УДК 535.375 : 621.3

СПЕКТРОСКОПИЯ НАСЫЩЕНИЯ КОГЕРЕНТНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

В. Н. Задков, Н. И. Коротеев, М. В. Рычев, А. Б. Федоров

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Введение. Спектроскопия насыщения стала сейчас мощным инструментом исследования структуры спектров электронного поглощения, свободных от доплеровского уширения [1, 2]. В настоящей работе анализируются возможности обобщения метода насыщения поглощения в области комбинационно-активных переходов в колебательных спектрах молекул.

Для насыщения исследуемого перехода предлагается использовать пару интенсивных волн накачки, а для зондирования — метод когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) [3]. В данной постановке задача впервые обсуждалась в работе [4] и была решена в приближении изменения населенностей уровней перехода под действием бигармонической накачки. Было показано, что в форме доплеровски-уширенной линии сигнала АСКР появляется характерная особенность — узкий провал в центре линии с шириной, определяемой T_2^{-1}. Однако расчет формы линии сигнала АСКР, проведенный в [4] с учетом лишь изменения разности населенностей уровней перехода, не точен. Существенным является неучтенный в [4] вклад когерентных эффектов и прежде всего — осцилляций населенностей в двухуровневой системе [5].

В настоящей работе расчет формы линии сигнала АСКР зондируемого перехода при его насыщении независимым бигармоническим полем проведен с учетом вклада когерентных эффектов. При этом в спектре сигнала АСКР появляется узкий провал с шириной, определяемой T_1^{-1} как в случае доплеровски-уширенной, так и в случае однородной линии.

Основные уравнения. Рассмотрение будем вести в приближении двухуровневой системы и заданных полей накачки и зондирования. Уравнения для разности населенностей n и когерентной амплитуды Q молекулярных колебаний имеют следующий вид [3]:

$$\frac{dn}{dt}+\frac{n-1}{T_1}=-\frac{1}{2\hbar\Omega}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)E^2\frac{dQ}{dt}, \tag{1}$$

$$\frac{d^2Q}{dt^2}+\frac{2}{T_2}\cdot\frac{dQ}{dt}+\Omega^2Q=\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)E^2n. \tag{2}$$

Здесь Ω — частота насыщаемого и зондируемого перехода, T_2 и T_1 — времена релаксации фазы и энергии колебаний соответственно, $\alpha(Q)$ — поляризуемость, M — масса молекулы. Поле E в (1), (2) определяется суперпозицией двух пар плоских волн — волн накачки с частотами ω_1, ω_2 и зондирующих волн с частотами ω'_1, ω'_2. При коллинеарной схеме взаимодействия

$$\mathbf{E}=\frac{1}{2}(\mathbf{A}_1e^{-i\omega_1t}+\mathbf{A}_2e^{-i\omega_2t}+\text{к. с.})+\frac{1}{2}(\mathbf{A}'_1e^{-i\omega'_1t}+\mathbf{A}'_2e^{-i\omega'_2t}+\text{к. с.}). \tag{3}$$

Ищем стационарное решение системы (1)—(2) в виде

$$Q = \frac{1}{2} Q_0 e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + \frac{1}{2} Q_0' e^{-i(\omega_1'-\omega_2')t} + \text{к. с.} \tag{4}$$

$$n = n_0 + \frac{1}{2} \tilde{n}_0 e^{-i[(\omega_1-\omega_2)-(\omega_1'-\omega_2')]t} + \text{к. с.}, \tag{5}$$

причем $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega \approx \omega'_1 - \omega'_2$. Введем обозначения: $\Delta = [(\omega_1 - \omega_2) - \Omega] T_2$ и $\Delta' = [(\omega'_1 - \omega'_2) - \Omega] T_2$. Подставляя (3)—(5) в (2), получаем выражения для когерентных амплитуд:

$$Q_0 = \frac{T_2}{4M\Omega} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) \frac{n_0 A_1 A_2^* + \frac{\tilde{n}_0}{2} A_1' A_2'^*}{-i - \Delta}, \tag{6}$$

$$Q_0' = \frac{T_2}{4M\Omega} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) \frac{n_0 A_1' A_2'^* + \frac{\tilde{n}_0}{2} A_1 A_2^*}{-i - \Delta'}. \tag{7}$$

