

Д. Н. КЛЫШКО, А. Н. ПЕНИН, Б. Ф. ПОЛКОВНИКОВ, В. С. ТУМАНОВ

ИНДУЦИРОВАННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В РАДИОДИАПАЗОНЕ

Исследуется индуцированное комбинационное рассеяние на радиочастотах при различных ориентациях переменных полей, а также трехквантовое поглощение с участием фотонов двух частот. Экспериментальные результаты сравниваются с теоретическими. Работа также содержит краткий обзор и классификацию некоторых близких эффектов.

Введение

Термин «индуцированное комбинационное рассеяние» введен Экхартом и др. [1] в 1962 г. для интерпретации стоксовых линий большой интенсивности и когерентности в бензоле и других органических жидкостях, наблюдавшихся им при использовании лазера в качестве источника. Близкий эффект в двухуровневой системе наблюдался в радиодиапазоне и исследовался Винтером [2] и Джаваном [3] в 1958 г. Эффект, описанный Винтером, заключался в появлении линии излучения (индуцированной стоксовой линии по оптической терминологии) на частоте сигнала ω_2 при выполнении условия $\omega_1 - \omega_2 \approx \omega_0 \equiv \gamma H_0$, где ω_1 — частота вспомогательного сигнала (накачки), $\omega_1 > \omega_2$, ω_0 — боровская частота образца (в качестве которого использовался свободный радикал ДФПГ), γ — гиромагнитное отношение и H_0 — напряженность постоянного магнитного поля; кроме того, наблюдалась линия поглощения при $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_0$ (эту линию в терминах оптической спектроскопии можно назвать антистоксовой).

В ряде последующих работ [4—7] эффект был изучен более подробно. В этих работах поле накачки H_1 было перпендикулярно H_0 , а поле сигнала H_2 — параллельно H_0 . Бункин [8] в 1960 г. показал, что возможно индуцированное излучение стоксовой линии двухуровневой поляризованной системой при $\vec{H}_1 \parallel \vec{H}_0$ и $\vec{H}_2 \perp \vec{H}_0$, причем излучение имеет место при $n\omega_1 - \omega_2 \approx \omega_0$ ($n=1, 2, \dots$), так что частота накачки может быть меньше частоты сигнала.

В настоящей работе индуцированное комбинационное рассеяние наблюдалось на радиочастотах при различной ориентации H_0 в плоскости, образованной взаимно перпендикулярными H_1 и H_2 ; обнаружен эффект следующего порядка малости (по H_1^2), имеющий резонанс при $2\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_0$ (см. § 3). Результаты экспериментов сравниваются с анализом, результаты и методы которого даны в § 2. Предварительно в § 1

описаны и классифицированы некоторые близкие эффекты. В заключении работы кратко обсуждаются возможности практического применения описанных эффектов.

§ 1. Двухчастотные эксперименты с двухуровневой системой

Рассмотрим реакцию двухуровневой системы с собственной частотой ω_0 и временами релаксации $T_1 = 1/\Omega_1$, $T_2 = 1/\Omega_2$ на внешнее поле, состоящее из двух монохроматических компонентов с частотами и амплитудами ω_1 , ω_2 , H_1 , H_2 (пусть $\omega_1 > \omega_2$). Так как уравнение Шредингера в энергетическом представлении при классически рассматриваемом переменном поле (или эквивалентные ему в случае двухуровневой системы уравнения типа Блоха) является системой линейных уравнений с переменными коэффициентами, то стационарная реакция системы $M(t)$ содержит компоненты M_{pq} с частотами $\omega_{pq} = p\omega_1 + q\omega_2$ ($p, q = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$). M_{pq} имеют основные резонансные экстремумы при $|k_1\omega_1 + k_2\omega_2| \approx \omega_0$ ($k_1 = 0; \pm 1; \pm 2; \dots \pm p; k_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm q$). Компонент M_{01} ослабляет или (при $H_1 \neq 0$) усиливает поле H_2 , а компоненты M_{pq} с $p, q \neq 0, 1$, или 1, 0 создают дополнительные поля с частотами ω_{pq} . Эти эффекты (появление дополнительных линий и частот) при различных соотношениях между ω_0 , ω_1 , ω_2 , Ω_1 , Ω_2 , γH_1 , γH_2 и различных ориентациях \vec{H}_0 , \vec{H}_1 , \vec{H}_2 неоднократно наблюдались и использовались в радиоспектроскопии. В общем виде задача параметрической регенерации квантовых систем была сформулирована Бункиным [8].

