

ставляло соответственно 10 и 50. Шаг по времени был равен $T/20$, где $T=2\pi/\omega_0$, ω_0 — частота наиболее эффективно усиливаемого сигнала, $\omega_0=k_{\perp}c(\varepsilon-c^2/v_0^2)^{-1/2}$, k_{\perp} — поперечное волновое число.

На рис. 1 и 2 показаны нормированные динамические спектры сигнала на выходе прибора (разложение в интеграл Фурье по времени компоненты поля E_z на излучательном торце усилителя, накопленном за 4 T) при подаче на вход сигнала в виде строба и отрезка синусоиды соответственно. В обоих случаях спектр сначала почти сплошной, велик вес больших частот, что объясняется распространением в системе высокочастотного предвестника со скоростью, близкой к световой. Спектр имеет характерный пик на резонансной частоте, полуширина которого сначала уменьшается со временем, что согласуется с выводами стационарной теории. В дальнейшем происходит размывание спектра, совпадающее по времени со значительным уменьшением амплитуды поля, что связано с отсутствием на входе переменной составляющей.

Рис. 3 иллюстрирует процесс выхода усилителя на стационарный режим при подаче на вход его монохроматической волны.

Аналогичные результаты получаются и при моделировании пучка крупными частицами. Такой более общий подход позволяет также определить стартовый ток рассматриваемой системы с учетом нелинейных нестационарных процессов. Необходимо отметить, что применяемая методика не требует специального учета сил кулоновского взаимодействия частиц пучка, поскольку задача решается в наиболее общей постановке, тогда как для других подходов расчет этих сил — одна из наиболее трудоемких операций при численном моделировании. Теоретическое значение стартового тока для данной геометрии $I_{ст}=1,36$ кА. Из численного эксперимента получилось $I'_{ст}=1,5$ кА. Различие между этими величинами объясняется, по-видимому, нелинейной модуляцией электронного потока и действием сил пространственного заряда, ухудшающими синхронизм пучка с волной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Афонин А. М., Канавец В. И. // Радиотехн. и электроника. 1984. 29, № 4. С. 741—750. [2] Александров А. Ф., Галузо С. Ю., Канавец В. И. и др. // ЖТФ. 1980. 50, № 11. С. 2381—2389. [3] Майжов А. Р., Свешников А. Г., Якунин С. А. // ЖВМ и МФ. 1984. 25, № 6. С. 883—895.

Поступила в редакцию
08.10.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1986. Т. 27, № 5

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.378.325

НЕМАРКОВСКАЯ МОДЕЛЬ НЕЛИНЕЙНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В. М. Петникова, С. А. Плешанов, В. В. Шувалов

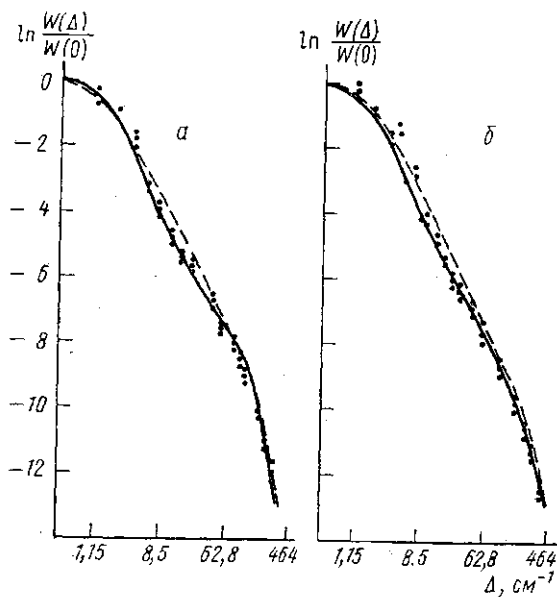
(кафедра общей физики и волновых процессов)

Эффективным методом измерения субпикосекундных времен релаксации в конденсированных средах является метод бигармонической накачки [1, 2]. При воздействии на вещество трех полей с частотами ω_{1-3} , близкими к резонансной частоте электронного перехода S_0-S_1 , ω_{21} , и волновыми векторами k_{1-3} генерируется четвертая волна частоты $\omega_4=\omega_1+\omega_2-\omega_3$ в направлении $k_4=k_1+k_2-k_3$. Зависимость эффективности этого процесса от параметров волн накачки (поляризация, частотная расстройка, временная задержка импульсов) позволяет определить характерные скорости релаксационных процессов в среде. В работе [2] приведены результаты исследований субпикосекундных процессов релаксации в растворах органических красителей оксазин-18 и нильский синий в этаноле и этиленгликоле (рис. 1).

