

где $P_0=10N/\tau$, $\tau_0=1800\tau$, а значения остальных параметров совпадают со значениями для предыдущего случая. В результате изменения τ_c за счет временной зависимости импульса накачки значительно увеличивается время задержки t_0 появления первого стока импульса.

В заключение надо отметить, что в предлагаемой теории не учитывались параметрические процессы, которые играют немаловажную роль в формировании антистока излучения, особенно в случае $\tau_c \gg \tau$, когда нельзя пренебрегать индуцированными процессами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Андреев А. В., Емельянов В. И., Ильинский Ю. А. // УФН. 1980. 131. С. 653. [2] Раутиан С. Г., Черноброд Б. М. // ЖЭТФ. 1977. 72. С. 1342. [3] Емельянов В. И., Семиногов В. Н. // ЖЭТФ. 1979. 76. С. 34. [4] Пивцов В. С. и др. // ЖЭТФ. 1981. 81. С. 468. [5] Заболотский А. А., Раутиан С. Г., Сафонов В. П., Черноброд Б. М. // ЖЭТФ. 1984. 86. С. 1193.

Поступила в редакцию
25.02.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 4

УДК 539.194

ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЛИНЕЙНОГО И НЕЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКОВ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Б. А. Гришанин, В. М. Петникова, В. В. Шувалов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Проведен квантовый расчет линейного и нелинейного откликов электронно-колебательного перехода сложной молекулы. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что метод расчета имеет наглядную физическую интерпретацию.

1. Введение. Современная лазерная спектроскопия позволяет регистрировать релаксационные процессы субпикосекундной длительности [1–3]. В сложных органических молекулах столь быстрые процессы обусловлены тем, что отклик на поле формируется всей молекулой — существенна связь колебательной и электронной подсистем. Расчет отклика может быть проведен в рамках адиабатического приближения [4–9]. Гамильтониан электрон-колебательного взаимодействия представляется в виде степенного ряда по оператору рождения колебательного «фонона», его члены описывают сдвиг потенциальных ям в верхнем и нижнем электронных состояниях, частотный эффект и ангармонизм [6]. Именно эти факторы определяют отклик сложной молекулы. Основной сложностью расчета является разработка моделей колебательной подсистемы. Подробно изучены простейшие модели с одной нормальной модой или с вырожденными частотами [6]. Для сложных молекул используются стохастические методы [5, 10]. Их «слабым местом» оказывается возможный разрыв между стохастическими и внутримолекулярными параметрами.

Целью работы являлся непосредственный динамический расчет линейной и кубической поляризаций растворов органических красителей для однофотонных электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$, сравнение с экспериментальными результатами [1] и установление соответствия между внутримолекулярными и стохастическими параметрами.

2. **Линейная и нелинейная поляризации молекулы.** В соответствии с [1] рассматривалось воздействие на среду трех полей $E_{1-3} = E_{01-3} \exp i(k_{1-3}r - \omega_{1-3}t)$ с частотами, близкими к резонансной частоте перехода $S_0 - S_1$, приводящее к появлению излучения на частоте $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ в направлении $k_4 = k_1 + k_2 - k_3$ (эффект самодифракции). В материальных уравнениях учитывались как внутримолекулярные процессы перестройки колебательной подсистемы под действием поля, так и внешние каналы релаксации: продольная релаксация (характерное время T_1), обусловленная взаимодействием с электромагнитным вакуумом и неупругими межмолекулярными столкновениями; колебательная релаксация (T_3), приводящая к установлению термодинамического равновесия внутри электронного состояния при межмолекулярных взаимодействиях; фазовая релаксация (T_2). Таким образом,

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{jj} &= -\gamma_1(\tilde{\rho}_{jj} - N\delta_{jj}) - \gamma_3(\tilde{\rho}_{jj} - N\tilde{\rho}_{jj}) - \frac{1}{i\hbar} [\tilde{V}, \tilde{\rho}]_{jj}, \quad j=1, 2, \\ \tilde{\rho}_{12} &= -\gamma_2\tilde{\rho}_{12} - \frac{1}{i\hbar} [\tilde{V}, \tilde{\rho}]_{12}, \quad \gamma_{1-3} = T_{1-3}^{-1}, \\ N_{vv} &= \bar{n}_v\delta_{vv}, \quad \tilde{\rho} = S^{-1}\rho S,\end{aligned}\tag{1}$$

$$\tilde{V} = S^{-1}VS, \quad S = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H(t - t_0) \right],$$

где индексы 1, 2 нумеруют электронные состояния; H — полный гамильтониан молекулы; $\bar{n}_v$ — равновесная функция чисел заполнения для v -й нормальной моды; $\tilde{\rho}_{jj}$ — полная населенность j -го электронного состояния, просуммированная по колебательному квантовому числу.