Случай, когда $\omega_2 \ll \Omega_2$, $\omega_0 \approx \omega_1$, $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_0$, $\vec{H}_2 \parallel \vec{H}_0$ и наблюдение ведется на частотах $\omega_1 \pm q\omega_2$, используется в так называемом методе двойной модуляции в магнитной спектроскопии (см., например [10]); близкий метод в спектроскопии газов известен как метод молекулярной или штарк-модуляции [11].

Если при тех же условиях $\omega_2 > \Omega_2$, то резонансы для различных k_2 разрешаются, что наблюдалось в спектроскопии газов Таунсом и Мерритом [11] и в ЭПР-спектроскопии Лазукиным и др. [7]. Это явление при индикации на $\omega_1 \pm \omega_2$ и $\omega_0 \approx \omega_1$ или $\omega_0 \approx \omega_1 \pm \omega_2$ используется в технике ЯМР (метод боковой полосы [12]).

Индикация разностной частоты ($\omega_1 - \omega_2$), при $\omega_{1,2} \approx \omega_0$ и $\vec{H}_{1,2} \perp \vec{H}_0$ применяется для исследования эффектов насыщения (см., например, [13]). Возможность применения этого эффекта для гетеродинамирования СВЧ-сигналов рассмотрена в работе [14].

Эффект усиления поля H_2 при $\omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega_0$ и $\gamma H_1 \gtrsim \Omega_1$ (усиление при насыщении) наблюдался в работе [15].

Наконец, индуцированное комбинационное рассеяние наблюдается на частоте ω_2 при $\omega_0 \approx \omega_1 \pm \omega_2$ [2, 5—7]**.

§ 2. Расчет индуцированного комбинационного рассеяния в двухуровневой системе

Расчет многоквантовых процессов можно провести двумя методами: так называемым «квазиклассическим» методом, использующим уравне-

* Такой подход к задаче можно назвать параметрическим. При квантовом рассмотрении поля, использовании теории возмущений и при $\omega_{pq} \gg \Omega_2$ обсуждаемые эффекты можно трактовать как результаты многоквантовых переходов [9].

** Близкий параметрический эффект используется в так называемом модифицированном ферромагнитном усилителе [18]. Обычный ферромагнитный усилитель при электромагнитном режиме [19] относится к случаю $\omega_0 = \omega_1$, при котором необходим «внешний» резонатор на «холостой» частоте $\omega_1 - \omega_2$.

ния для матрицы плотности и некантованное поле (см., например, [16]), и вероятностным методом. В последнем случае удобно ввести кантованное поле, что дает возможность однозначно интерпретировать рассматриваемый эффект с квантовой точки зрения и, кроме того, упрощает вычисления, так как позволяет сразу выделить из оператора взаимодействия члены с нужным знаком частоты. Каждый из этих методов имеет свои преимущества в определенных областях применения.

