Краткие сообщения по физике № 2 февраль 1972

КОГЕРЕНТНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭФФЕКТЫ ПОВТОРЕНИЯ В ВКР

М. М. Сущинский

В работах по квантовой теории ВКР /I,2/ при некоторых специальных предположениях было показано, что угловое и спектральное распределения интенсивности первой стоксовой компоненты ВКР должны быть весьма узкими, "повторяя" с небольшими искажениями соответствующие распределения возбуждающей линии, прошедшей через вещество, т.е. несмещенной частоты. Эти "эффекты повторения" экспериментально наблюдались в угловом распределении в /2,3/ и в спектральном распределении в /4,5/.

В настоящей работе делается попытка теоретической трактовки "эффектов повторения" на основе рассмотрения когерентных процессов при рассеянии света. Такие процессы особенно ясно проявляются при четырехфотонном рассеянии света, приводящем к возникновению колец излучения антистоксовых и высших стоксовых компонент ВКР. Четырехфотонное рассеяние в ВКР подчиняется определенным фазовым соотношениям, а его интенсивность имеет тот же порядок величины, как и в случае обычного - двухфотонного рассеяния. Поэтому естественно рассматривать четырехфотонное рассеяние не как процесс четвертого порядка, а как когерентный процесс второго порядка. При этом оказывается, что эффекты повторения являются следствием когерентности четырехфотонных процессов в ВКР. Вопрос о физических причинах этой когерентности нами в настоящей работе не обсуждается, так как в целом данная проблема еще недостаточно изучена и требует специальных исследований.

Рассмотрим два процесса А и В с амплитудами соответственно a и b. Если эти процессы независимы, то полная вероятность перехода С = А + В равна сумме вероятностей указанных двух переходов - процессы являются некогерентными

$$W_{\text{неког}} = aa^* + bb^* = W_A + W_B. \qquad (1)$$

При когерентных процессах, аналогично оптике, должны суммироваться амплитуды. Поэтому амплитуда c сложного когерентного процесса равна

$$c = a + b, \qquad (2)$$

а для вероятности когерентного процесса имеем

$$W_{\text{ког}} = aa^* + bb^* + ab^* + ba^* = W_{\text{неког}} + \Delta W. \qquad (3)$$

Рассматриваемый процесс является действительно когерентным только при $\Delta W \neq 0$.

Мы применим эти соображения к двум процессам комбинационного рассеяния света (КР), причем используем обозначения и результаты работы /2/. Предположим, что в процессе A молекула переходит из состояния i в состояние k, причем поглощается фотон с частотой ω_a и волновым вектором $\vec{k}_a$ и испускается фотон с частотой ω_a' и волновым вектором $\vec{k}_a'$. В процессе B начальное и конечное состояния молекулы те же самые, что в процессе A, а частоты и волновые векторы поглощаемого и испускаемого фотонов соответственно $\omega_b, \vec{k}_b$ и $\omega_b', \vec{k}_b'$. Амплитуда процесса A равна

$$a = \frac{2\pi f_{ki}(t)\sqrt{\omega_a\omega_a'}\sqrt{n_a(n_a' + \omega_a'^2/(2\pi c)^3)}}{|\omega_a' + \omega_J - \omega_a + i(q_i - q_k)|}\left|S_{ki}^{(a)}\right| e^{i(\vec{k}_a-\vec{k}_a')\vec{r}}\, e^{i(\varphi_a+\psi_a)}, \qquad (4)$$

где

$$f_{ki}(t) = e^{-q_k t} - e^{-q_i t}\, e^{i(\omega_a'+\omega_J-\omega_a)t}; \qquad (5)$$

$$S_{ki}^{(a)} = \sum_l \frac{(\vec{e}_a\vec{\mathcal{P}}_{li})(\vec{e}_a'\vec{\mathcal{P}}_{kl})}{\omega_l^e - \omega_a + i(q_i - q_l)} + \frac{(\vec{e}_a'\vec{\mathcal{P}}_{li})(\vec{e}_a\vec{\mathcal{P}}_{kl})}{\omega_l^e + \omega_a' + i(q_i - q_l)}. \qquad (6)$$

В этих формулах q_i, q_k – ширины соответствующих уровней, ω_J – частота колебательного перехода, $\vec{e}_a$ и $\vec{e}_a'$ – векторы поляризации поглощаемого и испускаемого фотонов, $\vec{\mathcal{P}}_{li}$, $\vec{\mathcal{P}}_{kl}$ – матричные элементы дипольного момента, $\hbar\omega_l^e$ – энергия промежуточного электронного состояния, n_a и n_a' – числа падающих и рассеянных фотонов, постоянные фазовые множители $e^{i\varphi_a}, e^{i\psi_a}$ учитывают, соответственно, мнимые члены знаменателей в (6) и (4). Для амплитуды процесса В имеем аналогичное выражение.

