

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Ф. Камалов, Н. И. Коротеев, Когерентная спектроскопия ангармонических молекулярных колебаний, не подчиняющихся альтернативному запрету,
Квантовая электроника, 1978, том 5, номер 3, 676–679

<https://www.mathnet.ru/qe10036>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.171

22 мая 2025 г., 14:09:55



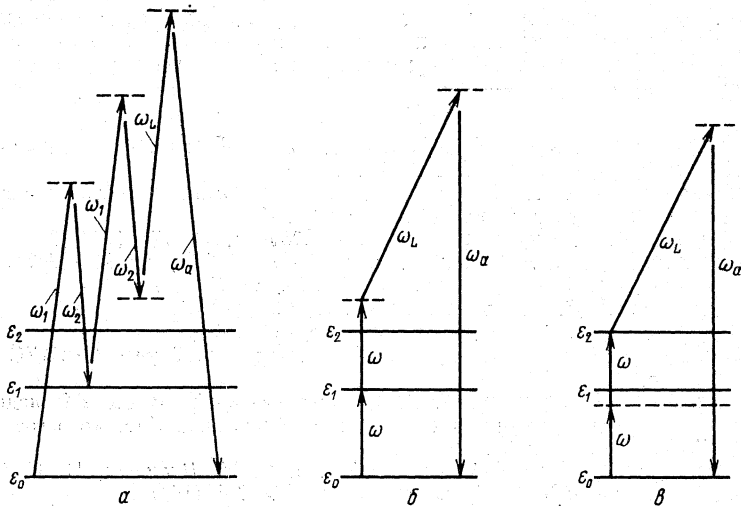
«Квантовая электроника», 5, № 3 (1978)

УДК 535.375

В. Ф. Камалов, Н. И. Коротеев

КОГЕРЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ АЛЬТЕРНАТИВНОМУ ЗАПРЕТУ

1. Открытие явления бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном резонансном ИК поле [1] стимулировало интерес к изучению молекулярного ангармонизма. Цель настоящей работы — рассмотреть возможности нового варианта когерентной спектроскопии, развивающейся в общем русле активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) [2], применительно к изучению обертонов молекулярных колебаний, не подчиняющихся альтернативному запрету. Наиболее логичной схемой когерентной спектроскопии ангармонических колебаний в изотропной среде представляется нелинейный оптический



Схемы наблюдения обертона молекулярного колебания:

а) возбуждение обертона осуществляется за счет комбинационного процесса в бигармоническом световом поле [3]: $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{10}$; б) частота ИК накачки ω совпадает с частотой $\omega_{10} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/\hbar$ молекулярного колебания; в) частота ИК накачки ω попадает в двухфотонный резонанс с 1-м обертоном (частоты $\omega_{20} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)/\hbar$) молекулярного колебания.

процесс, идущий с участием резонансного ИК излучения накачки (частота ω), возбуждающего молекулярный переход, и зондирующего луча (частота ω_L) по схеме $\omega_\alpha = 2\omega + \omega_L$ (см. рисунок, б) (зондирующее излучение удобно выбирать лежащим в видимом диапазоне).

2. Применение когерентной нелинейной спектроскопии для изучения ангармонических молекулярных колебаний впервые обсуждалось в [3]; различные конкретные схемы рассмотрены в [4]. В отличие от [3], где для регистрации нелинейного отклика молекулы на удвоенной частоте нормального колебания использовался комбинационный шестифотонный процесс (рисунок а), нами рассчитан случай регистрации аналогичного эффекта — помощью четырехфотонного процесса при прямой резонансной ИК накачке молекулярных колебаний (рисунок, б и в), проявляющихся одновременно как в ИК поглощении, так и в спектрах комбинационного рассеяния (отсутствие альтернативного запрета). В этом случае сигнал на частоте $\omega_\alpha = \omega_L + 2\omega$ определяется нелинейной поляризацией

$$P(\omega_\alpha) = \chi^{(3)}(\omega_\alpha; \omega, \omega, \omega_L) E^2 E_L. \quad (1)$$

В соответствии с [2, 5] $\chi^{(3)}(\omega_\alpha; \omega, \omega, \omega_L)$ феноменологически можно представить в следующем виде:

$$\chi^{(3)}(\omega_\alpha; \omega, \omega, \omega_L) = \chi_e^{(3)}(\omega_\alpha; \omega, \omega, \omega_L) + \chi_r^{(3)}(\omega_\alpha; \omega, \omega, \omega_L), \quad (2)$$

где $\chi_e^{(3)}$ соответствует нерезонансному вкладу в исследуемый процесс со стороны электронной подсистемы молекулы, а $\chi_r^{(3)}$ связано с резонансным вкладом движения ядер молекулы.