Метод матрицы плотности удобен при рассмотрении генерации высших гармоник, а также при расчете эффектов в том случае, когда одно из переменных полей нельзя считать слабым. В частности, нами получена формула для вектора намагниченности в двухуровневой спин-системе при сильном поле, ориентированном перпендикулярно постоянному полю, и слабом поле, ориентированном параллельно. Это выражение имеет два резонансных экстремума, соответствующих комбинационному рассеянию и двухквантовому поглощению. Аналогичное выражение

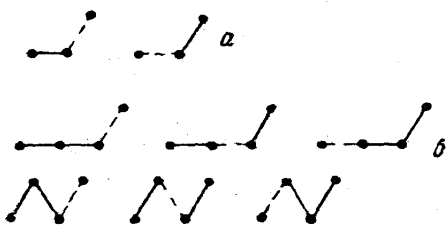


Рис. 1

было получено в работах [4, 5] путем решения уравнений Блоха. В работах [3, 6] была получена формула, отличная от нашей и работ [4, 5].

Вероятностный метод в сочетании с применением кантованного поля, как уже отмечалось, дает возможность интерпретировать рассматриваемые эффекты как многоквантовые процессы. В вероятностном методе можно сравнительно просто ввести взаимодействие между частицами и рассмотреть с единой точки зрения целый ряд проблем: форма линии при многоквантовом поглощении [9], многочастотные процессы [17], кросс-релаксация и т. д. Вероятностный метод удобен для расчета многоквантовых процессов с переходом частицы на другой уровень при условии применимости теории возмущений (все переменные поля слабые). Ниже описан метод, пользуясь которым можно получить вероятность соответствующего процесса. Подробнее вывод этого метода для случая многоквантового поглощения фотонов одинаковой энергии дан в работе [9].

Пусть на двухуровневую систему с собственной частотой ω_0 действует несколько полей с частотами ω_s ; причем $\sum_s k_s \omega_s \approx \omega_0$, где k_s — положительные или отрицательные целые числа, $k_s > 0$ — число поглощаемых квантов, $|k_s|$ при $k_s < 0$ — число излучаемых квантов в каждом элементарном акте. Вероятность процесса в единицу времени можно представить в виде

$$2\pi \cdot (N_1 - N_2) \cdot \left| \sum_r a_r R_r \right|^2 \cdot g \left(\omega_0 - \sum_s k_s \omega_s \right), \quad (1)$$

где N_1 и N_2 — равновесные населенности уровней, $g(\omega_0 - \sum_s k_s \omega_s)$ — функция формы линии. При расчете выражения $\sum_r a_r R_r$ достаточно рассмотреть взаимодействие одной частицы с полем $\sum_s (B^{(s)} \exp(-i\omega t) + B^{+(s)} \exp(i\omega t))$, вид функции g определяется взаимодействием между частицами. R_r представляет собой произведения матричных элементов операторов $B^{(s)}$ или $B^{+(s)}$ (в зависимости от знака k_s). Каждое значение R_r

изображено графически (рис. 1), точки верхней и нижней горизонталей соответствуют состояниям 1 и 2, каждый график начинается состоянием 1 и кончается состоянием 2 и имеет $k = \sum_s k_s$ отрезков. Достаточно

рассмотреть графики с горизонтальными линиями только на нижнем уровне и в конечном результате вместо B_{11} записать $B_{11} - B_{22}$. Как и в работе [9], направление последовательности индексов матричных элементов в графиках для удобства выбрано слева направо (в произведении матричных элементов оно обратное). Требуется различать отрезки графиков, соответствующие разным частотам; можно, например, сопровождать их соответствующим числом s . В рассматриваемом случае двух частот отрезки для ω_1 обозначены сплошной линией, а для ω_2 — пунктирной. По виду графика можно сразу вычислить коэффициенты a_r , равные

$$a_r = [c_1 (c_1 + c_2) \dots (c_1 + c_2 + \dots + c_{k-1})]^{-1}, \quad (2)$$

где для горизонтальных отрезков $c_i = -\omega_s$ или ω_s (соответственно для поглощения и излучения); для отрезков, направленных снизу вверх, $c_i = \omega_0 - \omega_s$ или $\omega_0 + \omega_s$; для отрезков, направленных сверху вниз, $c_i = \omega_0 - \omega_s$ или $-\omega_0 + \omega_s$. При вычислении a_r — можно положить $\omega_0 = \sum_s k_s \omega_s$. На конечном этапе расчета можно считать, что $B^{(s)}$ выражается через классическое значение поля, поскольку общее число фотонов считается большим.

