УДК 535.375

Опт. и спектр., т. 60, в. 1, 1986

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ КОГЕРЕНТНОСТИ

Мазуренко Ю. Т.

Проблема выделения комбинационного рассеяния света в резонансном вторичном излучении обсуждалась в большом числе работ ([1–8] и обзоры последних работ [9, 10]). Благодаря этим исследованиям сформировалось физическое представление о резонансном комбинационном рассеянии (КР) как о процессе вторичного свечения, ограниченном фазовой релаксацией резонанса. В настоящей работе на примере трехуровневой системы предложено определение функции когерентности излучения КР, позволяющее универсально и однозначно связать КР с когерентной составляющей возбуждения резонанса.

Рассмотрим квантовую систему, характеризуемую значениями энергии W_1, W_2, W_3 в порядке их возрастания. В результате взаимодействия с резервуаром и спонтанного излучения все три уровня произвольным образом уширены. Возбуждающее излучение резонансно по отношению к переходу $W_1 \rightarrow W_3$, вторичное излучение наблюдается в спектральной области перехода $W_3 \rightarrow W_2$. Взаимодействие системы с излучением удобно рассматривать в терминах операторов перехода [11] из состояния k в состояние j, обозначаемых $S_{jk} = | j \rangle\langle k |$. В частности, оператор S_{jj} изображает заселенность состояния j.

Спектральные и временные свойства интенсивности вторичного излучения исчерпывающим образом характеризуются функцией его когерентности $G_0(t_1, t_2) = \langle \mathrm{E}_s^+(t_1)\, \mathrm{E}_s^-(t_2) \rangle$, где $\mathrm{E}_s^+(t)$, $\mathrm{E}_s^-(t)$ — составляющие поля излучения с положительными и отрицательными частотами. Функция когерентности дипольного спонтанного излучения двухуровневой системы W_3—W_2 пропорциональна коррелятору $\langle S_{32}(t_1)\; S_{23}(t_2) \rangle$ [12]. Образующие этот коррелятор гайзенберговские операторы $S_{32}(t)$ и $S_{23}(t)$, будучи умноженными на значения дипольных матричных элементов, соответствуют компонентам с положительной и отрицательной частотами осциллирующего дипольного момента, который и создает излучение перехода $W_3 \rightarrow W_2$. Запишем их в виде произведений $S_{32}(t) = S_{31}(t) S_{12}(t)$ и $S_{23}(t) = S_{21}(t) S_{13}(t)$ [11, 13]. Нас интересует поправка первого приближения по возбуждающему вторичное свечение полю к операторам $S_{32}(t)$ и $S_{23}(t)$. Чтобы ее вычислить, достаточно для операторов $S_{12}(t)$ и $S_{21}(t)$ взять невозмущенные решения $S_{12}^{(0)}(t)$ и $S_{21}^{(0)}(t)$, а для операторов резонансного перехода — поправки первого приближения $S_{31}^{(1)}(t)$ и $S_{13}^{(1)}(t)$ [13]. Следовательно, функцию когерентности полного вторичного излучения перехода $W_3 \rightarrow W_2$ с точностью до коэффициента можно записать в виде

$$G_0(t_1, t_2) = \langle S_{31}^{(1)}(t_1)\, S_{12}^{(0)}(t_1)\, S_{21}^{(0)}(t_2)\, S_{13}^{(1)}(t_2) \rangle. \tag{1}$$

Выражение (1) имеет отчетливый физический смысл — вторичное излучение перехода $W_3 \rightarrow W_2$ возникает в результате взаимодействия индуцированных светом осцилляций перехода $W_1 \rightarrow W_3$ со спонтанными квантовыми флуктуациями перехода $W_1 \rightarrow W_2$.

Определим КР как составляющую полного свечения, возникающую в результате взаимодействия спонтанных осцилляций перехода $W_1 \rightarrow W_2$ с когерентной по отношению к падающему свету составляющей осцилляций перехода $W_1 \rightarrow W_3$. Когерентными составляющими операторов $S_{13}^{(1)}(t)$ и $S_{31}^{(1)}(t)$ являются числовые функции $\langle S_{13}^{(1)}(t) \rangle$ и $\langle S_{31}^{(1)}(t) \rangle$, полученные при усреднении этих операторов по волновой функции исходного состояния W_1 и по статистике взаимодействия системы с резервуаром. Тогда дипольный момент, создающий излучение КР, изображается операторами $\langle S_{31}^{(1)}(t) \rangle S_{12}^{(0)}(t)$ и $S_{21}^{(0)}(t) \langle S_{13}^{(1)}(t) \rangle$, а функция когерентности излучения КР $G_R(t_1, t_2)$ равна

$$G_R(t_1, t_2) = \langle S_{31}^{(1)}(t_1) \rangle \langle S_{12}^{(0)}(t_1)\, S_{21}^{(0)}(t_2) \rangle \langle S_{13}^{(1)}(t_2) \rangle. \tag{2}$$

