Доклады Академии наук СССР
1973. Том 211, № 1

УДК 530.145.61:541.141.7 ФИЗИКА

В. А. КРАВЧЕНКО, А. С. ПРОСТНЕВ

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОГО ОСЦИЛЛЯТОРА РЕЗОНАНСНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 II 1972)

Последние экспериментальные исследования по фотохимическому действию резонансного лазерного инфракрасного излучения [1–3] непосредственно указали не только на возможность, но и на большую эффективность осуществления направленных химических реакций через высоковозбужденные колебательные состояния молекул. В этой связи большое значение приобретает знание физики процесса возбуждения изолированной молекулы как одним, так и совокупностью резонансных электромагнитных излучений.

В настоящей работе предлагается квантовомеханический расчет возбуждения квантового осциллятора резонансным электромагнитным излучением.

В качестве осциллятора рассматривается n-уровневая система, уровни энергии которой определяются выражением

$$E_k = \hbar\omega_0[k + {}^1/_2 - \gamma(k + {}^1/_2)^2]; \tag{1}$$

здесь ω_0 — собственная частота осциллятора; γ — константа ангармоничности.

Если на такой осциллятор подействовать электромагнитным излучением, частота которого $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar + \varepsilon$, где ε — малая расстройка, то при соблюдении условия

$$|\omega_{n,\, n-1} - \omega| = |\varepsilon + 2(n-1)\gamma\omega_0| \ll \omega \tag{2}$$

задача о возбуждении квантового осциллятора резонансным излучением имеет простое решение. Заметим, что условие (2) выполняется для большинства реальных молекул.

Исходная система уравнений для определения амплитуд вероятностей пребывания квантового осциллятора на k-м уровне с возмущением

$$V_{km}(t) = F_{km}\cdot e^{i(\omega_{km}-\omega)t} + F^*_{mk}\cdot e^{i(\omega_{km}+\omega)t} \tag{3}$$

имеет вид

$$i\hbar\frac{da_k}{dt}\sum_{m=0}^{n} V_{km}(t)\cdot a_m. \tag{4}$$

Начальные условия задаем в виде $a_i(0) = \delta_{i0}$; $i = 0, 1, \ldots, n$, где δ_{ik} — символ Кронекера.

Оставляя в этой системе лишь члены, которые в основном определяют эффект, т. е. члены, в которых зависимость от времени определяется малой частотой $\omega_{k+1,\,k} - \omega$, получим

$$i\hbar\dot{a}_k = F_{k,k-1}\cdot e^{-i[\varepsilon+2(k-1)\gamma\omega_0]t}\cdot a_{k-1} + F^*_{k+1,k}\cdot e^{i(\varepsilon+2k\gamma\omega_0)t}\cdot a_{k+1};$$
$$k = 0, 1, \ldots, n \tag{5}$$

Система уравнений (5) при подстановке

$$a_k = b_k\cdot e^{-ik[\varepsilon+(k-1)\gamma\omega_0]t}$$

переходит в систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, которая в матричной записи принимает вид

$$\frac{i}{f}\dot{b} = Ab, \tag{6}$$

где

$$A = \begin{pmatrix} 0, & c_1^*, & 0, & \ldots, & 0 \\ c_1, & -\delta_1, & c_2^*, & \ldots, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0, & \ldots, & & c_n, & -n\delta_n \end{pmatrix},$$

$$\delta_k = \frac{\varepsilon + (k-1)\gamma\omega_0}{f}, \quad F_{k,k-1} = \hbar c_k f, \quad k = 0, 1, \ldots, n; \tag{7}$$

f — действительная величина, имеющая размерность частоты, содержащая в себе зависимость от величины напряженности электрического поля воздействующего излучения; c_k — безразмерная величина, определяемая параметрами квантового осциллятора. Заметим, что при вычислении матричных элементов $F_{k,k-1}$ можно, например, использовать результаты работы ([4]).