Вычислим вероятность двухквантового поглощения ($\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_0$). Достаточно рассмотреть только два графика 1, а, им соответствует произведение матричных элементов $B_{21}^{(2)} \cdot B_{11}^{(1)}$, $B_{21}^{(1)} \cdot B_{11}^{(2)}$ и коэффициенты $-1/\omega_1$ и $-1/\omega_2$. Следовательно, искомая вероятность равна

$$2\pi (N_1 - N_2) |B_{21}^{(2)} (B_{11}^{(1)} - B_{22}^{(1)})/\omega_1 + B_{21}^{(1)} \cdot (B_{11}^{(2)} - B_{22}^{(2)})/\omega_2|^2 g(\omega_0 - \omega_1 - \omega_2). \quad (3)$$

Для комбинационного рассеяния ($\omega_1 - \omega_2 \approx \omega_0$) используем те же графики 1, а, причем на этот раз пунктирной линии соответствует излучение. Вероятность процесса равна

$$2\pi (N_1 - N_2) |B_{21}^{+(2)} (B_{11}^{(1)} - B_{22}^{(1)})/\omega_1 - B_{21}^{(1)} (B_{11}^{+(2)} - B_{22}^{+(2)})/\omega_2|^2 \times \\ \times g(\omega_0 - \omega_1 + \omega_2). \quad (4)$$

Рассмотрим трехфотонное поглощение двух квантов $\hbar\omega_1$ и одного кванта $\hbar\omega_2$. С помощью графиков 1, б находим следующие значения коэффициентов и матричных элементов:

$$(2\omega_1^2)^{-1} B_{21}^{(2)} B_{11}^{(1)} B_{11}^{(1)}, [\omega_1 (\omega_1 + \omega_2)]^{-1} B_{21}^{(1)} B_{11}^{(2)} B_{11}^{(1)}, \\ [\omega_2 (\omega_1 + \omega_2)]^{-1} B_{21}^{(1)} B_{11}^{(1)} B_{11}^{(2)}, [2\omega_1 (\omega_1 - \omega_0)]^{-1} B_{21}^{(2)} B_{12}^{(1)} B_{21}^{(1)}, \\ [(\omega_1 - \omega_0) (\omega_1 + \omega_2)]^{-1} B_{21}^{(1)} B_{12}^{(2)} B_{21}^{(1)}, [(\omega_2 - \omega_0) (\omega_1 + \omega_2)]^{-1} B_{21}^{(1)} B_{12}^{(1)} B_{21}^{(2)}.$$

Суммируя эти выражения с учетом равенства $\omega_0 = 2\omega_1 + \omega_2$ и заменяя B_{11} на $B_{11} - B_{22}$, получаем следующее значение вероятности:

$$2\pi (N_1 - N_2) |B_{21}^{(2)} (B_{11}^{(1)} - B_{22}^{(1)})^2/2\omega_1^2 + (B_{11}^{(2)} - B_{22}^{(2)}) \cdot B_{21}^{(1)} (B_{11}^{(1)} - B_{22}^{(1)})/\omega_1 \omega_2 - \\ - B_{21}^{(2)} B_{12}^{(1)} B_{21}^{(1)}/\omega_1 (\omega_1 + \omega_2) - B_{12}^{(2)} B_{21}^{(1)2}/(\omega_1 + \omega_2)^2|^2 \cdot g(\omega_0 - 2\omega_1 - \omega_2). \quad (5)$$