Решение (1) проводилось методом последовательных приближений. Электрон-колебательное взаимодействие ограничивалось учетом сдвига потенциальных ям. При усреднении произведений операторов эволюции использовалась техника Фейнмана [7]. Выражения для линейной и нелинейной поляризаций имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}P_{\text{полн}}^{(1)}(\omega_j) &\sim \int_0^\infty d\tau \exp(-\gamma_2\tau + i\Delta\omega_j\tau) f(\tau) E_j(t - \tau); \quad \Delta\omega_j = \omega_j - \omega_{21}, \\ f(\tau) &= \exp(i\omega_{21}\tau) \left\langle \exp\left(-\frac{iH_2\tau}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{iH_1\tau}{\hbar}\right) \right\rangle = \\ &= \exp\left\{ \frac{1}{2} \sum_v \Delta_v^2 [(2\bar{n}_v + 1)(\cos \omega_v\tau - 1) - i \sin \omega_v\tau] \right\},\end{aligned}\tag{2}$$

$$\begin{aligned}P^{(3)}(\omega_4) &\sim \int_0^\infty d\tau_1 \int_{\tau_1}^\infty d\tau_2 \int_{\tau_2}^\infty d\tau_3 \{ \exp[-\gamma_2(\tau_1 + \tau_3 - \tau_2) - (\gamma_1 + \gamma_3)(\tau_2 - \tau_1)] \times \\ &\times [\varepsilon(\tau_3, \tau_2, \tau_1)(\varphi_{123} + \chi_{213}) + \varepsilon(\tau_2, \tau_3, \tau_1)(\chi_{321} + \chi_{312})] + \\ &+ 2\gamma_3 \int_{\tau_3}^\infty d\tau_4 \exp[-\gamma_2(\tau_1 + \tau_4 - \tau_3) - \gamma_1(\tau_3 - \tau_2) - (\gamma_1 + \gamma_3)(\tau_2 - \tau_1)] \times \\ &\times [\varepsilon(\tau_4, \tau_3, \tau_1)f(\tau_4 - \tau_3) + \varepsilon(\tau_3, \tau_4, \tau_1)f(\tau_3 - \tau_4)] \operatorname{Re} f(\tau_1) \},\end{aligned}$$

$$\varepsilon(x, y, z) = \exp(i\Delta\omega_1 x - i\Delta\omega_2 y + i\Delta\omega_3 z) E_1(t-x) E_2^+(t-y) E_3(t-z),$$

$$\Phi_{123} = f(\tau_1) f^{-1}(\tau_2) f(\tau_3) f(\tau_2 - \tau_1) f^{-1}(\tau_3 - \tau_1) f(\tau_3 - \tau_2),$$

$$\chi_{lijk} = f^{*-1}(\tau_i) f^*(\tau_j) f(\tau_k) f^{-1}(\tau_k - \tau_j) f(\tau_k - \tau_i) f^*(\tau_i - \tau_j),$$

$$l, j, k = 1, 2, 3,$$

где Δ_v — безразмерный сдвиг потенциальных ям по v -й нормальной координате; ω_{21} — частота бесфононного перехода.

3. **Результаты численного моделирования.** Для дальнейших вычислений необходима определенная модель внутримолекулярных колебаний. Спектр собственных частот сложной молекулы достаточно богат, чтобы считать его сплошным и перейти в (2) от суммирования по нормальным модам к интегрированию по частотам. Именно этот переход связывает параметры динамического и стохастического описаний отклика молекулы. Предполагалось, что спектр частот нормальных колебаний имеет низкочастотную и высокочастотную области, в которых подынтегральная функция является лоренцевской. Ее составляющие характеризуются следующими величинами:

1) низкочастотная — центральной частотой ω_{01} , шириной δ_1 и параметром немарковости (квадрат вектора смещения потенциальных ям на частоте ω_{01}) — A_1 ;

2) высокочастотная — аналогичными параметрами ω_{02} , δ_2 , A_2 . В окрестности $\omega=0$ добавлялись корректирующие лоренцевские контуры шириной $\delta_{1,2}$, устраняющие внесенный в этой точке вклад — линейные по τ члены, отсутствующие в исходном выражении (2). Сравнение с результатами стохастического описания [4, 10] позволяет выразить спектральную плотность флуктуаций частоты перехода K_ω через вектор смещения потенциальных ям:

$$\frac{1}{2} \sum \Delta_v^2 \left(\bar{n}_v + \frac{1}{2} \right) (1 - \cos \omega_v \tau) = \int_0^\infty d\omega \omega^{-2} K_\omega (1 - \cos \omega \tau).$$