Решение системы уравнений (6) можно записать в виде

$$b_k(t) = \frac{1}{\prod\limits_{l=0}^{k} c_l^*} \frac{\begin{vmatrix} D_k(\lambda_0)\cdot e^{-if\lambda_0 t}, & D_1(\lambda_0), & \ldots, & D_n(\lambda_0) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ D_k(\lambda_n)\cdot e^{-if\lambda_n t}, & D_1(\lambda_n), & \ldots, & D_n(\lambda_n) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} D_0(\lambda_0), & D_1(\lambda_0), & \ldots, & D_n(\lambda_0) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ D_0(\lambda_n), & D_1(\lambda_n), & \ldots, & D_n(\lambda_n) \end{vmatrix}}; \tag{8}$$

здесь $k = 0, 1, \ldots, n$; $\lambda_0, \ldots, \lambda_n$ — собственные значения матрицы A, которые находятся из уравнения $D_{n+1}(\lambda) = 0$,

$$D_k = \begin{vmatrix} \lambda, & c_1^*, & 0, & \ldots, & 0 \\ c_1, & \lambda+\delta_1, & c_2^*, & \ldots, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0, & \ldots, & c_{k-1}^*, & \lambda+(k-1)\delta_{k-1} & \end{vmatrix}, \tag{9}$$

$$D_{k+1} = (\lambda + k\delta_k)D_k - |c_k|^2 D_{k-1}, \quad D_0 = 1, \quad D_1 = \lambda.$$

Отсюда видно, что вероятность нахождения системы на k-м уровне осциллирует около среднего значения

$$\overline{W}_k = \frac{1}{\prod\limits_{l=0}^{k} |c_l|^2} \sum_{s=0}^{n} D_k^2(\lambda_s)\,\Delta_s^2; \tag{10}$$

здесь

$$\Delta_s = (-1)^s \frac{\begin{vmatrix} D_1(\lambda_0), & \ldots, & D_n(\lambda_0) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ D_1(\lambda_{s-1}), & \ldots, & D_n(\lambda_{s-1}) \\ D_1(\lambda_{s+1}), & \ldots, & D_n(\lambda_{s+1}) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ D_1(\lambda_n), & \ldots, & D_n(\lambda_n) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} D_0(\lambda_0), & \ldots, & D_n(\lambda_0) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ D_0(\lambda_n), & \ldots, & D_n(\lambda_n) \end{vmatrix}}.$$

Анализируя полученную формулу (10), можно отметить, что при $\delta_k \gg 1$ мы фактически приходим к случаю, рассматриваемому обычной теорией возмущений, согласно которой все $\overline{W}_k$, кроме $\overline{W}_0 \sim 1$, пренебрежимо малы. При $\delta_k \ll 1$ ангармоничностью можно пренебречь и $D_k(\lambda)$ становится полиномом Эрмита $H_k(\lambda)$, а формула (10) упрощается:

$$\overline{W}_k = \frac{(n!)^2}{k!\,(n+1)^2} \sum_{s=0}^{n} \frac{H_k^2(\lambda_s)}{H_n^4(\lambda_s)}. \tag{11}$$

Отсюда нетрудно найти выражение для любой $\overline{W}_k$. В частности, при $k = n$ или $k = n - 1$ получим $\overline{W}_n = 1/(n+1)$ или $\overline{W}_{n-1} = 1/(n(n+1))$ соответственно. Полученная формула (11) указывает, во-первых, на возможную высокую эффективность заселения n-го уровня и, во-вторых, на возникающую инверсную заселенность отдельных уровней. Кроме этого, отсюда также следует вывод, что механизм каскадного заселения высоких уровней осциллятора может быть преобладающим, что косвенно подтверждается последними экспериментальными исследованиями [1-3]. При $\delta_k \sim 1$ (см. формулу (7)) можно определить тот предельный номер уровня, вплоть до которого населенность можно рассчитывать по формуле (11). Нетрудно заметить, что этот предел можно менять не только вариацией величины f и частоты воздействующего резонансного излучения, т. е. подбором частоты ω к одной из собственных частот квантового осциллятора, но и подбором совокупности воздействующих резонансных частот [5].

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров и др., Письма ЖЭТФ, 11, 220 (1970). [2] S. W. Mayer, M. A. Kwok et al., Appl. Phys. Lett., 17, 516 (1970). [3] Н. Г. Басов, Е. П. Маркин и др., ДАН, 198, 1043 (1971). [4] H. S. Heaps, G. Herzberg, Zs. Phys., 133, 48 (1952). [5] В. А. Кравченко, В сборн. Аннотации докладов, представленных на V Всесоюзн. конфер. по нелинейной оптике, Кишинев, 10—15 ноября 1970 г., М., 1970, стр. 51.