Таким образом, задача сводится к вычислению кубической восприимчивости $\chi_r^{(3)}$ при наличии ИК резонанса: $\omega \approx \omega_{10}$ и к оценке ее величины по сравнению с $\chi_e^{(3)}$.

3. Для простоты ограничимся рассмотрением только одного невырожденного нормального колебания. Пользуясь разложением электронной поляризуемости молекулы в ряд по нормальной ядерной координате Q

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (3)$$

и считая $Q = Q^{(0)} + Q^{(1)}(\omega) e^{-i\omega t} + Q^{(2)}(2\omega) e^{-2i\omega t} + \text{компл. сопр.} + \dots$, можем записать для разреженной изотропной среды

$$P(\omega_a) = N \left\{ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q^{(2)}(2\omega) E_L + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 [Q^{(1)}(\omega)]^2 E_L \right\}, \quad (4)$$

где N — число молекул в единице объема; E_L — амплитуда зондирующего поля с частотой ω_L (для простоты мы не учитываем тензорных свойств поляризуемости). Вычисление амплитуд нормального колебания $Q^{(1)}(\omega)$ и первого обертона $Q^{(2)}(2\omega)$ может быть проведено методом теории возмущений путем решения уравнения Лиувилля для матрицы плотности $\hat{\rho}$. Последняя, как обычно, представляется в виде ряда по степеням гамильтониана взаимодействия $\hat{H}_i = -\hat{d}E$:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)} + \hat{\rho}^{(1)} + \hat{\rho}^{(2)} + \dots; \hat{\rho}^{(k)} \propto (\hat{H}_i)^{(k)}, k = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

(\hat{d} — оператор дипольного момента). В результате получаем

$$Q^{(2)}(2\omega) = \text{Sp}(\hat{\rho}^{(2)} \hat{Q}) \approx \rho_{20}^{(2)}(2\omega) Q_{02} = \frac{d_{10}d_{21}}{\hbar^2} \frac{Q_{20}}{\omega - \omega_{10} + i\Gamma_{10}} \frac{E^2}{2\omega - \omega_{20} + i\Gamma_{20}}; \quad (6)$$

$$[Q^{(1)}(\omega)]^2 = \text{Sp}(\hat{\rho}^{(2)} \hat{Q}^2) \approx \rho_{20}^{(2)}(2\omega) Q_{01}Q_{12} = \frac{d_{10}d_{21}}{\hbar^2} \frac{Q_{21}Q_{10}}{\omega - \omega_{10} + i\Gamma_{10}} \frac{E^2}{2\omega - \omega_{20} + i\Gamma_{20}}. \quad (7)$$

Здесь d_{10} , d_{21} — дипольные моменты переходов 1—0, 2—1 (см. рисунок); ω_{10} , ω_{20} — частоты нормального колебания и первого обертона соответственно; Γ_{10} , Γ_{20} — ширины соответствующих резонансов; E — амплитуда резонансного ИК поля; Q_{10} , Q_{21} , Q_{20} — матричные элементы оператора нормальной ядерной координаты \hat{Q} для соответствующих переходов.

При вычислении (6), (7) мы оставили лишь резонансные члены, содержащие наименьшие степени ИК поля ($\propto E^2$). Отметим, что происхождение члена $Q^{(2)}(2\omega)$ связано с наличием молекулярного ангармонизма, поскольку только тогда $Q_{20} \neq 0$.

В результате получаем

$$\chi_r^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega, \omega_L) = N \frac{d_{10}d_{21}}{\hbar^2} \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_{20} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q_{21}Q_{10}}{(\omega - \omega_{10} + i\Gamma_{10})(2\omega - \omega_{20} + i\Gamma_{20})}. \quad (8)$$

Характерной особенностью этой макроскопической восприимчивости является наличие у нее двух резонансов — при $\omega = \omega_{10}$ и при $\omega = \omega_{20}/2$ (двухфотонное возбуждение обертона, см. рисунок б и в).

4. Вычисление матричных элементов Q_{10} , Q_{21} , Q_{20} и частот ω_{10} , ω_{20} , входящих в (8), можно провести, задавшись конкретным видом гамильтониана \hat{H}_n , описывающего движение ядер.