Функция когерентности (2) по существу является определением резонансного КР трехуровневой системы, которое, обладая свойствами однозначности и универсальности, соответствует физическому смыслу КР. Следует отметить, что в рамках определения (2) КР в принципе может быть точно выделено из полного свечения во всех случаях, так как (2) содержит только наблюдаемые величины. Входящие в (2) функции $\langle S_{31}^{(1)}(t)\rangle$ и $\langle S_{13}^{(1)}(t)\rangle$ пропорциональны компонентам среднего по ансамблю осциллирующего дипольного момента молекулы, индуцированного внешним полем. Этот дипольный момент, связанный с полем через комплексную поляризуемость молекулы $\alpha(\omega)$, определяет поглощение и преломление света при его распространении в среде.

Рассмотрим свойства резонансного КР, вытекающие из его определения (2). Если положить в (1) и (2) $t_1=t_2=t$, то получим зависимости от времени интенсивностей полного свечения $I_0(t)$ и КР $I_R(t)$

$$I_0(t) = \langle S_{31}^{(1)}(t)\, S_{13}^{(1)}(t)\rangle, \tag{3}$$

$$I_R(t) = \langle S_{31}^{(1)}(t)\rangle\langle S_{13}^{(1)}(t)\rangle = |\langle S_{31}^{(1)}(t)\rangle|^2. \tag{4}$$

Как и следовало ожидать, согласно неравенству Шварца, $I_R(t) \leqslant I_0(t)$. Зависимость интенсивности КР от времени по (4) совпадает с зависимостью от времени когерентного отклика системы — наименее инерционного процесса взаимодействия излучения с молекулой. Этот вывод хорошо соответствует представлению о КР как о «безынерционной» составляющей вторичного свечения [1, 5]. Более строго, согласно (4), инерционность резонансного КР имеет порядок обратной спектральной ширины возбуждаемого резонанса. Однако в реальных экспериментах по возбуждению КР короткими импульсами [5] спектральная ширина возбуждающего света значительно меньше ширины резонанса. При этом условии КР можно считать практически безынерционным, а зависимость его интенсивности от времени представить в виде

$$I_R^{\sim}(t) = \mathrm{const}\,|\alpha(\omega_f)|^2 I_f(t), \tag{5}$$

где $I_f(t)$ — интенсивность возбуждающего света, ω_f — его частота.

Входящий в (2) коррелятор $\langle S_{12}^{(0)}(t_1)\, S_{21}^{(0)}(t_2)\rangle$ зависит только от свойств комбинирующего перехода $W_1 - W_2$ и только от разности $(t_1 - t_2)$. Если возбуждающий свет монохроматичен, то

$$G_R(t_1,\ t_2) = |\langle S_{31}^{(1)}(0)\rangle|^2 \langle S_{12}^{(0)}(t_1 - t_2)\, S_{21}^{(0)}(0)\rangle \exp[i\omega_f(t_1 - t_2)]. \tag{6}$$

Стационарной функции когерентности (6) соответствует энергетический спектр излучения, совпадающий по форме со спектром спонтанных флуктуаций перехода $W_1 - W_2$, но смещенный на величину частоты возбуждения ω_f. Этот вывод точно соответствует смыслу явления КР.

Уравнение движения оператора $S_{31}(t)$ в приближении резонансного возмущения можно записать в виде [11-14]

$$\dot{S}_{31} = [i\omega_{31}(t) - \gamma]\, S_{31} + F(t) + i\mathbf{E}^+(t)\,\mathbf{d}_{13}\,[S_{33} - S_{11}]/\hbar. \tag{7}$$

Здесь $\omega_{31}(t)$ — частота перехода, флуктуирующая в результате взаимодействия с резервуаром, 2γ — суммарная константа излучательного и безызлучательного распада заселенности уровня W_3, $E^+(t)$ — компонента возбуждающего поля с положительной частотой (огибающая амплитуды поля может произвольно зависеть от времени), $F(t)$ — ланжевеновская сила, $\mathbf{d}_{13}$ — матричный элемент дипольного момента. Положив в (7) $S_{33}(t) - S_{11}(t) = S_{33}^{(0)} - S_{11}^{(0)}$, найдем линейное по полю решение для $S_{31}^{(1)}(t)$. Аналогично получим $S_{13}^{(1)}(t)$. После усреднения найдем величины, определяющие $I_0(t)$ и $I_R(t)$ по (3), (4),