Введем параметры насыщения перехода:

$$G = \frac{T_1 T_2 |A_1 A_2|^2}{16 M\hbar\Omega} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2$$

для волн накачки с частотами ω_1 и ω_2 и

$$g = \frac{T_1 T_2 |A_1' A_2'|^2}{16 M\hbar\Omega} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2$$

— для зондирующих волн с частотами ω'_1 и ω'_2. Осуществляя подстановку (3)—(5) в (1) и воспользовавшись полученными выражениями для когерентных амплитуд (6)—(7), получаем три комплексных линейных уравнения относительно n_0, $\tilde{n}_0$ и $\tilde{n}_0^*$, которые можно свести к действительным уравнениям следующей подстановкой:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_0 &= \tilde{n}_0' + i\tilde{n}_0'', \\ \tilde{n}_0^* &= \tilde{n}_0' - i\tilde{n}_0''. \end{aligned} \tag{8}$$

Сделав эту же подстановку в (7) и вычислив Q'_0, можем записать кубическую восприимчивость, описывающую процесс зондирования: $\chi^{(3)R} \sim Q'_0$. В результате для формы спектральной линии сигнала АСКР $I_a(\Delta') \sim |\chi^{(3)R}|^2$ имеем

$$|\chi^{(3)R}|^2 = (\bar{\chi}^{(3)R})^2 \frac{(2n_0 + \sqrt{G/g}\, \tilde{n}_0')^2 + (\sqrt{G/g}\, \tilde{n}_0'')^2}{1 + \Delta'^2}, \tag{9}$$

$$\bar{\chi}^{(3)R} = \frac{N T_2}{48 M\Omega} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2. \tag{10}$$

Здесь N — число молекул в единице объема.

Из (9) видно, что в форму линии сигнала АСКР дает вклад как статическое изменение разности населенностей уровней n_0, так и «оптические нутации», обусловленные членами $\tilde{n}'_0$ и $\tilde{n}''_0$. Мы не приводим здесь полного решения (9) из-за его громоздкости. Однако с помощью точного аналитического решения (9) удается построить простую и эффективную процедуру численного анализа формы спектральной линии сигнала АСКР при любых значениях соотношений g/G и T_1/T_2.

При $g/G \ll 1$ удается получить и достаточно наглядные аналитические выражения. В этом случае решение задачи следует искать в виде ряда теории возмущений по малому параметру g/G. Считая, что $|Q'_0| \ll |Q_0|$, $|\tilde{n}_0| \ll |n_0|$, и удерживая лишь члены первого порядка малости по параметру g/G, получаем уравнения, аналогичные (6)—(7):

$$Q_0 = \frac{T_2}{4M\Omega}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\frac{n_0 A_1 A_2^*}{-i-\Delta}, \tag{11}$$

$$Q_0' = \frac{T_2}{4M\Omega}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\frac{n_0 A_1' A_2'^* + \frac{\tilde{n}_0}{2} A_1 A_2^*}{-i-\Delta'}, \tag{12}$$

а также явные выражения для n_0 и $\tilde{n}_0$:

$$n_0 = \frac{1}{1 + \frac{G}{1+\Delta^2}}, \tag{13}$$

$$\left[1 + i(\Delta - \Delta')\frac{T_1}{T_2} - i\frac{G/2}{-i-\Delta'}\right]\tilde{n}_0^* = n_0\left[\frac{i\sqrt{Gg}}{-i-\Delta'} - \frac{i\sqrt{Gg}}{i-\Delta}\right]. \tag{14}$$

Подставив в (12) выражения (13), (14), для когерентной амплитуды Q'_0 получаем

$$Q_0' = \frac{T_2}{8M\Omega}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)\frac{(-2)}{1+\frac{G}{1+\Delta^2}}\,\frac{1 + i(\Delta-\Delta')\frac{T_1}{T_2} - \frac{iG/2}{i-\Delta}}{1 + i(\Delta-\Delta')\frac{T_1}{T_2} + \frac{iG/2}{i+\Delta'}}\,A_1' A_2'^*. \tag{15}$$