Цель настоящей работы состояла в интерпретации эксперимента [2] с учетом эффекта немарковости процесса колебательной релаксации [3].

Каждый процесс релаксации обусловлен взаимодействием выделенной подсистемы с термостатом и в простейшем случае характеризуется двумя величинами — временем релаксации (T) и временем корреляции (τ_c) возмущений, вызывающих релаксацию [4]. Соотношение этих времен определяет марковский ($T \gg \tau_c$) или немарковский ($T \leq \tau_c$) тип релаксации. В спектроскопии влияние немарковости релаксаций рассматривалось в применении к методу пробного пучка [5, 6].

Для сложной молекулы органического красителя характерна сильная связь между колебательно-вращательными модами — отсутствие строгих правил отбора. Это приводит к непосредственному возбуждению полем целой совокупности мод. Экспериментальные исследования линейных спектров поглощения позволяют утверждать, что эта совокупность может рассматриваться как однородно уширенная линия [2]. Поэтому в основу модели нелинейной восприимчивости молекул красителя может быть положена четырехуровневая схема. Между уровнями 2—1 и 3—4 происходит релаксационный излучательный переход с временем T_1 , обусловленный взаимодействием молекул с электромагнитным вакуумом — марковский процесс. Движение молекул и взаимодействие их с растворителем ($\tau_c \approx 0,5$ пс) [3] приводят к нескольким релаксационным процессам. Это пространственная диффузия возбуждения (T_5), релаксация ориентации дипольного момента μ (T_6 , $\theta = \mu/|\mu|$), колебательная релаксация между уровнями 2—3 и 4—1 (T_3). Движение же является причиной неоднородного уширения линии (T_H) за счет изменения локального поля, сдвигающего



Зависимость энергии рассеянного излучения от расстройки центральных частот накачки для растворов нильский синий (а) и оксазин-18 (б) в этаноле: ● — экспериментальные точки, сплошная линия — $\gamma_3\tau_c = 0,5$, пунктир — $\gamma_3\tau_c = 0,1$

частоту перехода. Первые два процесса — марковские, так как $T_{5,6} \gg \tau_c$, а два последних — немарковские. Время поперечной релаксации T_2 в такой модели определяется шириной возбуждаемого полем колебательно-вращательного континуума, причем $T_2 \ll T_{1,3,5,6,H}$.

Кинетические уравнения для компонент матрицы плотности σ_{i-1} ($\sigma_i \equiv \sigma_{ii}$) и σ_{12} системы в представлении взаимодействия имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_1}{\partial t} &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} V \sigma_{21} + \gamma_1 \sigma_2 + \frac{\gamma_3}{\tau_c} \int_0^\infty \Gamma(\tau) \sigma_4(t - \tau) d\tau + L(\sigma_1), \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial t} &= -\frac{2}{h} \operatorname{Im} V \sigma_{21} - \gamma_1 \sigma_2 - \frac{\gamma_3}{\tau_c} \int_0^\infty \Gamma(\tau) \sigma_2(t - \tau) d\tau + L(\sigma_2), \\ \frac{\partial \sigma_3}{\partial t} &= -\gamma_1 \sigma_3 + \frac{\gamma_3}{\tau_c} \int_0^\infty \Gamma(\tau) \sigma_2(t - \tau) d\tau + L(\sigma_3), \\ \frac{\partial \sigma_4}{\partial t} &= \gamma_1 \sigma_3 - \frac{\gamma_3}{\tau_c} \int_0^\infty \Gamma(\tau) \sigma_4(t - \tau) d\tau + L(\sigma_4), \\ \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial t} &= \frac{i}{h} V(\sigma_2 - \sigma_1) - \gamma_2 \sigma_{21} - \frac{\gamma_H}{\tau_c} \int_0^\infty \Gamma(\tau) \sigma_{21}(t - \tau) d\tau. \end{aligned} \quad (1)$$

Компонента поляризации σ_{34} пренебрежимо мала ввиду большой частотной отстройки действующих полей от частоты перехода 3→4. В системе (1)

$$\gamma_{\alpha} = T_{\alpha}^{-1}, \quad L(\sigma_i) = \gamma_{\theta} \left[\frac{1}{4\pi} \int d\theta \cdot \sigma_i(\theta) - \sigma_i(\theta) \right] + D \nabla^2 \sigma_i,$$

$$V = - \frac{\mu}{2} \sum_{j=1}^3 E(\omega_j) e^{-i(\omega_j - \omega_{2j})t + ik_j r} -$$