$$\langle S_{31}^{(1)}(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\gamma\tau}\,[\mathbf{E}^+(t-\tau)\,\mathbf{d}_{13}]\, d\tau, \tag{8}$$

$$\langle S_{31}^{(1)}(t)\, S_{13}^{(1)}(t)\rangle = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty\int_0^\infty g(\tau_1-\tau_2)\, e^{-\gamma(\tau_1+\tau_2)}\,[\mathbf{E}^+(t-\tau_1)\,\mathbf{d}_{13}]\,[\mathbf{E}^-(t-\tau_2)\,\mathbf{d}_{31}]\, d\tau_1 d\tau_2, \tag{9}$$

$$g(\tau) = \left\langle \exp\left[i\int_0^\tau \omega_{31}(x)\, dx\right]\right\rangle. \tag{10}$$

Учитывая, что благодаря стационарности случайной функции $\omega_{31}(t)$ выполняется равенство $g(\tau)=g^*(-\tau)$, получим из (3), (4), (8)—(10) следующие соотношения:

$$Q_0=\frac{1}{\hbar\gamma}\int\limits_0^\infty |E_d(\omega)|^2\,|\mathrm{Im}\,\alpha(\omega)|\,d\omega, \tag{11}$$

$$Q_R=\frac{1}{|d_{13}|^2}\int\limits_0^\infty |E_d(\omega)|^2\,|\alpha(\omega)|^2\,d\omega. \tag{12}$$

Здесь Q_0, Q_R — значения в сопоставимых единицах интегральных по времени интенсивностей (энергий) полного излучения и КР при ограниченном во времени (импульсном) возбуждении; $E_d(\omega)$ — спектральная компонента поля возбуждающего излучения, спроектированного на направления $\mathbf{d}_{13}$, $\mathbf{d}_{31}$; $\alpha(\omega)$ — поляризуемость молекулы в указанном направлении. Если возбуждение стационарно, то, применяя (11), (12) к достаточно продолжительным интервалам времени, получим, что эти соотношения верны и в стационарном случае, для которого Q_0, Q_R — мощности полного излучения и КР, $|E_d(\omega)|^2$ — спектральная плотность мощности возбуждающего света. Если поляризуемость $\alpha(\omega)$ мало изменяется в пределах ширины спектра импульсного или непрерывного возбуждающего света, то из (11), (12) вытекает

$$\frac{Q_0}{Q_R}=\frac{|\mathbf{d}_{13}|^2}{\hbar\gamma}\left|\mathrm{Im}\,\frac{1}{\alpha(\omega_f)}\right|. \tag{13}$$

Соотношения (8)—(13) являются обобщением результатов [13].

В приближении экспоненциальной фазовой релаксации (ударного уширения) из (13) нетрудно получить

$$\frac{Q_0}{Q_R}=\frac{\gamma+\gamma_\phi}{\gamma}, \tag{14}$$

где γ_ϕ — скорость фазовой релаксации. Эта формула соответствует соотношениям, полученным в [2, 3, 8] для стационарного рассеяния.

Литература

[1] Вавилов С. И. Собрание сочинений. М., 1952, т. 2, с. 28—29.
[2] Степанов Б. И., Апанасевич П. А. — Опт. и спектр., 1959, т. 7, в. 4, с. 437—445.
[3] Hyzhnyakov V., Tehver I. — Phys. St. Sol., 1967, v. 21, N 2, p. 755—768.
[4] Шорыгин П. П. — УФН, 1973, т. 109, в. 4, с. 293—339.
[5] Williams P. F., Rousseau D. L., Dworetsky S. H. — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, N 5, p. 196—199.
[6] Rebane K. K., Saari P. M. — J. Luminesc., 1976, v. 12/13, p. 23—31.
[7] Mukamel S., Nitzan A. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, N 6, p. 2462—2479.
[8] Hochstrasser R. M., Novak F. A. — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 53, N 1, p. 3—7.
[9] Новак Ф., Фридман Дж., Хохштрассер Р. — В кн.: Лазерная и когерентная спектроскопия: Пер. англ. / Под ред. Дж. Стейнфелда. М., 1982, с. 547—620.
[10] Руссо Д., Фридман Ж., Вильямс П. — В кн.: Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях: Пер. англ. / Под ред. А. Вебера. М., 1982, с. 247—309.
[11] Лэкс М. Флуктуации и когерентные явления: Пер. англ. М., 1974.
[12] Agarwal G. S., Quantum statistical theories of spontaneous emission and their relation to other approaches. Berlin, 1979.
[13] Мазуренко Ю. Т. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 4, с. 653—658.
[14] Мазуренко Ю. Т., Смирнов В. А. — Опт. и спектр., 1981, т. 51, в. 4, с. 660—664.

Поступило в Редакцию 13 июня 1985 г.