Краткие сообщения по физике № 4-1989 г.

УДК 535. 371. 2

СЖАТИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЫ УЛЬТРАКОРОТКИМ СВЕТОВЫМ ИМПУЛЬСОМ

Ан.В. Виноградов, Й. Янски*

Показано, что при электронном возбуждении молекулы ультракоротким спектрально ограниченным световым импульсом, длительность которого много меньше периода молекулярных колебаний, а ширина спектра много меньше ширины полосы поглощения, вследствие сдвига равновесных положений ядер при электронном переходе происходит образование сжатого пакета колебательных состояний.

В последнее время большой интерес вызывает формирование пакетов колебательных состояний возбужденных молекул с помощью ультракоротких световых импульсов /1, 2/. Предполагается, что при электронном возбуждении молекулы под действием светового импульса, длительность которого много меньше периода колебаний ($\tau \ll \omega_0^{-1}$), происходит мгновенный перенос начального колебательного состояния молекулы в новую систему ядерных потенциалов. Если до возбуждения молекула находилась в собственном колебательном состоянии Ψ_0, то после возбуждения состояние Ψ_0 уже не является собственным состоянием и, следовательно, начинает меняться со временем. В работах /3, 4/ рассматривалась задача о временной эволюции спектра горячей люминесценции в электронно-колебательной системе после элементарного акта мгновенного электронного возбуждения. Было показано, что спектр меняется согласованно с Ψ_0, а картина его движения напоминает затухающие колебания около положения равновесия с начальной амплитудой, равной стоксовскому сдвигу. Согласующиеся с результатами /3, 4/ осцилляции в зависимости пропускания фемтосекундного пробного импульса раствором сложных молекул от времени задержки по отношению к такому же импульсу накачки наблюдались в /5/. В /3, 4/ замечено, что предположение о мгновенном переносе начального колебательного состояния строго оправдано, если воздействующий импульс обладает свойством δ-функции. Однако ширины электронно-колебательных полос поглощения многих сложных молекул, а также примесных центров в кристаллах более чем на порядок превышают частоту молекулярных колебаний. Для таких переходов выполнение условия $\tau \ll \omega_0^{-1}$ для применимости приближения мгновенного переноса колебательного состояния может оказаться недостаточным. Цель настоящей работы состоит в исследовании свойств пакета колебательных состояний, получаемого с помощью ультракороткого спектрально ограниченного светового импульса, для которого условие $\tau \ll \omega_0^{-1}$ имеет место, но ширина спектра которого меньше ширины полосы поглощения. Решение этой задачи приведем для простейшего в теории электронно-колебательных переходов гамильтониана

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^+ a_i + \sum_{i,\lambda} \hbar\omega_\lambda C_{i\lambda} a_i^+ a_i (b_\lambda^+ + b_\lambda) + \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda b_\lambda^+ b_\lambda, \tag{1}$$

описывающего смещение равновесных положений нормальных координат набора гармонических осцилляторов при электронных переходах. Здесь ϵ_i – электронные уровни энергии; ω_λ – частота фонона в моде λ; a – электронные, b – фононные операторы. Будем считать, что в момент $t = 0$ на систему, находящуюся в состоянии 1, воздействует резонансный переходу $1 \to 2$ световой импульс

$$E_1 = (1/2\pi^{1/4}) E_{01} \exp(-u_1^2 t^2/2 - i\Omega_1 t).$$

---

*Исследовательская лаборатория физики кристаллов Венгерской академии наук.

Перейдем к новому представлению, в котором гамильтониан (1) диагонален, а вершина взаимодействия с электромагнитным полем, соответствующая переходу с уровня j на уровень i, дополнительно умножается на оператор /3/

$$D_{ij} = \exp[\sum_\lambda (C_{i\lambda} - C_{j\lambda})(b_\lambda^+ - b_\lambda)].$$

В этом представлении во втором порядке теории возмущений по полю для ненормированной матрицы плотности фононов получаем выражение

$$R(t) = \int_{-\infty}^{t} d\tau \int_{2\tau-2t}^{2t-2\tau} d\eta \exp(-u_1^2\tau^2 - \frac{u_1^2}{4}\eta^2 + i\delta\eta) D_{21}(-t+\tau+\eta/2)\rho_0 D_{21}^+(-t+\tau-\eta/2), \tag{2}$$

где $\delta = \Omega_0 - \Omega_1$, Ω_0 – частота бесфононного перехода; ρ_0 – равновесная матрица плотности свободных фононов. Для исследования свойств матрицы плотности (2) введем величины

$$\hat{Q} = N^{-1}\sum_\lambda g_{1\lambda}\omega_\lambda(b_\lambda^+ + b_\lambda), \quad \hat{P} = N^{-1}\sum_\lambda g_{1\lambda}\omega_\lambda i(b_\lambda^+ - b_\lambda),$$

$$N^2 = 2\sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda^2, \quad [\hat{Q}, \hat{P}] = i, \quad g_{1\lambda} = C_{2\lambda} - C_{1\lambda},$$

имеющие смысл коллективного безразмерного сдвига координат при переходе $1 \to 2$ и канонически сопряженного ему импульса, и вычислим характеристическую функцию

$$\chi(\mu, \nu; t) = \mathrm{Sp}\,[\exp(i\mu\hat{P} + i\nu\hat{Q}) R(t)]/\mathrm{Sp}\,R(t). \tag{3}$$

