчивостей. Последние имеют обычный вид, с молекулярными параметрами, измененными полем накачки. Рассмотрены три типа возможных процессов рассеяния. Показано, что один из них является эффективным механизмом перестраиваемого по частоте комбинационного рассеяния в инфракрасном диапазоне.

Одним из методов преобразования частоты и изучения вибронных состояний молекул может быть молекулярное комбинационное рассеяние нерезонансного (или квазирезонансного) света в присутствии дополнительной накачки, резонансной электронному переходу. Рассеяние будет одновременно происходить на уровнях основного и возбужденного электронных состояний. Кроме того, возможно трехфотонное комбинационное рассеяние с участием обеих групп уровней. Как будет показано ниже, рассеяние инфракрасного света последнего типа может быть во много раз интенсивнее инфракрасного комбинационного рассеяния (ИККР) на колебательных уровнях одного из электронных состояний [1, 2], что указывает на возможность эффективно реализовать ИККР. Теория, учитывающая интерференцию указанных процессов и параметрическое воздействие резонансного излучения (заселение уровней возбужденного состояния, изменение молекулярных параметров [3, 4]), может быть построена с использованием перехода к квазиэнергетическому представлению в уравнениях для матрицы плотности [1, 2]. Перейдем к изложению этой теории.

1. Модельная система уровней. Уравнения для матрицы плотности в квазиэнергетическом представлении

Основное и возбужденное электронные состояния молекул будем моделировать двумя группами близких уровней (рис. 1).

Индекс q нумерует уровни нижней группы, m — верхней. Предположим, что расстояние между группами гораздо больше расстояний между уровнями одной группы, т. е.

$$|\omega_{mq}| \gg |\omega_{qq'}|, \quad |\omega_{mm'}|.$$

Уравнение для матрицы плотности молекулы ρ в представлении взаимодействия имеет вид (1)

$$i\hbar\dot{\rho} = [V_p + V_s, \rho] + i\hbar\gamma\rho, \tag{1}$$

где $V_p = -\mathbf{p}\mathbf{E}_p(t)$, $V_s = -\mathbf{p}\mathbf{E}_s(t)$ — гамильтониан взаимодействия системы с полем накачки и рассеиваемого излучений; p — оператор дипольного момента, γ — релаксационная матрица, имеющая для невырожденной системы уровней вид

$$\gamma_{r,\,n;\,k,\,l} = \tau_{rn}^{-1}\delta_{nk}\delta_{nl}(1-\delta_{rn}) - \sum_s W_{rs}\delta_{rn}\delta_{nk}\delta_{kl} + W_{kr}\delta_{rn}\delta_{kl}(1-\delta_{rk}), \tag{2}$$

где τ — время поперечной релаксации, W — вероятности релаксационных переходов.

Как и в работах [3, 4], будем искать такой унитарный оператор S, чтобы после перехода с его помощью к новому представлению в (1) исключить оператор V_p. В новом представлении нерезонансное поле E_s учтем по теории возмущений, причем взаимодействие с полем накачки будет включено в гамильтониан нулевого приближения.

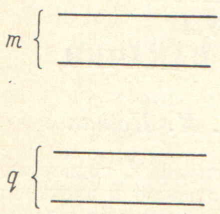

Рис. 1.

Задача отыскания интересующего нас преобразования эквивалентна решению уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = [H_0 + V_p(t)]\,\psi, \tag{3}$$

H_0 — гамильнотиан невозмущенной молекулы. Как показано Зельдовичем и Ритусом [6, 7], решения уравнения (3) с периодическим гамильтонианом $H_0 + V_p(t)$ имеют вид

$$\psi^\lambda = \exp(-i\Omega_\lambda t)\sum_j C_j(t)\,\varphi_j. \tag{4}$$

Функции ψ^λ описывают так называемые квазиэнергетические состояния (КЭС). Здесь $\hbar\Omega_\lambda$ — так называемая квазиэнергия системы, φ_j — решения невозмущенного уравнения Шредингера, а коэффициенты $C_j(t)$ — периодические функции времени с периодом $2\pi/\omega$. Разложим их в ряды Фурье

$$C_j(t) = \sum_k A_{j,\,k}\exp(ik\omega_p t). \tag{5}$$

Подстановка (5) в (4) и (3) дает для $A_{j,\,k}$ систему алгебраических уравнений

$$A_{l,\,k}(\omega_l - \Omega + k\omega_p) = \frac{1}{\hbar}\sum_j [A_{j,\,k+1}\mathbf{E}_p + A_{j,\,k-1}\mathbf{E}_p^*]\,p_{lj}. \tag{6}$$