Мы провели вычисления для двух типов гамильтониана.

$$1\text{-й тип} \quad \hat{H}_n = \hat{T} + m\Omega^2 \hat{Q}^2/2 + \beta \hat{Q}^3 + \gamma \hat{Q}^4. \quad (9)$$

Здесь β и γ — поправки ангармонизма; m — приведенная масса молекулы; Ω — частота гармонического осциллятора; \hat{T} — оператор кинетической энергии. В случае точного одnofотонного резонанса ($\omega = \omega_{10}$) получаем

$$\chi_r^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega, \omega_L) = \frac{Nd_{10}d_{21}}{12\hbar^2} \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \frac{6\beta x_0^4}{\hbar\Omega} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 \sqrt{\frac{x_0^2}{2}}}{\frac{5\beta^2}{\hbar^2\Omega} x_0^6 - \frac{\gamma}{\hbar} x_0^4}, \quad (10)$$

где $x_0 = \sqrt{\hbar/(2m\Omega)}$.

2-й тип.

В случае двухатомных молекул можно воспользоваться потенциалом Морзе

$$U(Q) = D(1 - e^{-BQ})^2, \quad \hat{H}_n = \hat{T} + U(Q).$$

С помощью этого гамильтониана получаем следующие выражения для интересующих нас матричных элементов [6]:

$$Q_{20} = \frac{1}{e^*} \left[-\frac{M_1}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{v}} \frac{x_0}{r_e} + M_2 \sqrt{2} \frac{x_0^2}{r_e^2} \right], \quad Q_{21} = \sqrt{2} Q_{10} = \sqrt{2} x_0, \quad (11)$$

где e^* — эффективный заряд ядра, определенный с помощью соотношения $d_{10} = e^* Q_{10}$; r_e — равновесное расстояние между ядрами; $v = \omega_{10}/(2\pi c)$; $\kappa = (2\omega_{10} - \omega_{20})/(2\pi c)$ — коэффициент ангармонизма (определяется константами B и D). При этом мы воспользовались тем, что в случае дипольно-разрешенных ИК переходов (как это имеет место здесь), дипольный момент молекулы можно представить в виде

$$d = d_0 + M_1 Q/r_e + 1/2 M Q^2/r_e^2 + \dots,$$

где d_0 не зависит от Q .

5. Мы сделали оценки резонансных восприимчивостей, нормированных на одну молекулу среды, для молекул метана CH_4 (по формуле (10)) и молекул HCl (по формулам (8) и (11)). Приведем результаты.

Молекулы CH_4 : $\nu_3 = \omega_{10}/(2\pi c) = 3020 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{10}/(2\pi c) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ (доплеровское уширение), данные по колебательным параметрам брались из [7, с. 200], значения дипольных моментов переходов были взяты из [8, с. 450].

$$(\partial\alpha/\partial Q)_0 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2,$$

величина $(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 \lesssim 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ грубо оценена на основании [9] (точные данные отсутствуют). В итоге получаем $\chi_r^{(3)}/N \approx (10^{-35} - 10^{-36}) \text{ см}^6/\text{эрг}$.

Молекулы HCl : $\nu = 2885 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{10}/(2\pi c) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ (доплеровское уширение), молекулярные параметры брались из [10], данные по дипольным моментам из [11]; величины $(\partial\alpha/\partial Q)_0$, $(\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0$ оценивались так же, как и для молекулы CH_4 ; в результате имеем

$$\chi_r^{(3)}/N \approx (10^{-34} - 10^{-35}) \text{ см}^6/\text{эрг}.$$

Отметим, что приведенные здесь величины резонансных кубических восприимчивостей на 1—2 порядка превосходят значения нерезонансных электронных восприимчивостей [12]

$$\chi_e^{(3)}/N \approx (1-5) \cdot 10^{-37} \text{ см}^6/\text{эрг}.$$

Последняя восприимчивость обуславливает наличие недиспергирующего «пьедестала» в зависимости интенсивности антистоксова сигнала ($\omega_a = 2\omega + \omega_L$) от частоты ω . Отсюда можно заключить, что предлагаемая четырехфотонная схема вполне может быть реализована при использовании в качестве перестраиваемой ИК волны с частотой ω излучения параметрического генератора света или какого-либо другого когерентного источника ИК диапазона.

В заключение авторы выражают благодарность С. А. Ахманову за стимулирующие дискуссии и интерес к работе.

1. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин. «Письма в ЖЭТФ», 20, 597 (1974).
2. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев. ЖЭТФ, 67, 1306 (1974).
3. J. Lukasik, J. Ducping. Phys. Rev. Letts, 29, 1155 (1972).
4. С. А. Ахманов. «Квантовая электроника», 3, 1846 (1976).
5. M. D. Levenson, N. Bloembergen. Phys. Rev. B, 10, 4447 (1974).
6. H. S. Hears, G. Herzberg. Zs. Phys., 133, 48 (1952).
7. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
8. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
9. E. Ishiguro, T. Akai, M. Mizushima, M. Kotani. Proc. Phys. Soc. London A, 65, 178 (1952).
10. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
11. E. W. Kaiser. J. Chem. Phys., 53, 1686 (1970).
12. G. Hauchecorne, F. Kerherve, G. Mayer. J. de Phys., 32, 47 (1971).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
8 августа 1977 г.

V. F. Kamalov, N. I. Koroteev. Coherent Spectroscopy of Anharmonic Molecular Vibrations which Disobey the Alternative Prohibition.

A new variant of the coherent spectroscopy is considered in order to study the excitation of overtones of molecular vibrations which disobey the alternative prohibition. Estimates for the CH₄, HCl molecules show that the resonant susceptibility, which describes the nonlinear optical process of the form: $\omega_a = 2\omega_{ir} + \omega$ (ω_{ir} is the IR pumping radiation frequency tuned to the molecular vibration frequency Ω , ω is the sounding beam frequency), substantially exceeds the nonresonant «background» susceptibility. The characteristic feature of the mentioned process consists in the absence in the isotropic medium of a competing process of the repeated scattering of the sounding radiation by the fundamental harmonic of the molecular vibration.

«Квантовая электроника», 5, № 3 (1978)

УДК 621.378.325

Р. Данелюс, В. Кабелка, А. Пискаркас, В. Смильгвичюс

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПЛАВНО ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ПО ЧАСТОТЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

1. Нами экспериментально исследовалась параметрическая генерация одиночных пикосекундных импульсов света в видимой (450—700 нм) и ближней ИК (792—1687 нм) областях в кристаллах ADP и KDP. В качестве накачки использовались третья и четвертая гармоники излучения моимпульсного пикосекундного лазера на АИГ: Nd³⁺ с пассивной синхронизацией мод. Впервые показано, что частотную ширину излучения пикосекундных

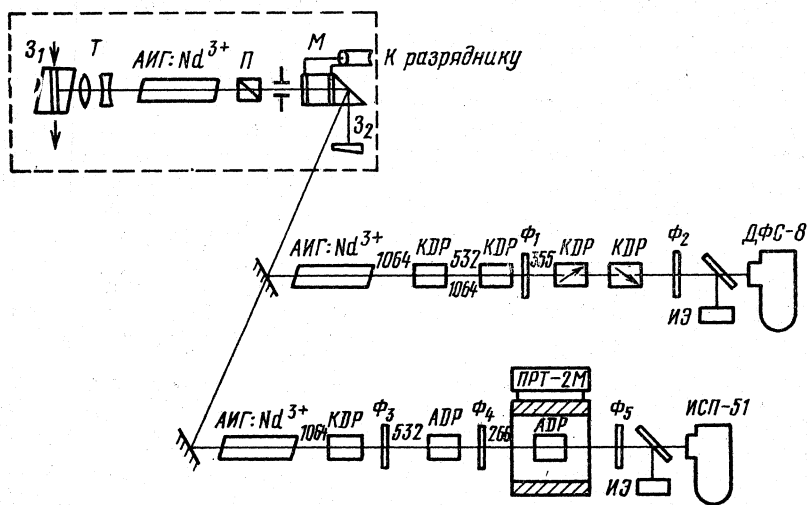


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

3_{1,2} — зеркала резонатора задающего генератора; Т — телескоп (1,3:1); П — призма Глана; М — модулятор; Ф₁ — фильтр УФС-1; Ф₂ — фильтр ЖС-17; Ф₃ — фильтр СЗС-21; Ф₄ — фильтр УФС-5; Ф₅ — стеклянная пластинка; ИЭ — измеритель энергии.

параметрических генераторов света (ППГС) можно изменять в пределах 10—5300 см⁻¹, не используя традиционные частотные селекторы. Управление спектром ППГС производится варьированием фазовых условий трехчастотного параметрического взаимодействия и параметров фокусировки накачки. Предложенный метод позволяет осуществить стабильную генерацию широкополосных пикосекундных импульсов (параметрический сверхлюминесцентный континуум), частотная ширина которых практически полностью перекрывает видимый диапазон, а энергия составляет 10—15% энергии излучения накачки. Отметим, что метод генерации широкополосного пикосекундного излучения (пикосекундного континуума) в жидкостях, развитый в работе [1], до сих пор не нашел окончательной физической интерпретации, а повторяемость эффекта неудовлетворительна.