Шпур в (3) вычисляется точно, а интегралы в (2) – методом перевала, причем неравенство $u_1 \gg \omega_0$ является условием применимости метода превала. В результате получаем:

$$\begin{aligned}\chi(\mu, \nu; t) = \exp\Big[&-\frac{\mu^2}{2N^2}\Big(B_1^2 - \frac{P_1^2}{B_1^2 + u_1^2/2} + \frac{P_2^2}{2u_1^2}\Big) - \frac{\nu^2}{2N^2}\Big(B_1^2 - \frac{Q_1^2}{B_1^2 + u_1^2/2} + \frac{Q_2^2}{2u_1^2}\Big) + \\ &+ \frac{\mu\nu}{N^2}\Big(\frac{P_1Q_1}{B_1^2 + u_1^2/2} - \frac{P_2Q_2}{2u_1^2}\Big) + i\frac{\mu}{N}\Big(P_0 - \frac{(\delta + A_1)P_1}{B_1^2 + u_1^2/2}\Big) + i\frac{\nu}{N}\Big(Q_0 - \frac{(\delta + A_1)Q_1}{B_1^2 + u_1^2/2}\Big)\Big],\end{aligned} \tag{4}$$

$$A_1 = \sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda, \quad B_1^2 = \sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda^2(2n_\lambda + 1). \tag{5}$$

Коэффициенты P_i и Q_i зависят от времени:

$$\begin{gathered} Q_0 = -2\sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda\cos\omega_\lambda t, \quad Q_1 = -\sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda^2(2n_\lambda + 1)\cos\omega_\lambda t, \\ Q_2 = -2\sum_\lambda g_{1\lambda}^2\omega_\lambda^2\sin\omega_\lambda t. \end{gathered} \tag{6}$$

Коэффициенты P_i получаются из соответствующих коэффициентов Q_i, если в последних к аргументу тригонометрических функций прибавить $\pi/2$. Выражение (4) – типичная характеристическая функция, описывающая суперпозицию когерентного сжатого сигнала и теплового шума. Переход в (4) к пределу $u_1 \to \infty$ соответствует приближению, использованному в /3, 4/. В этом пределе из (4) устраняются все эффекты, связанные со сжатием. Как видно из (4) – (6), эффект сжатия проявляется при $B_1 \gg u_1 \gg \omega_0$. Тогда флуктуации $\hat{Q}$ в момент $t = 0$

$$\Delta Q = N^{-1}\,[B_1^2 u_1^2/(2B_1^2 + u_1^2)]^{1/2} \approx u_1/\sqrt{2}\,N \ll 1/\sqrt{2}.$$

Таким образом, сразу после возбуждения система осцилляторов находится в сильно сжатом состоянии по флуктуациям коллективной координаты Q. Соотношение неопределенностей в момент $t = 0$ имеет вид:

$$\Delta P \Delta Q = \frac{1}{2}\left[\frac{\sum\limits_{\lambda} g_{1\lambda}^2 \omega_\lambda^2 (2n_\lambda + 1)\,(u_1^2 \sum\limits_{\lambda} g_{1\lambda}^2 \omega_\lambda^2 (2n_\lambda + 1) + 2(\sum\limits_{\lambda} g_{1\lambda}^2 \omega_\lambda^2)^2)}{(\sum\limits_{\lambda} g_{1\lambda}^2 \omega_\lambda^2)^2\,(2\sum\limits_{\lambda} g_{1\lambda}^2 \omega_\lambda^2 (2n_\lambda + 1) + u_1^2)}\right]^{1/2}. \tag{7}$$

При нулевой температуре $n_\lambda = 0$ и квадратный корень в (7) равен 1. Это означает, что в случае, когда исходное состояние осцилляторов является основным, их возбужденное состояние является чистым.

Экспериментально сжатие может быть зарегистрировано по его спектральным проявлениям. В качестве примера была рассмотрена задача о двухступенчатом электронном возбуждении молекулы двумя последовательными ультракороткими импульсами. Оказалось, что сжатие колебаний в результате первого перехода приводит к сужению полосы поглощения при втором переходе. Расчет показал, что наиболее благоприятным для наблюдения является случай, когда импульсы следуют друг за другом с временной задержкой порядка $(u_1^2 + u_2^2)^{1/2}/u_1 u_2$. Минимальное значение ширины полосы достигается при условии, что все сдвиги равновесных положений нормальных координат осцилляторов при втором переходе пропорциональны их сдвигам при первом переходе, т. е. $g_{2\lambda} = s g_{1\lambda}$ для всех λ. Ширина полосы поглощения, имеющей гауссову форму, дается тогда выражением

$$\Delta\nu = \left[\frac{1}{2}u_2^2 + \frac{1}{2}s^2 u_1^2\right]^{1/2} \ll \left[\frac{1}{2}u_2^2 + \sum_\lambda g_{2\lambda}^2 \omega_\lambda^2 (2n_\lambda + 1)\right]^{1/2}. \tag{8}$$

Второй квадратный корень в (8) – предельная равновесная ширина полосы поглощения, соответствующая задержке между импульсами, превышающей время взаимной дефазировки мод неравновесных колебаний, возникших под действием первого импульса /3, 4/. Более подробное обсуждение изложенных здесь результатов будет опубликовано отдельно.

Авторы благодарны П.Г. Крюкову и А.Н. Ораевскому за интерес к работе и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tannor D. J., Rice S. A. J. Chem. Phys., 83, 5013 (1985).
2. Tannor D. J., Kosloff R., Rice S. A. J. Chem. Phys., 85, 5805 (1986).
3. Виноградов Ан. В., Янски Й. ФТТ, 27, 892 (1985).
4. Jaszky J., Mecseki A., Vinogradov A. V. Proc. Second Int. Conf. on Phonon Physics, World Scientific, 1985, p. 452.
5. Rosker M. J., Wise F. W., Tang C. L. Phys. Rev. Lett., 57, 321 (1986).

Поступила в редакцию 28 декабря 1988 г.