Подынтегральная функция динамической модели учитывает зависимость $\Delta_v = \Delta(\omega_v)$ и соответствует $2K_\omega \omega^{-2}$. Линейный отклик (2), отвечающий спектру поглощения, определяется теперь квадратурой:

$$P_{\text{полг}}^{(1)}(\omega_j) \sim \int_0^\infty d\tau \exp \{ i\Delta\omega_j \tau - \gamma_2 \tau - \sum_{\kappa=1,2} A_\kappa \exp(-\delta_\kappa \tau) \times \\ \times [(\bar{n}_{0\kappa} + 1)(1 - \cos \omega_{0\kappa} \tau) + i \sin \omega_{0\kappa} \tau] \}, \quad (3)$$

$\bar{n}_{0\kappa}$ — эффективные значения чисел заполнения. Разложение экспонент вида $\exp(X \exp(Y))$ в ряд Тейлора по аргументу $X \exp(Y)$ позволяет провести численные расчеты и упрощает их физическую интерпретацию. Число существенных членов разложения определяется параметрами немарковости. Линейный отклик (3) после интегрирования выражается суммой лоренцевских линий, отвечающих многофононным переходам и уширенным внутримолекулярными процессами:

$$P_{\text{полг}}^{(1)}(\omega_j) \sim \sum_{k=0}^\infty \sum_{m=0}^k \sum_{l=0}^m \sum_{n=0}^\infty \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^r \times \\ \times \frac{(-A_1)^k (-A_2)^n (-1)^{m+r} C_m^k C_l^m C_r^n C_s^r \bar{n}_{01}^{r-l} (\bar{n}_{01} + 1)^{m-l} \bar{n}_{02}^s (n_{02} + 1)^{r-s}}{k! n! \{ i[\Delta\omega_j + (2l-m)\omega_{01} + (2s-r)\omega_{02}] + (\gamma_2 + k\delta_1 + n\delta_2) \}}. \quad (4)$$

При низких температурах $\bar{n}_{01,2}=0$ и остаются резонансы на частотах $m\omega_{01}+r\omega_{02}$ только с фиолетового края от ω_{21} .

Результаты численной аппроксимации спектра линейного поглощения этанольного раствора органического красителя оксазин-18 на основе (4) приведены на рис. 1. Предполагалось, что спектры поглощения — испускания симметричны относительно бесфононной линии и $\bar{n}_{01,2}=0$. Подбор параметров проводился методом градиентного спуска и дал оптимальные значения

$$\gamma_2=351 \text{ см}^{-1}, \omega_{01}=236 \text{ см}^{-1}, \delta_1=220 \text{ см}^{-1}, A_1=6,8, \omega_{02}=1500 \text{ см}^{-1}, \\ \delta_2=210 \text{ см}^{-1}, A_2=0,13.$$

Среднеквадратичное отклонение коэффициента поглощения по 43 экспериментальным точкам составило 0,02. Изменение каждого параметра на 20—30% увеличивало ошибку вдвое. Одновременная их вариация расширяет эти пределы.

Найденные значения не противоречат общим представлениям о структуре сложных молекул. Соответствие с данными эксперимента получено при введении значительно-го марковского затухания γ_2 , кото-

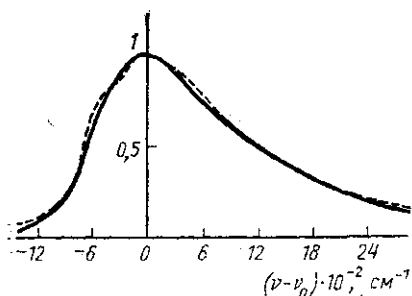


Рис. 1. Экспериментальный (сплошная линия) и теоретический (пунктир) спектры линейного поглощения этанольного раствора органического красителя оксазин-18