Окончательное выражение для формы линии сигнала АСКР имеет вид

$$\frac{|\chi^{(3)R}|^2}{(\bar{\chi}^{(3)R})^2} = \frac{4}{\left(1+\frac{G}{1+\Delta^2}\right)^2}\,\frac{\left[1-\frac{G/2}{1+\Delta^2}\right]^2 + \left[(\Delta-\Delta')\frac{T_1}{T_2} + \frac{\Delta G/2}{1+\Delta^2}\right]^2}{\left[\Delta'-(\Delta-\Delta')\frac{T_1}{T_2}\right]^2 + \left[\Delta'(\Delta-\Delta')\frac{T_1}{T_2} + 1 + \frac{G}{2}\right]^2}. \tag{16}$$

Результаты анализа формы однородно уширенной линии сигнала АСКР. Нами проанализирована форма однородной линии сигнала АСКР $I_a \propto |\chi^{(3)R}|^2$ как с использованием точного решения (9), так и с помощью решения (16), полученного по теории возмущений. Как оказалось, указанные два подхода дают совпадающие результаты при $g/G \leqslant 0{,}1$.

На рис. 1 показана зависимость формы линии сигнала АСКР $I_a(\Delta')$ от параметра насыщения G. Видно, что в отсутствие волн накачки ($G=0$) спектральная линия имеет чисто лоренцевский контур. Затем, по мере увеличения G, в контуре появляется провал, величина которого увеличивается с ростом G, и при $G=2$ он проявляется наиболее ярко. При дальнейшем увеличении G глубина провала начинает уменьшаться, а расстояние между двумя максимумами в форме линии $I_a(\Delta')$ увеличивается.

Расчеты показали, что ширина провала пропорциональна T_1^{-1} (рис. 2). Это означает, что провал обязан своим появлением процессам движения населенностей, поскольку именно для них характерное время изменения есть T_1.

В нашем случае осцилляции разности населенностей, происходящие с частотой $\Delta - \Delta'$ (члены с $\tilde{n}_0$ и $\tilde{n}^*_0$ в (5)), накладываются на стационарную разность населенностей, тем самым модулируя ее указанной частотой. При $\Delta' \to \Delta$ частота осцилляций разности населенностей падает, а амплитуда модуляции (осцилляций) растет. В случае $\Delta' = \Delta$ получаем максимально выраженный характерный провал в фор-

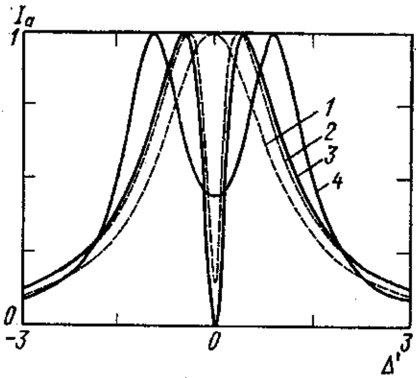

Рис. 1. Зависимость формы однородной линии сигнала АСКР от величины параметра насыщения G. Бигармоническая накачка попадает точно в резонанс: $\Delta = 0$, расстройка пробных волн: $\Delta' = [(\omega'_1 - \omega'_2) - \Omega]T_2$. $G = 0(1)$, $1(2)$, $2(3)$ и $20(4)$. На этом и последующих рисунках I_a дается в относительных единицах, спектры приведены к одному масштабу

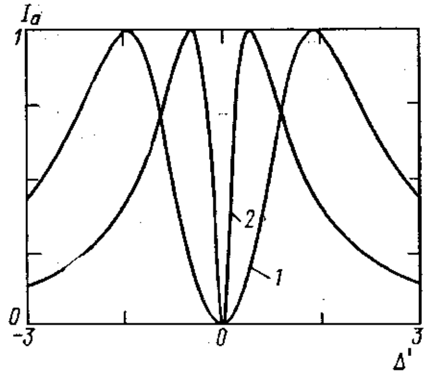

Рис. 2. Зависимость ширины провала в контуре сигнала АСКР однородной линии от времени T_1. Бигармоническая накачка попадает точно в резонанс с переходом. $T_1/T_2 = 1(1)$ и $10(2)$

ме однородной линии сигнала АСКР, ширина которого определяется T_1^{-1}.

На рис. 3 показано влияние расстройки волн накачки Δ на форму линии «насыщенного» сигнала АСКР. При отстройке Δ от резонанса провал смещается на величину Δ от центра линии.

