Письма в ЖЭТФ, том 37, вып.1, стр. 14 – 18 *5 января 1983 г.*

ЭФФЕКТЫ ДЕФАЗИРОВКИ В СТАЦИОНАРНОЙ И НЕСТАЦИОНАРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.Е.Дьяков

Определена функция Грина $h(t)$, описывающая временной отклик среды на резонансное поле при произвольных давлении p и корреляции $B(\tau)$ дефазировки. Обсуждается эффект увеличения времени дефазировки, соответствующий сужению Дики, а также идентификация $B(\tau)$ по $h(t)$. Теория согласуется с данными пикосекундной КАРС – спектроскопии водорода в области $p = 10^{-2} - 10$ атм.

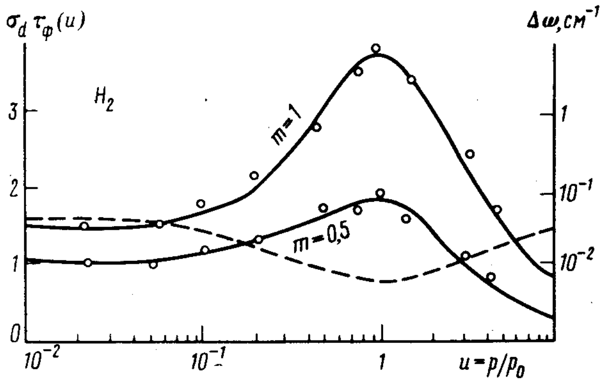
1. До настоящего времени в спектроскопии основное внимание уделялось анализу частотных характеристик – спектров [1,2]. В последние годы, однако, появилась и успешно развивается нестационарная спектроскопия, в которой при возбуждении перехода используются короткие световые импульсы [3–5]. В этом случае для описания эксперимента необходимо знать временной отклик среды, т. е. ее функцию Грина $h(t)$. Эта же задача представляет интерес и для корреляционной спектроскопии [6], поскольку корреляционная функция (КФ) поля, прошедшего через резонансную среду, выражается также через $h(\tau)$.

Ширине линии $\Delta\omega$, измеряемой в стационарной частотной спектроскопии, в нестационарной (и корреляционной) спектроскопии соответствует *время дефазировки* $\tau_ф$, которое можно определить, например, как время спада функции $h(t)$ до определенного уровня $\left(h(\tau_ф) : h_{max} = e^{-m}\right)$. Время $\tau_ф$ совпадает с длительностью импульса поляризации $P_a(t)$, возбужденного очень коротким импульсом внешнего поля (см. ниже).

Как известно, величина $\Delta\omega$ в некоторой области давлений $p \approx p_0$ имеет минимум: $\Delta\omega_{min} = \Delta\omega(p_0)$ (сужение Дики – см. рисунок, пунктирная линия). Давление $p_0 = \sqrt{B/A}$ характерно в том отношении, что при нем равны по величине диффузионные постоянные дефазировки $D_c = Ap$ и $D_d = B/p$, обусловленные, соответственно, столкновениями и допплер-эффектом. Этот интересный и полезный эффект также очень информативен, так как зная p_0 и $\Delta\omega_{min}$ можно найти $\Delta\omega(p)$ при всех p. Однако, сужение Дики имеет место лишь для достаточно легких частиц (например, для водорода [7,8], дейтерия [8]). В случае более тяжелых частиц функция $\Delta\omega(p)$ не имеет минимума и монотонно увеличивается с ростом p (см., например, данные по аммиаку – рис. 2.14 в [9]).

2. Цель настоящей работы – обратить внимание на следующие возможности временной и корреляционной спектроскопии.

а) Минимуму $\Delta\omega(p)$, т. е. сужению Дики, соответствует максимум функции $\tau_ф(p)$ при том же давлении p_0 (см. рисунок, сплошные линии). При этом, увеличивая m, т. е. расширяя диапазон измерения $P_a(t)$, этот максимум может быть сделан заметным для *любых* частиц, в том числе и для тяжелых, для которых сужение Дики наблюдаться не может.



б) Измерив $h(t)$ можно, в принципе, решить *обратную задачу*, т. е. найти КФ шумов дефазировки. Возникает интересная возможность измерения таким путем КФ тепловых скоростей частиц, скоростей турбулентных потоков, вообще, КФ скоростей любых случайным образом перемещающихся доплеровских отражателей световых, радио и звуковых волн.