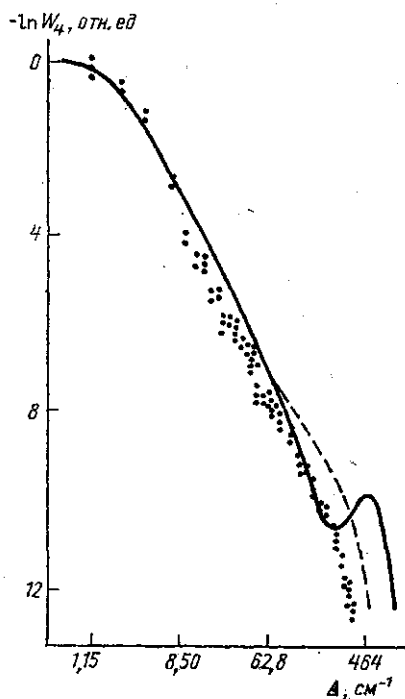


Рис. 2. Зависимость энергии рассеянного поля W_4 от частотной расстройки Δ бигармонической накачки: расчетные кривые для оксазина-18 при $\Delta < 0$ (сплошная линия) и $\Delta > 0$ (пунктир); экспериментальные данные [1] (точки)

рое невозможно объяснить лишь межмолекулярной релаксацией. Его причиной является неучтенный здесь частотный эффект, отвечающий квадратичному члену в разложении гамильтониана электрон-фононного взаимодействия. Величина γ_2 меньше, чем в [1—3], поскольку скорость внутримолекулярного затухания в значительной степени обусловлена большой величиной параметра немарковости низкочастотной компоненты. Проведенное квантовое рассмотрение приводит к комплексному показателю экспоненты в (2). При классическом описании он действителен и не объясняет асимметрию линейного спектра [9]. Поэтому в

[10] искусственно учитывалась не только корреляция флуктуаций частоты, но и их коммутатор. Значительная величина δ_1 , сравнимая с ω_{01} , подтверждает правомерность стохастического подхода [4, 5, 10].

Данные четырехфотонной спектроскопии рассеяния света [1] являются источником дополнительной информации о внутримолекулярных процессах. В отличие от линейного нелинейный отклик обусловлен как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями. Численный расчет проводился в рамках той же модели колебательной подсистемы. Нелинейный отклик также сводится к сумме лоренцевских линий, соответствующих набору многофотонных и многофононных переходов. В отличие от суммирования вероятностей переходов здесь учтены фазовые соотношения между членами.

При численном моделировании эксперимента [1] использовались результаты аппроксимации линейного отклика и параметры установки [1]: отстройка центральной частоты лазерных импульсов от максимума линии однофотонного поглощения ($+285 \text{ см}^{-1}$) и их спектральная ширина ($1,1 \text{ см}^{-1}$); феноменологически вводилась скорость колебательной релаксации (10 см^{-1}), соответствующая частоте столкновений с молекулами растворителя и одинаковая для обоих термов.

Результаты расчета и экспериментальные данные [1] приведены на рис. 2, где показана зависимость энергии рассеянного в первый боковой максимум поля W_4 от расстройки частот бигармонической накачки $\Delta = \omega_1 - \omega_2$.

Характерной особенностью нелинейного отклика рис. 2 является асимметрия ветвей $\Delta > 0$ и $\Delta < 0$, связанная с прохождением частоты одной из взаимодействующих волн через бесфононную линию. Положение этого резонанса зависит от выбора центральной частоты импульсов накачки. В рамках марковских (двух- и четырехуровневых) моделей восприимчивости [1] отмеченные особенности принципиально отсутствуют: трактовка экспериментальных кривых в терминах времени внутримолекулярной фазовой релаксации невозможна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Петникова В. М., Плешанов С. А., Шувалов В. В. // Опт. и спектр. 1985. 59. С. 288. [2] Weiner A. M., Ippen E. P. // Opt. Lett. 1984. 9. P. 53. [3] Taylor A. J., Erskine D. J., Tang C. L. // Chem. Phys. Lett. 1983. 103. P. 430; Appl. Phys. Lett. 1983. 43. P. 989. [4] Aihara M. // Phys. Rev. 1982. B25. P. 53; 1983. B27. P. 5904; 1984. B30. P. 6238. [5] Файнберг Б. Д. // Опт. и спектр. 1983. 55. С. 1098; 1985. 58. С. 533; Файнберг Б. Д., Непорент И. Б. // Там же. 1986. 61. С. 48. [6] Коварский В. А., Перельман Н. Ф., Авербух И. Ш. Многоквантовые процессы. М., 1985. [7] Перлин Ю. Е. // УФН. 1963. 80. С. 553. [8] Dellepiane G. et al. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 560. [9] Мазуренко Ю. Т., Смирнов В. А. // Опт. и спектр. 1978. 45. С. 23. [10] Гришанин Б. А., Петникова В. М., Шувалов В. В. // Журн. прикл. спектр. 1986. 45. С. 805.

Поступила в редакцию
11.03.87