УДК 535.14

Вынужденное комбинационное рассеяние и работа рамановского лазера

Е.С. Андрианов[1,2], А.П. Виноградов[1,2], А.А. Пухов * [1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова", Москва, Россия*

Статья поступила в редакцию 11.12.2024
Одобрена после рецензирования 20.12.2024
Принята к публикации 28.02.2025

Аннотация

Природа накачки рамановского лазера не связана с возбуждением каких-либо уровней электронной подсистемы раман-активных молекул, заполняющих резонатор лазера. Фактически усиление происходит за счет нелинейного взаимодействия раман-активных молекул с двумя когерентными электромагнитными полями волн, полем волны накачки и полем резонаторной моды. Такой механизм накачки не требует создания инверсной населенности каких-либо уровней молекулы. Работа рамановского лазера может быть описана классически в рамках нелинейной оптики как генератора с когерентной накачкой. Обсуждаются условия возникновения когерентной составляющей на частоте резонатора, необходимой для включения механизма рамановского усиления.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, эффект Парселла, спонтанное и вынужденное излучение, виртуальные уровни

EDN IYRQAV

doi:10.24412/2949-0553-2025-115-33-44

1. Введение

Ранее [1] было показано, что взаимодействие ЭМ волны с молекулой не сводится к квантовым переходам между уровнями квантовой системы, а может быть вынужденным движением ее электронной подсистемы под действием внешнего поля. Фактически это движение представляют собой нерезонансные осцилляции Раби, а излучение света связано со взаимодействием дипольного момента молекулы, возникшего благодаря этому движению, с модами свободного пространства. Оказалось, что объяснение комбинационного рассеяния света прекрасно укладывается в эту схему и не требует изобретения сложных схем с введением дополнительных виртуальных уровней. Как следствие, механизм генерации когерентного света рамановским лазером не требует создания инверсной населенности каких-либо уровней молекулы. Работа рамановского лазера может быть описана классически в рамках нелинейной оптики как генератора с когерентной накачкой. Для этого нужно только сделать квантовый расчет нелинейной восприимчивости третьего порядка, что требует квантового рассмотрения взаимодействия электронной подсистемы молекулы с колебаниями ядер внутри молекулы. Именно нелинейная перекачка энергии от когерентной волны накачки в когерентное поле резонатора, называемая вынужденным комбинационным рассеянием (ВКР), создает усиление поля внутри резонатора, а вовсе не вынужденное излучение, введённое Эйнштейном.

2. Схема работы традиционного лазера

Чтобы понять различия в работе рамановского и обыкновенного, скажем, газового лазера, напомним сначала в общих чертах работу последнего, акцентируя внимание на механизмах, приводящих к лазированию.

*Автор, ответственный за переписку: Александр Александрович Пухов, pukhov@mail.ru

 ©2025 Андрианов Е.С., Виноградов А.П...

Для генерации когерентного излучения в обыкновенном лазере требуются следующие условия. Во-первых, необходим резонатор, заполненный атомами, имеющими два рабочих электронных состояния, между которыми разрешен переход на частоте ω_σ. Для простоты, атомы, заполняющие резонатор, будем рассматривать как двухуровневые системы (ДУС). Частота резонатора ω_a предполагается близкой к ω_σ [2]. Во-вторых, должно осуществляться стороннее, некогерентное возбуждение атомов. Некогерентность нужна для достижения инвертированного состояния, в котором заселенность возбужденного состояния больше, чем основного. Это может быть ударное возбуждение атомов электронами в разряде, возбуждение атомов светом в состояния выше верхнего с возможностью релаксировать до верхнего состояния и т.д. [2].

В таком лазере за счет эффекта Парселла [3] возбужденные атомы спонтанно излучают преимущественно в моду резонатора. Тем не менее возникающее поле некогерентно, так как атомы излучают независимо. Таким образом, поле внутри резонатора будет суммой мод, имеющих одинаковые волновой вектор и частоту ω_a, но фазы которых распределены случайно. Однако при увеличении мощности накачки число фотонов, спонтанно излученных в резонатор, растет. Рано или поздно число фотонов в какой-то из этих мод превысит некий порог, и начнется *вынужденное* излучение в эту моду с соответствующей фазой [4]. Обычно эта фаза связана с выполнением условий резонанса Фабри-Перо для рассматриваемого резонатора, т. е. условиями многопроходности [2]. Таким образом, в резонаторе возникнет когерентная мода поля. Далее за счет многопроходности происходит усиление этой моды, что при достаточной добротности резонатора приводит к лазированию.

Для возможности перенесения данной теории на объяснение работы рамановского лазера уместно вкратце рассмотреть образование энергетических уровней в раман-активной молекуле (см. [5, 6]), что мы сделаем на примере молекулы водорода.