Условие обращения в нуль детерминанта этой системы представляет собой уравнение для определения квазиэнергий Ω. Для нашей системы уровней выполняются условия

$$|\omega_{mq} - \omega_p| \ll \omega_{mq}, \quad |\mathbf{p}_{mq}\mathbf{E}_p| \ll \hbar\omega_{mq} \sim \hbar\omega_p.$$

Это означает, что в матрице системы (6) недиагональные элементы малы по сравнению с $\hbar\omega_{mq}$, а среди диагональных есть близкие по величине. Поэтому систему можно решать по аналогии с теорией возмущений для вырожденных состояний. В наинизшем приближении удерживаются строки и столбцы, содержащие близкие по величине диагональные элементы,

$$\left.\begin{aligned} A_q(\omega_q - \Omega) - \frac{1}{\hbar}\sum_m A_m\mathbf{p}_{qm}\mathbf{E}_p^* &= 0,\\ -\frac{1}{\hbar}\sum_q A_q\mathbf{p}_{mq}\mathbf{E}_p + A_m(\omega_m - \omega_p - \Omega) &= 0,\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

где $A_q = A_{q,\,0}$, $A_m = A_{m,\,-1}$, $\sum\limits_q$ и $\sum\limits_m$ означают суммирование только по верхним и только по нижним уровням.

Сделанное нами приближение по сути является резонансным. Корни векового уравнения системы (7) равны возможным значениям квазиэнергии Ω. Их число равно числу уровней модели. КЭС системы имеет вид

$$\psi^{\lambda} = \Big[\sum_q A_q^{\lambda}\varphi_q + \sum_m A_m^{\lambda}\varphi_m \exp(-i\omega_p t)\Big] \exp(-i\Omega_{\lambda} t), \tag{8}$$

где A_q^{λ}, A_m^{λ} — нормированные решения системы (7), соответствующие λ-му корню векового уравнения.

Из (8) вытекает, что переход от представления взаимодействия к представлению, в котором КЭС является базисным, осуществляется матрицей S с элементами

$$S_{q\lambda} = A_q^{\lambda} \exp[i(\omega_q - \Omega_{\lambda}) t],$$

$$S_{m\lambda} = A_m^{\lambda} \exp[i(\omega_m - \omega_p - \Omega_{\lambda}) t].$$

В [3, 4] показано, что матрица S является унитарной. Пусть b, V_s — матрица плотности, гамильтониан взаимодействия со слабым полем рассеянного излучения, R — релаксационный член в новом представлении. Уравнения для матрицы плотности в новом представлении имеют вид

$$i\hbar\dot{b} = [\tilde{V}_s, b] + R, \tag{9}$$

где

$$b = S^{+}\rho S, \quad \tilde{V}_s = S^{+}V_s S, \quad R = i\hbar S^{+}(\gamma S b S^{+}) S. \tag{10}$$

В секулярном приближении, применимость которого в новом представлении обсуждалась ранее [3, 4], релаксационная матрица R содержит лишь элементы типа

$$\left.\begin{aligned} R^{\alpha\beta} &= i\hbar\Gamma^{\alpha\beta\alpha\beta} b^{\alpha\beta}, \\ R^{\alpha\alpha} &= i\hbar\sum_{\beta}\Gamma^{\alpha\alpha\beta\beta} b^{\beta\beta}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

$\Gamma^{\alpha\beta\alpha\beta}$ и $\Gamma^{\alpha\alpha\beta\beta}$ описывают поперечную и продольную релаксацию в системе квазиуровней.

$$\Gamma^{\alpha\beta\lambda\mu} = \sum_{i \neq j}\left[-\tau_{ij}^{-1} A_i^{*\alpha} A_j^{\beta} A_i^{\lambda} A_j^{*\mu} + W_{ij}\left(A_j^{*\alpha} A_j^{\beta} A_i^{\lambda} A_i^{*\mu} - A_i^{*\alpha} A_i^{\beta} A_i^{\lambda} A_i^{*\mu}\right)\right].$$

2. Восприимчивости и сечения комбинационного рассеяния на колебательных уровнях основного и возбужденного электронных состояний

Для расчета восприимчивостей и сечений необходимо решить уравнение (9) во втором порядке теории возмущений по полю рассеянного излучения.