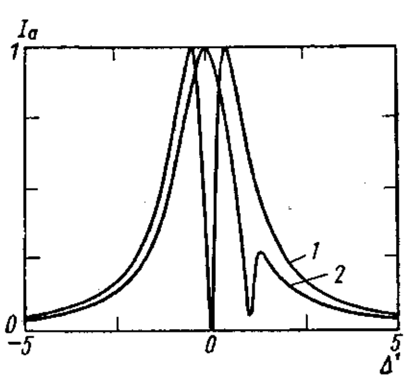

Рис. 3. Форма однородной линии сигнала АСКР в зависимости от расстройки волн накачки: $\Delta = 0(1)$ и $1(2)$

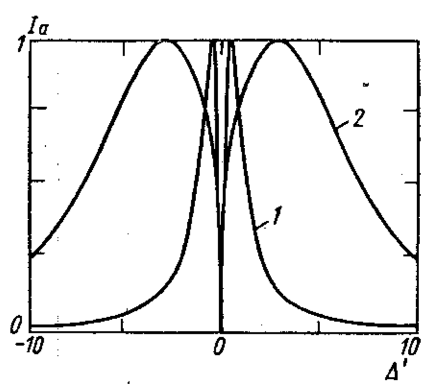

Рис. 4. Форма доплеровски-уширенной линии сигнала АСКР в зависимости от тепловой скорости молекул v: $1 - v = 0$; $2 - v \neq 0$

Результаты расчета для доплеровски-уширенной линии. Используя результаты, полученные при анализе насыщения однородно уширенной линии, можно провести аналогичный анализ для случая линии, уширенной неоднородно, например, вследствие эффекта Доплера. Для этого в выражении (9) или (16) следует сделать замену переменных

$$\Delta \to \Delta - (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{v}T_2,$$

$$\Delta' \to \Delta' - (\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2)\mathbf{v}T_2,$$

где $\mathbf{v}$ — вектор тепловой скорости исследуемой молекулы, и затем проинтегрировать полученное выражение по $\mathbf{v}$, учитывая, что распределение молекул по скоростям максвелловское.

Полученное таким образом полное аналитическое решение для формы доплеровски-уширенной линии мы не приводим ввиду его громоздкости. Результаты расчетов на ЭВМ для различных значений тепловых скоростей молекул приведены на рис. 4. Учет распределения молекул по скоростям привел, как и следовало ожидать, к уширению спектральной линии. Форма провала при этом стала более сложной: он состоит из провалов, обусловленных временами T_2 и T_1. Таким образом, когерентная спектроскопия насыщения комбинационного перехода позволяет измерять одновременно оба времени T_1 и T_2.

Обсуждение результатов. Представленные выше результаты теории дают основания считать когерентную спектроскопию насыщения комбинационных переходов методом получения информации о временах T_1 и T_2. Приведем оценки для случая уединенного вращательного перехода $S_0(1)$ в молекуле водорода ($T_1=0{,}1$ мкс, $T_2=2$ нс при $p=1$ атм). По данным работы [6] для этого перехода реально достижимо значение параметра насыщения $G\approx 10$. Для $G=2$ (при этом провал максимален) по оценкам необходимые мощности лазеров составляют $P_1=1$ МВт, $P_2=1$ кВт, ширина провала $\Delta\omega_{1/2}\sim 0{,}002$ см$^{-1}$ при ширине однородной линии $\Delta\omega_{\text{однор}}\sim 0{,}094$ см$^{-1}$. Такие параметры вполне достижимы и выполнен ряд работ, в которых подобная техника успешно работала [3, 7].

Авторы выражают благодарность С. А. Ахманову, А. И. Бурштейну, С. М. Гладкову и С. Ю. Никитину за плодотворные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.: Наука, 1975. [2] Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. [3] Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. [4] Козлов Д. Н., Смирнов В. В., Фабелинский В. И. ДАН СССР, 1979, **246**, с. 304. [5] Бакланов Е. В., Чеботаев В. П. ЖЭТФ, 1971, **60**, с. 551. [6] Бродниковский А. М. и др. Опт. и спектр., 1983, **54**, с. 385. [7] Owyoung A., Esherick P. Opt. Lett., 1980, **5**, p. 421.

Поступила в редакцию
05.09.83