3. Расчет энергетических уровней раман-активной молекулы (приближение Борна-Оппенгеймера [7])

В молекулах обычно выделяют электронные и колебательные[1] степени свободы [6]. Такая возможность связана с тем, что масса электронов m_e много меньше массы ядер M, и перестройка электронной системы при изменении положения ядер происходит быстро.

Рассмотрим схему уровней в двухатомной молекуле, например в водороде. Молекула водорода состоит из двух ядер и двух электронов. В системе координат с началом, расположенным в центре масс ядер, в приближении Борна-Оппенгеймера ($m_e << M$) гамильтониан имеет вид:

$$\hat{\mathbf{H}} = \left\{ \sum_{i=1,2} \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2|} + \mathbf{E}_{ext}(t)\, e\mathbf{r}_i \right] + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_i^2}{2M} + \frac{e^2}{R}, \tag{1}$$

где (см. рис. 1) – расстояние между ядрами, $\mathbf{p}_i$ и $\mathbf{r}_i$ импульс и координата i-го электрона, $\mathbf{P}$ – импульс относительного движения ядер, $\pm\mathbf{R}/2 = \pm\mathbf{n}R/2$ – положения ядер, $\mathbf{n}$ – единичный вектор, соединяющий ядра, M – приведенная масса ядер, e электрический заряд ядра, $\mathbf{E}_{ext}(t)$ классическое (неквантованное) внешнее поле, действующее на молекулу.

Как отмечалось выше, при движении ядер каждое собственное состояние электронной подсистемы успевает мгновенно подстроиться под новое положение ядер и создает эффективный потенциал, в котором двигаются ядра – потенциал Морса [8, 9]. В этом приближении полная энергия молекулы складывается из энергии электронной подсистемы и энергии колебаний ядер. Эту ситуацию принято изображать схемой уровней Яблонского [10] (рис. 2): над каждым электронным уровнем расположена лестница колебательных уровней (вибронов с энергией ω_v). Такая картина хорошо согласуется с экспериментальными спектрами [6].

В приближении Борна-Оппенгеймера при движении ядер каждое собственное состояние электронной подсистемы успевает подстроиться под новое положение ядер. Это дает возможность разбить гамильтониан на две части. Гамильтониан электронной подсистемы имеет вид:

$$\hat{H}_{el} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} + e\left(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2\right) \cdot \mathbf{E}_{ext} + U\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R\right). \tag{2}$$

[1] Ниже мы не будем интересоваться мелкой структурой спектров рассеяния, связанной с вращением молекул.

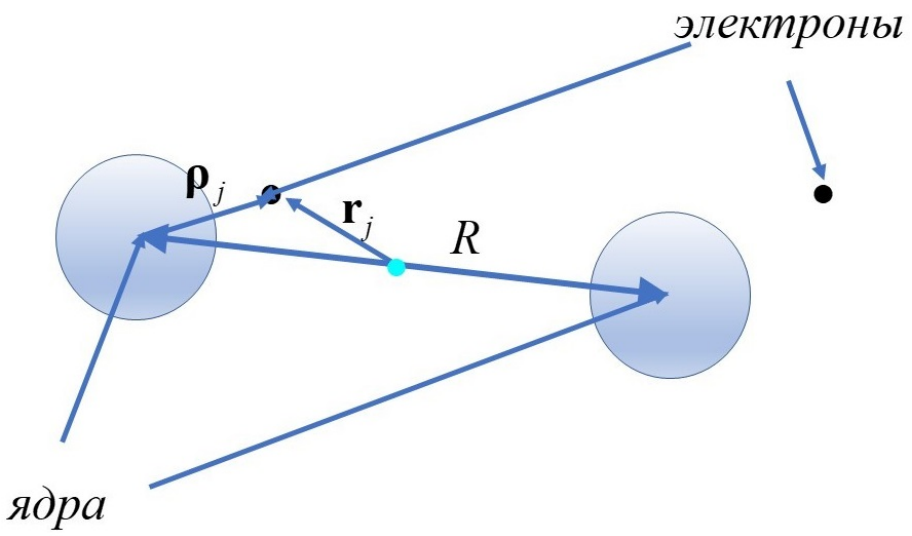

Рисунок 1 – Схема молекулы водорода. Поясняющая запись гамильтониана в форме (1)

В этом приближении ядра неподвижны, и мы считаем, что их координаты являются -числами, медленно изменяющимися во времени. Решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом (2) являются собственным функциям электронной подсистемы $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R)$.

Гамильтониан подсистемы ядер сводится к двум последним членам в (1), а волновая функция молекулы есть произведение волновых функций электронной и ядерной подсистем. Так как суммарный дипольный момент ядер раман-активной молекулы равен нулю, то воздействием электрического поля на систему ядер мы пренебрегаем.