Поскольку уравнение (9) с релаксационным членом (11) аналогично стандартному уравнению для матрицы плотности, то решение (9) можно проводить по обычной методике [5]. Мы приведем лишь результат расчета. Пусть среда взаимодействует с компонентами ВКР с частотами

$$\omega_j = \omega_0 + j\Delta\omega, \text{ где } 0, \pm 1, \ldots,$$

$\Delta\omega$ — сдвиг частоты при комбинационном рассеянии.

Комбинационные восприимчивости по форме аналогичны обычным комбинационным восприимчивостям, полученным в [5],

$$\chi_{\sigma\varkappa\rho\tau}(\omega_{j\mp 1}, \omega_{i\pm 1}, -\omega) = \frac{(b^{\lambda\lambda} - b^{\mu\mu})(\Delta_{\mu\lambda} \pm i\Gamma^{\lambda\mu})}{\hbar[(\Gamma^{\lambda\mu})^2 + (\Delta_{\lambda\mu})^2]} \times$$

$$\times \begin{cases} \sum\limits_{k,n} [C_{\lambda\mu}^{k}(\omega_j^{k})]_{\varkappa\sigma} [C_{\lambda\mu}^{*n}(\omega_{i+1}^{n})]_{\tau\rho}, \\ \sum\limits_{k,n} [C_{\lambda\mu}^{*k}(\omega_{j+1}^{k})]_{\varkappa\sigma} [C_{\lambda\mu}^{n}(\omega_i^{n})]_{\tau\rho}. \end{cases} \tag{12}$$

Верхние знаки в (12) соответствуют антистоксову рассеянию, нижние — стоксову. Здесь $b^{\lambda\lambda}$, $b^{\mu\mu}$ — стационарные заселенности квазиуровней, $\Delta_{\mu\lambda}$ — расстройка, $\Delta_{\mu\lambda}=\Omega_{\mu}-\Omega_{\lambda}-\Delta\omega$.

Таким образом, при точном резонансе комбинационный сдвиг частоты $\Delta\omega=\Omega_{\mu}-\Omega_{\lambda}$. $\Gamma^{\lambda\mu}=\Gamma^{\lambda\mu\lambda\mu}$ — ширина линии комбинационного перехода, σ, $\varkappa$, ρ, $\tau=x, y, z$ — пространственные индексы.

$$[C^{k}_{\lambda\mu}(\omega^{k}_{j})]_{\tau\rho}=\frac{1}{\hbar}\left[\frac{P^{\lambda\alpha}_{k\tau}P^{\alpha\mu}_{-k\rho}}{\Omega_{\alpha\mu}+\omega^{k}_{j}}+\frac{P^{\lambda\alpha}_{-k\rho}P^{\alpha\mu}_{k\tau}}{\Omega_{\alpha\lambda}-\omega^{k}_{j}}\right], \tag{13}$$

$\omega^{k}_{j}=\omega_{j}+k\omega_{p}$, $k=-1, 0, +1$, $\Omega_{\alpha\mu}=\Omega_{\alpha}-\Omega_{\mu}$, ω_{p} — частота накачки.

В формуле (13) $P^{\lambda\alpha}_{k}$ — амплитуда k-ой гармоники переходного момента между квазиуровнями λ и α

$$P^{\lambda\alpha}(t)=[P^{\lambda\alpha}_{0}+P^{\lambda\alpha}_{1}\exp(-i\omega_{p}t)+P^{\lambda\alpha}_{-1}\exp(i\omega_{p}t)]\exp(i\Omega_{\lambda\alpha}t).$$

Именно из-за осцилляции на частоте $\pm\omega_{p}$ [3, 4] формулы (12) отличаются дополнительным суммированием по k и n от формул в случае обычного КР.