3. Чтобы доказать а) и б) необходимо определить функцию Грина $h(t)$ при произвольных p. Это можно сделать следующим образом. Комплексные амплитуды (КА) полей на входе (a_0) и выходе (a, A) тонкого слоя среды связаны с КА $P=\sum_{j=1}^{N} p_j$ суммарной поляризации соотношениями: $a = a_0 - \gamma P$ (резонансное поглощение или усиление), $A=\gamma P$ (резонансное рассеяние света, преобразование оптических частот). Таким образом, наблюдаемые поля выражаются через P. Чтобы найти P, будем исходить из уравнения для поляризации одной частицы:

$$\dot p_j + [\alpha_0 + i\langle\nu\rangle + i\nu_j(t)]p_j = n_0 a_0(t) + \xi_j(t).$$

Здесь введены случайные флуктуации частоты $\nu_j(t)$, представляющие шумы дефазировки (в дальнейшем они считаются гауссовскими), $\xi_j(t)$ – спонтанные шумы:

$$<\nu_j(t)\,\nu_l(t+\tau)> = B(\tau)\delta_{jl}, \quad <\xi_j(t)\xi_l^*(t+\tau)> = 2C_0\delta(\tau)\delta_{jl}$$

(δ_{jl} – символ Кронекера). В результате найдем P в виде суммы активной (т. е. наведенной внешним полем a_0) и спонтанной компонент: $P(t) = P_a(t) + P_{сп}(t)$. При этом

$$P_a(t) \approx n_0\int_0^\infty h(\theta)\,a_0(t-\theta)\,d\theta, \quad (N \gg 1) \tag{1}$$

$$\left\langle P_{сп}(t)P^*_{сп}(t+\tau)\right\rangle = \frac{NC_0}{\alpha_0}\,h(|\tau|), \quad G_{сп}(\omega) = \frac{NC_0}{\pi\alpha_0}\,\mathrm{Re}\,\chi(\omega)\ ; \tag{2}$$

искомая функция Грина $h(\theta)$ и поляризационная восприимчивость $\chi(\omega)$ равны

$$h(\theta) = \exp[-\alpha_0\theta - i<\nu>\theta - L(\theta)] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega)\, e^{i\omega\theta} d\omega \qquad (\theta > 0)$$

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} h(\theta) e^{-i\omega\theta}\, d\theta\,, \tag{3}$$

где

$$L(\theta) = \int_0^{\theta} (\theta - \theta') B(\theta')\, d\theta' = \begin{cases} \frac{1}{2}\sigma^2\theta^2 (\theta << \tau_к), \\ D\cdot(\theta - \tau_0)(\theta >> \tau_к) \end{cases} \tag{4}$$

$D = \sigma^2\tau_к$, $\tau_к = \int_0^{\infty} R(\tau) d\tau$, $\tau_0 = \int_0^{\infty} \tau R(\tau) d\tau / D$, $B(\tau) = \sigma^2 R(\tau)$ ([10] стр. 152). Смещение резонанса на $\langle \nu \rangle p$ в дальнейшем не учитывается. Полученное выражение (1) для $P_a(t)$ является довольно общим; оно описывает как линейные, так и нелинейные методы возбуждения резонанса: однофотонный ($a_0 \sim b_1$, $\omega_{12} = \omega_1$) многофотонный ($a_0 \sim b_1^k$, $\omega_{12} = k\omega_1, k = 2, 3, ...$), бигармонический, в частности метод КАРС [4] ($a_0 \sim b_1 b_2^*$, $\omega_{12} = \omega_1 - \omega_2$) и т. п. Здесь ω_{12} – частота перехода, ω_i – частоты внешних полей, действующих на вещество, $b_i(t)$ – их амплитуды.