Формулы (3—5) выражают вероятности процессов через значения полей при произвольной их ориентации. Каждое из этих выражений имеет свою характерную угловую зависимость. Экспериментальное определение вида угловой зависимости позволяет надежно отождествить наблюдаемый эффект с соответствующим многоквантовым процессом. Пусть все три поля (постоянное и два переменных) расположены в одной плоскости, $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_2$, $v < \vec{H}_0 \vec{H}_1$. Тогда

$$B_{21}^{(1)} \text{ и } B_{12}^{(1)} \sim \sin \vartheta, \quad B_{11}^{(1)} - B_{22}^{(1)} \sim 2 \cos \vartheta,$$

$$B_{21}^{(2)} \text{ и } B_{12}^{(2)} \sim -\cos \vartheta, \quad B_{11}^{(2)} - B_{22}^{(2)} \sim 2 \sin \vartheta.$$

В этом случае для выражений (3—5) получаем угловые зависимости

$$[1 - (p + 1) \sin^2 \vartheta]^2, \quad (6)$$

$$[1 + (p - 1) \sin^2 \vartheta]^2, \quad (7)$$

$$\cos^2 \vartheta \left[1 - (2p + 1) \left(1 + \frac{p}{2(p + 1)^2} \right) \sin^2 \vartheta \right]^2, \quad p = \omega_1 / \omega_2. \quad (8)$$

§ 3. Экспериментальная часть

В экспериментах в качестве двухуровневой системы использовался свободный радикал ДФПГ, помещенный в постоянное магнитное поле H_0 . В первой серии экспериментов частота накачки $\omega_1 / 2\pi$ была в диапазоне 10 Гц, а частота сигнала $\omega_2 / 2\pi$ изменялась в интервале 10—20 мГц. Измерения проводились как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Результаты этих экспериментов совпадают в основном с результатами работ [2, 4—7]. Для проверки формул (6) и (7) была измерена за-



Рис. 2

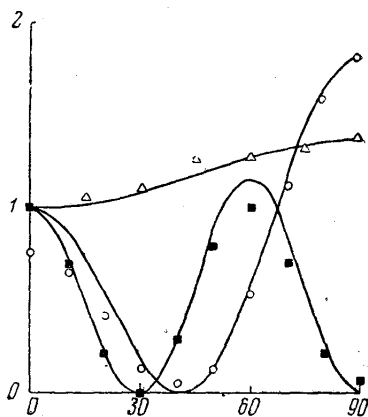


Рис. 3

висимость интенсивности комбинационных линий $S_{1,2}$ от угла ϑ между полем \vec{H}_0 и полем накачки \vec{H}_1 ($\vec{H}_1 \perp \vec{H}_2$); так как параметр $p \equiv \omega_1 / \omega_2$ в этих экспериментах был $\approx 10^3 \gg 1$, то $S_{1,2}(\vartheta) \approx S_2 \vartheta \sim \sin^4 \vartheta$. Экспериментальная зависимость удовлетворительно описывается этим соотношением.

Для проверки (6—8) при $p \approx 1$ и для исследований комбинационных линий высшего порядка (имеющих экстремум при $\omega_0 = 2\omega_1 \pm \omega_2$) были проведены эксперименты с частотами сигнала и накачки порядка 25 мГц. На рис. 2 представлен образец зависимости от H_0 производной по H_0 от восприимчивости χ''_{ω_2} на частоте 20 мГц при частоте накачки 27 мГц при $\vartheta = 70^\circ$ и максимальной амплитуде накачки. Запись симметрична относительно точки $H_0 = 0$. Первая от этой точки линия S_1 соответствует условию $\gamma H_0 = \omega_1 - \omega_2$, вторая линия S_2 — условию $\gamma H_0 = \omega_1 + \omega_2$, третья линия S_3 — условию $\gamma H_0 = 2\omega_1 + \omega_2$. Линия при $\gamma H_0 = 2\omega_1 - \omega_2$