Обозначим $\rho(\omega_o - \omega)$, $\rho(\Omega_o - \Omega)$ распределения амплитуд падающего излучения по частотам и углам (под Ω подразумевается вся совокупность угловых переменных). При помощи (4) и аналогичного выражения для процесса В находим $ab^* + ba^*$. Это выражение будет содержать осциллирующий множитель $\mathrm{Cos}(\Delta\omega t + \Delta\vec{k}\vec{r} + \Delta\varphi + \Delta\psi)$. В случае стоксовых процессов $q_i = o$, $q_k = q$, и при больших qt первым членом в (5) можно пренебречь. Для вычисления величины ΔW нужно проинтегрировать полученное выражение по частотам и углам возбуждающих линий. После несложных вычислений находим

$$\Delta W = \alpha\sqrt{n_a n_b}\,F(\omega_a',\omega_b',t)\,\Phi(\Omega_a',\Omega_b',\vec{r})\,\mathrm{Cos}(\Delta\varphi + \Delta\psi), \tag{7}$$

$$F(\omega_a',\omega_b',t) = \int \frac{\rho(\omega_{oa} - \omega_a)\rho(\omega_{ob} - \omega_b)}{|\Delta\omega_a - iq|\,|\Delta\omega_b - iq|}\,\mathrm{Cos}(\Delta\omega t)\,d\omega_a d\omega_b \tag{8}$$

$$\Phi(\Omega_a',\Omega_b',\vec{r}) = \int \gamma(\vec{k},\vec{r})\,\mathrm{Cos}(\Delta\vec{k}\vec{r})\,d\Omega_a d\Omega_b, \tag{9}$$

$$\alpha = 8\pi^2\sqrt{\omega_a\omega_a'\omega_b\omega_b'}\sqrt{n_a' + \frac{\omega_a'^2}{(2\pi c)^3}}\sqrt{n_b' + \frac{\omega_b'^2}{(2\pi c)^3}};$$

$$\gamma(\vec{k},\vec{r}) = \left|S_{ki}^{(a)}\right|\left|S_{ki}^{(b)}\right|\rho(\Omega_{oa} - \Omega_a)\rho(\Omega_{ob} - \Omega_b),$$

$$\Delta\omega_a = \omega_a' + \omega_J - \omega_a, \quad \Delta\omega_b = \omega_b' + \omega_J - \omega_b.$$

При $\Delta\omega \neq o$, $\Delta\vec{k} \neq o$ интегралы (8), (9) представляют собой быстро убывающие функции, соответственно, времени и пространственных координат. Если, например, $\rho(\omega_{oa} - \omega_a)$ имеет вид дисперсионной или гауссовой функции, то соответственно или $F \sim e^{-\delta t}$ или $F \sim e^{-t^2/p^2}$. Таким образом, вообще говоря, при больших t $\Delta W = 0$ и рассматриваемые процессы являются некогерентными.

Величина ΔW может быть не равна нулю, только если область интегрирования в (8), (9) определяется условиями

$$\Delta\omega = \omega_a - \omega_a' - \omega_b + \omega_b' = 0; \qquad (10)$$

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_a - \vec{k}_a' - \vec{k}_b + \vec{k}_b' = 0. \qquad (11)$$

Эти условия представляют собой условия когерентности рассматриваемых процессов. Заметим, что условие (11) представляет собой в несколько измененной форме известное условие фазового синхронизма.

Выражение (7) показывает, что процесс А индуцируется не только фотонами, участвующими в этом процессе, но и фотонами, участвующими в процессе В, и наоборот. Мы можем рассматривать это выражение как вероятность "четырехфотонного" процесса КР, поскольку фотоны связаны условиями (10) и (11). Как следует из приведенного рассмотрения, вероятность такого процесса отлична от нуля только при выполнении условий когерентности.

Рассмотрим теперь тот частный случай, когда оба падающих фотона одинаковы, т.е. являются, например, фотонами возбуждающего излучения. Для когерентного процесса указанного типа условие $\Delta\omega = 0$ приводит к выводу, что при $\omega_a - \omega_b = \delta\omega$ также $\omega_a' - \omega_b' = \delta\omega$. Но это означает, что ширина линии ВКР при когерентном рассеянии совпадает с шириной возбуждающей линии, т.е. имеет место эффект "повторения" по ширине линии. Из условия фазового синхронизма аналогично получаем, что если $\vec{k}_a - \vec{k}_b = \delta\vec{k}$, то $\vec{k}_a' - \vec{k}_b' = \delta\vec{k}$. Это означает, что угловая расходимость рассеянного излучения не выходит за пределы расходимости возбуждающего излучения, т.е. имеет место "эффект повторения" по углам. Все это излучение направлено только "вперед", что объясняет экспериментально наблюдаемую асимметрию индикатрисы ВКР.

Рассмотренное когерентное КР, удовлетворяющее условиям когерентности, добавляется к обычному некогерентному КР, на которое никаких дополнительных условий не налагается. В случае ВКР это приводит к преимущественному развитию процессов, удовлетворяющих условиям когерентности.

Если условия когерентности не могут быть выполнены (например, во внеосевом резонаторе), то развиваются процессы усиления некогерентного ВКР. Переход к области насыщения также приводит к возрастанию роли некогерентного ВКР, что проявляется в уширении спектральной линии углового распределения ВКР.

В заключение приношу благодарность Л. А. Шелепину и В. Я. Файнбергу за обсуждение работы.

Поступила в редакцию 25 декабря 1970 г.
После переработки 27 сентября 1971 г.

Литература

1. М. М. Сущинский. Препринт ФИАН № 151, 1967 г.
2. М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., Изд. "Наука", 1969 г.
3. А. Н. Арбатская, М. М. Сущинский. Препринт ФИАН № 13, 1969 г. А. Н. Арбатская, К. А. Прохоров, М. М. Сущинский. ЖЭТФ (в печати).
4. В. А. Чирков, В. С. Горелик, Г. В. Перегудов, М. М. Сущинский. Письма в ЖЭТФ, 10, 416 (1969).
5. В.А. Зубов, П. Кирчева, М. М. Сущинский. КСФ, № 1, 45 (1971).