гамильтониан взаимодействия, D — коэффициент пространственной диффузии, $\Gamma(\tau)$ — элементы релаксационной матрицы. В приближении слабого взаимодействия, не возмущающего термостат-растворитель, вид $\Gamma(\tau)$ определяется корреляционной функцией гамильтониана взаимодействия молекулы красителя с термостатом, которая при расчетах полагалась равной $\Gamma(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c)$. Исползованная процедура усреднения кинетических уравнений справедлива в борновском приближении. В марковском пределе γ_n и γ_3 имеют смысл скоростей релаксации.

Решение системы (1) проводилось методом последовательных приближений для частотных и пространственных компонент матрицы плотности, существенных для определения поляризации $P(\omega_4)$.

Скорости введенных релаксационных процессов существенно различны:

$$\gamma_1, \nu \ll \gamma_3 \ll \gamma_2, \quad (2)$$

где $\gamma_5 = D |k_{1,2} - k_3|^2$, k — поперечная проекция волнового вектора. Поэтому с учетом (2) получим

$$P^{(\psi_0)} \sim \sum_{i=1,2} \frac{1}{(\gamma_2 + \gamma_n \varphi_4 - i \Delta \omega_4)(\gamma_1 + \gamma_5 + \gamma_3 \varphi_{j3} - i \Delta \omega_{j3})} \left[\frac{1}{\gamma_2 + \gamma_n \varphi_j - i \Delta \omega_j} + \frac{1}{\gamma_2 + \gamma_n \varphi_3 + i \Delta \omega_3} \right] \left[2 + \frac{\gamma_3 \varphi_{j3}}{\gamma_1 + \gamma_5 - i \Delta \omega_{j3}} \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_5 + \gamma_3 \varphi_{j3} - i \Delta \omega_{j3}} \right) \right], \quad (3)$$

где $\Delta \omega_k = \omega_k - \omega_{2k}$; $\Delta \omega_{j3} = \omega_j - \omega_3$; $\varphi_{\alpha} = (1 - i \Delta \omega_{\alpha} \tau_c)^{-1}$; ψ_0 — угол, устраняющий зависимость рассеянного поля от процессов релаксации ориентации дипольного момента [2]. В (3) опущены несущественные множители, не зависящие от частот взаимодействующих волн.

Как и в [2], сравнение (3) с экспериментальными данными проводилось численными методами с учетом реальной ширины спектра накачки $\delta \omega = 1 \text{ см}^{-1}$. Для исследованных этанольных растворов хорошее соответствие получено при $T_2 = (8 \pm 2) \text{ фс}$ и $T_2 = (11 \pm 2) \text{ фс}$, $\gamma_3 \tau_c = 0,5$, $\gamma_n = 0$ (оксазин-18 и нильский синий). Результаты расчета, приведенные на рисунке, подтверждают немарковский характер колебательной релаксации. Для сравнения там же показана теоретическая кривая в марковском пределе ($T_2 = 8 \text{ фс}$; 11 фс ; $\gamma_3 \tau_c = 0, 1$). Она не отражает характерного перегиба экспериментальной зависимости $W(\Delta)$ в области расстройек центральных частот накачек $\Delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$. Непосредственное определение времени колебательной релаксации в проведенных экспериментах затруднительно из-за значительной ширины спектральных компонент накачки. Как и в двухуровневой модели [2], неоднородное уширение линии оказалось несущественным на фоне сильного однородного уширения.

Таким образом, в работе, по-видимому, впервые показано существенное влияние немарковости процесса колебательной релаксации на результаты спектроскопии однофотонных переходов растворов органических красителей методом бигармонической накачки и их интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Петникова В. М., Плешанов С. А., Шувалов В. В. // Опт. и спектр. 1984. 57. С. 965—967. ЖЭТФ. 1985. 88. С. 360—371. [2] Петникова В. М., Плешанов С. А., Шувалов В. В. // Опт. и спектр. 1985. 59. С. 288—292. [3] Tella H. R., Laubeau A. // Chem. Phys. Lett. 1983. 94. P. 467—470. [4] Анапанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом. М., 1981. [5] Aihara M. // Phys. Rev. 1982. B25. P. 53—60. [6] Файнберг Б. Л. // Опт. и спектр. 1983. 55. С. 1098—1101.

Поступила в редакцию
27.01.86