Учтем здесь две компоненты шумов дефазировки – столкновительную и доплеровскую: $\nu_j = \nu_{j,c} + \nu_{j,d}$, $\langle \nu \rangle = \langle \nu \rangle_c$. Если принять, что они статистически независимы, то в (4) $B(\tau) = B_c(\tau) + B_d(\tau)$ и $L(\theta) = L_c(\theta) + L_d(\theta)$. В ударном (диффузионном) приближении $B_c(\tau) = 2D_c\delta(\tau)$, откуда $L_c(\theta) = D_c\theta$, где $D_c = Ap \sim p$. Для доплеровской компоненты при произвольном коэффициенте корреляции $R_d(\tau)$ тепловых скоростей частиц можно написать: $B_d(\tau) = \sigma_d^2 R_d(\tau)$, $\sigma_d^2 = k_0^2\sigma_v^2$ (k_0 – волновое число квазиволны поляризации, $\sigma_v^2 = kT/\mu_0$ – дисперсия тепловых скоростей), время корреляции $\tau_d \sim p^{-1}$. Отсюда $L_d(\theta) = \sigma_d^2 \int_0^{\theta} (\theta - \theta') \times R_d(\theta') d\theta'$. В результате получим:

$$L(\theta) = D_c\theta + \sigma_d^2 \int_0^{\theta} (\theta - \theta') R_d(\theta') d\theta'\,. \tag{5}$$

В частности, если $R_d(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_d}$, то согласно (5)

$$L(\theta) = D_c\theta + D_d(\theta - \tau_d + \tau_d e^{-\theta/\tau_d})\,, \tag{6}$$

где $D_d = \sigma_d^2\tau_d$. Введем безразмерные давления $u = p/p_0$ и параметр $\alpha = (Ap_0/\sigma_d)^2$. Тогда $D_c = \sigma_d\sqrt{\alpha}u$, $D_d = \sigma_d\sqrt{\alpha}/u$ и $\tau_d = \sqrt{\alpha}/\sigma_d u$.

4. Если возбуждать переход очень коротким импульсом поля, то ответный импульс поляризации будет совпадать по форме с функцией Грина: $A(t) \sim P_a(t) \sim h(t)$ (в этом можно убедиться, подставив в (1) $a_0(t) \sim \delta(t)$). Следовательно, время дефазировки $\tau_ф$ будет определяться уравнением $L(\tau_ф) = m$ (если пренебречь естественной шириной линии, $\alpha_0 = 0$). При $p_0 >> p \to 0$ (доплеровский предел) $\tau_d \to \infty$ и согласно (4) и (5) $\tau_ф(p = 0) = \sqrt{2m}/\sigma_d$. При достаточно больших $p \approx p_0$ и m длительность импульса $h(t)$ будет измеряться почти у его основания, когда $t >> \tau_d$ и согласно (4) и (5) $L(t) \approx (D_c + D_d)t$; отсюда находим, что $\tau_ф(p) = \dfrac{m}{Ap + B/p}$ и $\tau_{ф,max}(p_0) = \dfrac{m}{2\sigma_d\sqrt{\alpha}}$. Используя известные результаты теории спектральных линий, можно написать также для спектров вида (2), пропорциональных $\mathrm{Re}\,\chi(\omega)$: $\Delta\omega(p = 0) = \sqrt{8\ln 2}\,\sigma_d$, $\Delta\omega_{min}(p_0) = 4\sigma_d\sqrt{\alpha}$. Таким образом,

$$\frac{\tau_{ф,max}(p_0)}{\tau_ф(p = 0)} = \sqrt{\frac{m}{8\alpha}}\,, \qquad \frac{\Delta\omega(p = 0)}{\Delta\omega_{min}(p = p_0)} = \sqrt{\frac{\ln 2}{2\alpha}}\,. \tag{7}$$

Соотношения (7) доказывают утверждение а): максимум $\tau_ф$ может быть сделан заметным для веществ с любыми α (для этого достаточно выбрать $m > 8\alpha$), в то время как минимум $\Delta\omega$ будет наблюдаться лишь у веществ с достаточно малыми $\alpha < \ln 2/2 \approx 0{,}35$. Далее, согласно (3) и (4) КФ шумов дефазировки может быть найдена из $h(t)$ или $L(t)$ дифференцированием, $B(\tau) = \ddot{L}(\tau) = (d/d\tau)^2 \ln h(\tau)$, что доказывает б).