Сечения КР обычным образом связаны со стоксовыми восприимчивостями в максимуме линии

$$\sigma_{\lambda\to\mu}\sim\frac{\Gamma^{\lambda\mu}b^{\lambda\lambda}}{b^{\lambda\lambda}-b^{\mu\mu}}\,|\chi''_{s}|.$$

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим частотный состав рассеянного излучения. С точностью до штарковского сдвига имеем $\Omega_{q}\approx\omega_{q}$, $\Omega_{m}=\omega_{m}-\omega_{q}$ (m и q — индексы верхней и нижней групп уровней).

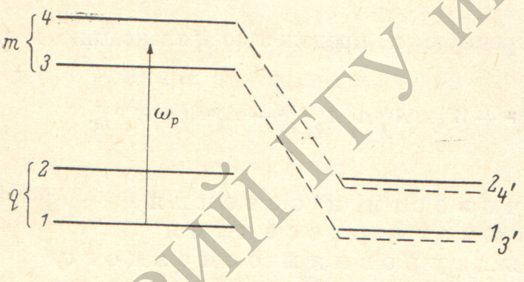

Рис. 2.

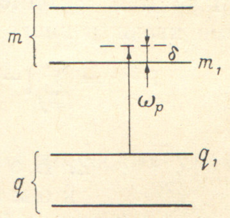

Рис. 3.

Поэтому рассеяние происходит как бы на новой системе уровней (рис. 2). Возможны три вида рассеяния.

I. Рассеяние на уровнях основного электронного состояния (соответсвуют комбинационным переходам между нештрихованными квазиуровнями).

II. Рассеяние на уровнях возбужденного электронного состояния (переходы между нештрихованными квазиуровнями); рассеяние такого типа возможно в результате заселения возбужденного состояния.

III. Рассеяние с переходами между уровнями основного и возбужденного состояний, например, на уровнях *1* и *3'*.

Для перестройки частоты и реализации ИККР наиболее интересным представляется третий вид рассеяния, который можно интерпретировать как трехфотонный процесс.

Пусть λ — основной, а μ — возбужденный уровень молекулы, т. е. λ принадлежит нижнему набору уровней q, а μ принадлежит верхнему набору уровней m.

Предположим, что в резонансном взаимодействии участвуют только два уровня m_1 и q_1, т. е. расстройка $\delta=|\omega_{p}-\omega_{m_1q_1}|$ гораздо меньше всех остальных (рис. 3).

Рассмотрим следующие комбинационные переходы типа III:

а) $\lambda = q_1, \ \mu = m_1$;

б) $\lambda = q_1, \ \mu \neq m_1$;

в) $\lambda \neq q_1, \ \mu = m_1$;

г) $\lambda \neq q_1, \ \mu \neq m_1$.

Для них тензор рассеяния (13) принимает соответственно следующий вид:

$$\sum_k \hbar C^k_{q_1 m_1}(\omega^k_j) = \sum_{q \neq q_1} p_{q_1 q} p_{q q_1} A^{q_1}_{q_1} A^{m_1}_{q_1} \left(\frac{1}{\Omega_{q m_1} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{q q_1} - \omega_j} \right) +$$
$$+ \sum_{m \neq m_1} p_{m_1 m} p_{m m_1} A^{q_1}_{m_1} A^{m_1}_{m_1} \left(\frac{1}{\Omega_{m m_1} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{m q_1} - \omega_j} \right), \qquad (14а)$$

$$\sum_k \hbar C^k_{q_1 \mu}(\omega^k_j) = \sum_{m \neq m_1} p_{m_1 m} p_{m \mu} A^{q_1}_{m_1} \left(\frac{1}{\Omega_{m\mu} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{m q_1} - \omega_j} \right), \qquad (14б)$$

$$\sum_k \hbar C^k_{\lambda m_1}(\omega^k_j) = \sum_{q \neq q_1} p_{\lambda q} p_{q q_1} A^{m_1}_{q_1} \left(\frac{1}{\Omega_{q m_1} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{q\lambda} - \omega_j} \right), \qquad (14в)$$

$$\sum_k \hbar C^k_{\lambda\mu}(\omega^k_j) = p_{\lambda q_1} p_{m_1 \mu} A^{q_1}_{q_1} A^{q_1}_{m_1} \left(\frac{1}{\Omega_{q_1 \mu} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{q_1 \lambda} - \omega_j} \right) +$$
$$+ p_{\lambda q_1} p_{m_1 \mu} A^{m_1}_{q_1} A^{m_1}_{m_1} \left(\frac{1}{\Omega_{m_1 \mu} + \omega_j} + \frac{1}{\Omega_{m_1 \lambda} - \omega_j} \right). \qquad (14г)$$