маскируется линиями $\gamma H_0 = \omega_2$ и $\gamma H_0 = \omega_1 + \omega_2$. Относительное положение линий хорошо согласуется с этими условиями. Отношение интенсивностей S_2/S_1 при $\theta = 90^\circ$ и вдвое меньшей амплитуде накачки равнялось 6,9, что согласуется с отношением $(\omega_1 + \omega_2)/(\omega_1 - \omega_2) = 6,7$, получаемым из (1), если учесть, что $N_1 - N_2$ пропорционально ω_0 . Графики теоретических зависимостей $S_k(\theta)$, построенные по (6—8), вместе с экспериментальными точками представлены на рис. 3. График S_1 и треугольные «точки» соответствуют эксперименту с $\omega_1/2\pi = 28$ мгц и $\omega_2/2\pi = 24$ мгц, графики S_2 и S_3 и круглые и квадратные «точки» — эксперименту с $\omega_1/2\pi = 27$ мгц и $\omega_2/2\pi = 20$ мгц.

Выводы

Совпадение экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о правильности проведенного расчета комбинационных эффектов в двухуровневой системе.

Отношение R интенсивности индуцированного комбинационного рассеяния к обычному резонансному поглощению на частоте ω_2 для двухуровневой системы имеет порядок $(\gamma H_1/\omega_2)^2 \cdot S^{-1}$ (при $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_0$, $\vec{H}_2 \parallel \vec{H}_0$), где S — фактор насыщения за счет поля накачки; малость R при представляющих практический интерес значениях γH_1 и ω_2 препятствует применению этого эффекта для усиления СВЧ — сигналов*.

В случае другого параметрического эффекта — усиления при насыщении [15] аналогичный фактор имеет больший порядок $R \approx (\gamma H_1/\Omega_1)^2 S^{-1}$, что делает возможным применение этого эффекта для усиления сигналов сантиметрового и в особенности миллиметрового диапазонов [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Eckhart G., Hellwarth R. W., McClung F. J., Schwarz S. E., Weiner D., Woodbury. PRL, 9, 455, 1962.
2. Winter J. J. Phys. et rad., 19, 802, 1958.
3. Javan A. J. Phys et rad., 19, 806, 1958.
4. Jung P., Van Cakenbergh J., Ueberfeld J. Physica, 26, 52, 1960.
5. Burget J. и др. «Чехосл. физич. журнал», В11, № 10, 1961.
6. Hashi T. J. Phys. Soc. Japan, 16, 1243, 1961.
7. Кравцов Н. В., Лазукин В. Н., Шандицев В. А. ДАН СССР; 151, 87, 1963.
8. Бункин Ф. В. «Радиотехника и электроника», 5, 296, 1960.
9. Клышко Д. Н., Туманов В. С. ЖЭТФ, 47, 2035, 1964.
10. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. «Электр. парамагнитный резонанс». М., Физматгиз, 1961.
11. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1959.
12. Сб. ЯМР и ЭПР спектроскопия. М., ИЛ, 1964.
13. Shi-Yu Feng, N. Bloembergen P. R., 130, 531, 1963.
14. Клышко Д. Н. «Радиотехника и электроника», 10, № 12, 1965.
15. Senitzky V., Gould G., Cutler S. P. R., 130, 1460, 1963; Senitzky V., Cutler S. Microwave J. 7, 62, 1964.
16. Восканян А. В., Клышко Д. Н., Туманов В. С. ЖЭТФ, 45, 1399, Chem. Sod., 4, 256, 1958.
17. Cheng H. P. R., 124, 1359, 1961.
18. Berk A., Kleynmann B., Nelson C. J. Phys. Chem. Sol., 4, 256, 1958.
19. Suhl H. J. Phys. Chem. Sol., 4, 278, 1958.
20. Anderson P. W. JAP, 28, 1049, 1957.
21. Yajima T., Shimoda K. Adv. in Quantum Electronics, N. Y., 1961, p. 549.

Поступила в редакцию
26. 6 1964 г.

Кафедра
радиотехники

* Для комбинационных эффектов в трехуровневых системах [20,21] R имеет больший порядок $(\gamma H_1/\Omega_2)^2 S^{-1}$.