5. Из приведенного рассмотрения следует, что наиболее информативными являются методы нестационарной и корреляционной спектроскопии, в которых непосредственно измеряется функция Грина $h(t)$ (например, метод нестационарной КАРС [4,5]) и возможно решение обратной задачи. Спектральные методы, в которых измеряются частотные характеристики вида

$\mathrm{Re}\,\chi(\omega) = \int_0^\infty h(\theta)\cos\omega\theta\, d\theta$ или $\mathrm{Im}\,\chi(\omega) = -\int_0^\infty h(\theta)\sin\omega\theta\, d\theta$ допускают восстановление $h(t)$ обратным преобразованием Фурье : $h(t) = (2/\pi)\cdot \int_0^\infty \mathrm{Re}\,\chi(\omega)\cos\omega t\, d\omega = -(2/\pi)\int_0^\infty \mathrm{Im}\chi(\omega)\sin\omega t\, d\omega$.

Наименее информативны частотные методы, в которых измеряются спектры вида $|\chi((\omega)|^2$ (в частности, стационарная КАРС), так как при этом теряется информация о фазе $\chi(\omega)$ и определение $h(t)$ невозможно.

6. Если импульс $A_0(t) \sim h(t)$ направить в область, заполненную нерезонансной диспергирующей средой (линию типа оптического волокна для коротких импульсов, кольцевой резонатор – для относительно длинных), то по мере распространения он будет приобретать характерный вид "спектрона"; огибающая импульса примет форму огибающей спектра этого же импульса:

$$|A(t, z)| \sim |\chi(\omega = \theta/gz)|, \qquad \theta = t - z/u, \qquad g = \partial^2 k/\partial\omega^2.$$

Этим можно воспользоваться для измерения функции $|\chi(\omega)|$. Такой вариант спектроскопии (с временно́й разверткой частотного спектра) следует из решения

$$A(t, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi i g z}} \int_{-\infty}^{\infty} A_0(\theta')\, e^{(i/2gz)(\theta - \theta')^2}\, d\theta' \approx \frac{e^{i\theta^2/2gz}}{\sqrt{2\pi i g z}} \int_{-\infty}^{\infty} A_0(\theta')e^{-(i\theta\theta'/gz)}\, d\theta'$$

уравнения $\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{u}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{ig}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)A = 0$ (см., например, [10] стр. 280) на длинах пробега $z \gg L_0$, превышающих длину дисперсионного расплывания $L_0 = \tau_{вх}^2/g$, $\tau_{вх}$ – длительность импульса на входе (в рассматриваемом случае $\tau_{вх} = \tau_ф$) [1)].

7. Развитая здесь теория при $L(\theta)$ вида (6) хорошо описывает как форму, так и длительность импульсов антистоксова излучения $|A_a(t)|^2 \sim h^2(t)$, наблюдавшихся в экспериментах с водородом ($\alpha \approx 0{,}02$), проведенных по методу нестационарной КАРС в широком диапазоне давлений $p = 10^{-2} - 10$ атм [5] (экспериментальные значения $\tau_ф$ показаны на рисунке точками).

Автор благодарен С.А.Ахманову и И.И.Собельману за обсуждение.

Литература

1. *Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А.* Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979.

2. *Летохов В.С., Чеботаев В.П.* Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.: Наука, 1975.

[1)] Аналогичный результат может быть получен на *любой* длине z за счет эффекта компрессии импульса $h(\theta)$, если создать линейное по времени смещение частоты резонанса $\Delta\omega_{12}(t) = \dot{\omega}\, t$, $\dot{\omega} = 1/gz$ (например, путем включения штарковского поля переменной интенсивности $\sim \Delta\omega_{12}(t)$).

3. *Кайзер В., Люберо А.* Кн. Нелинейная спектроскопия . Под ред. Н.Бломбергена. Пер. с англ. под ред. С.А.Ахманова. М.: Мир, 1979.

4. *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеянного света. М.: Наука, 1981.

5. *Магницкий С.А., Тункин В.Г.* Кв. электроника, 1981, 8, 2008.

6. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Под ред. Г.Камминса и Э.Пайка. Пер. с англ. под ред Ф.В.Бункина. М.: Мир, 1978.

7. *Murray J.R., Javan A.* J. Mol. Spectr., 1972, 42, 1.

8. *Henesian M.A., Kulevskii L., Byer R., Herbst R.L.* Opt.Comm. 1976, 18, 225.

9. *Хинкли Е.Д., Нилл К.В., Блум Ф.А.* Кн. Лазерная спектроскопия атомов и молекул. Под ред. Г.Вальтера. Пер. с англ. под ред. В.С.Летохова, М.: Мир, 1979.

10. *Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С.* Введение в статистическую радиофизику и оптику. М.: Наука, 1981.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
4 ноября 1982 г.