Видно, что тензор рассеяния (14а)—(14г) пропорционален произведению переходных матричных элементов дипольного момента и элементов матрицы A, причем недиагональные $A^{q_1}_{m_1}$, $A^{m_1}_{q_1}$ стремятся к нулю при выключении поля. Рассеяние исследуемого типа возможно и в гармоническом приближении в отличие от, колебательного ИККР на уровнях основного электронного состояния [8–10].

Сравним ИККР первого и третьего вида.

При комбинационном рассеянии на колебательных уровнях основного электронного состояния (первый вид рассеяния) тензор рассеяния пропорционален $P_g \times P_a$ (обычно $L = P_a/P_g \sim 10^{-2}$), где P_g — переходный матричный элемент между уровнями в гармоническом приближении, а P_a — поправка к переходному матричному элементу за счет ангармоничности.

Для третьего вида рассеяния (переход между уровнями нижнего и верхнего электронных состояний) тензор рассеяния пропорционален $(P_g)^2$ и элементам матрицы A, причем при $\beta = \mathbf{p}\mathbf{E}_p/\hbar\delta \ll 1$ ($\mathbf{E}_p$ — поле накачки, $\mathbf{p}$ — электронный переходный дипольный момент, δ — отстройка от резонанса) диагональные элементы матрицы A, например A^1_1 — порядка 1, а недиагональные — порядка β. Пусть $p = 10^{-18}$, $E_p = 10^2$ СГСЭ, $\delta = 10^{12}$ с$^{-1}$, тогда $\beta \sim 10^{-1}$. При $\beta > L$ рассеяние третьего типа интенсивнее в $(\beta/L)^2$ раз рассеяния первого типа.

В нулевом приближении по E_p квазиэнергии равны: $\Omega_m = \omega_m - \omega_p$, $\Omega_q = \omega_q$. Поэтому рассеянию третьего типа соответствует комбинационный сдвиг поряд а $\Delta\omega = \omega_m - \omega_q - \omega_p$. Следовательно, изменением частоты накачки ω_p можно перестраивать частоту рассеянного излучения в диапазоне, определяемом параметром β. Заметим также, что если частота ω_p подобрана верно, то при стремлении к нулю энергетических знаменателей в тензоре рассеяния (14а)—(14г) среда остается почти прозрачной ввиду малой заселенности квазиуровней.

Такая ситуация выгодно отличается от обычного (вида I) ИККР на уровнях гармонического осциллятора: из-за эквидистантности уровней с увеличением остроты резонанса в тензоре рассеяния также растет и поглощение на частоте рассеянного излучения, в результате чего порог вынужденного ИККР достигает нескольких ГВт/см^2 [11].

Литература

[1] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов, Т. Н. Соколова. В сб.: Информационные лазерные системы, 6. Киев 1973.
[2] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов. В сб.: Спектроскопия и ее применение, 167. Красноярск, 1974.
[3] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов. Квант. электрон., *2*, 684, 1975.
[4] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов. Препринт ИТФ АН УССР, Киев, 1975, № 75—21Р.
[5] М. А. Ковнер, С. К. Потапов, Б. А. Медведев, Л. Д. Иевлева. Опт. и спектр., *26*, 383, 1969.
[6] В. И. Ритус. ЖЭТФ, *51*, 1544, 1966.
[7] Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, *51*, 1492, 1966.
[8] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов, Т. Н. Соколова. ДАН СССР, *213*, 309, 1973.
[9] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов, Т. Н. Соколова. В сб.: Нелинейные процессы в оптике, 240. Новосибирск, 1973.
[10] В. Л. Дербов, М. А. Ковнер, С. К. Потапов. Ж. прикл. спектр., *21*, 465, 1974.
[11] В. Л. Дербов. Автореф. канд. дисс., СГУ, Саратов, 1976.

Поступило в Редакцию 4 марта 1980 г.