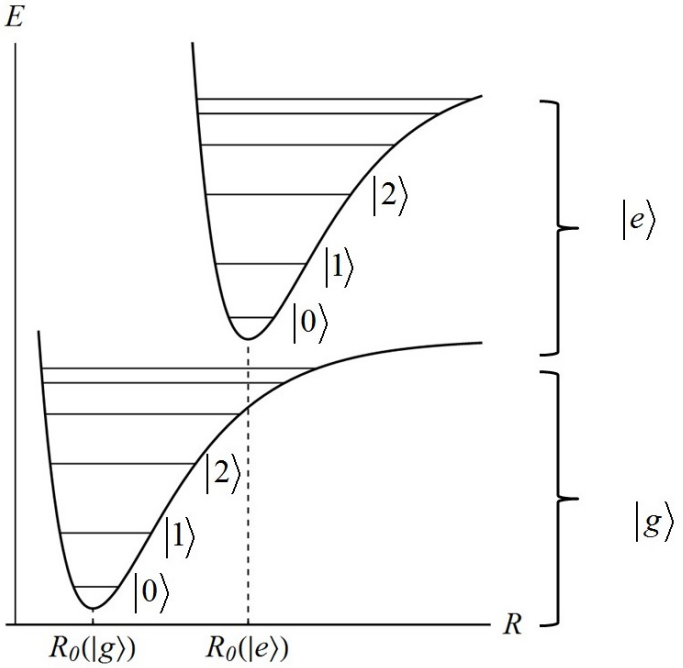

Рисунок 2 – Диаграмма уровней двухатомной молекулы Яблонского. По оси абсцисс отложено расстояние между ядрами, колебания которых проквантованы и соответствуют уровням, обозначенным как $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle\ldots$. Основное и возбужденное электронные состояния обозначены (кривые Морса) как $|g\rangle$ и $|e\rangle$ соответственно

В этом приближении полная энергия молекулы складывается из энергий электронной подсистемы и энергии колебаний ядер. А волновая функция есть произведение волновой функции электронной подсистемы $\varphi_a\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tilde{R}\right)$ и вибронной подсистемы $\chi_a(R)$, т.е волновой функции, описывающей волновую функцию колеблющихся ядер молекулы, можно представить как произведение волновых функций электронной подсистемы и подсистемы ядер $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R)\,\chi_a(R)$. Подстановка этого произведения в уравнение Шредингера с гамильтонианом (1) дает собственные энергии $E_a(R)$ для а-ой собственной

функции электронной подсистемы $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R)$ и уравнение для $\chi_a(R)$:

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + E_a(R)\right)\chi_a(R) = \varepsilon_a \chi_a(R). \tag{3}$$

Из уравнения (3) видно именно, что $E_a(R)$ создает эффективный потенциал (потенциал Морса [8, 9]), в котором двигаются ядра. На рис. 2 $E_a(R)$ соответствует потенциалам Морса для $a = |g\rangle$ и $a = |e\rangle$. В потенциале Морса координаты ядер рассматриваются как с-числа, а не операторы.

Соответственно, полная энергия есть сумма энергий двух подсистем $E_a + \varepsilon_a$. Однако, так как приближение (2) – (3) не учитывает взаимодействие электронной и вибронной подсистем, то оно не годится для описания комбинационного рассеяния (КР). Так как в раман-активных молекулах дипольный момент ядерной подсистемы равен нулю, что исключает прямые переходы между колебательными уровнями молекулы, энергии электронных уровней, как правило, далеки от энергии падающих фотонов. Иными словами, трудно ожидать, что падающее поле может вызвать нужные переходы между уровнями электронной подсистемы. Поэтому часто предполагают, что взаимодействие молекулы с падающим излучением приводит к образованию виртуальных электронных уровней[2] [11, 12].

4. Феноменологическая теория виртуальных уровней для объяснения КР, ВКР и рамановского лазирования

Рамановский лазер представляет собой резонатор, заполненный раман-активными молекулами. Эти молекулы освещаются когерентным светом второго лазера, работающего на частоте накачки ω_p. Рабочая частота резонатора ω_{res} выбирается равной частоте Стокса молекул $\omega_{St} = \omega_p - \omega_v$, заполняющих этот резонатор.

Теорию работы рамановского лазера в литературе принято сводить к вышеизложенной схеме работы традиционного лазера. Так как молекула не содержит требуемых электронных уровней с частотой перехода, равной частоте рамановского отклика ω_S, то, чтобы согласовать теорию рамановского лазера с теорией обычного лазера, выдумывают виртуальные уровни [11]. Рассмотрим этот подход подробнее.

4.1. КР как многоквантовый процесс (теория виртуальных уровней)

КР, открытое в 1928 г. Раманом [13], есть неупругое рассеяние света молекулой. При падении на раман-активную молекулу[3] света с частотой ω_{ext} в спектре рассеяния помимо релеевской компоненты на частоте ω_{ext} имеется две боковых линии на стоксовской частоте $\omega_S = \omega_{ext} - \omega_v$ и антистоксовской частоте $\omega_{aS} = \omega_{ext} + \omega_v$, где ω_v – частота собственных колебаний ядер молекулы[4]. Интенсивность боковых линий много меньше интенсивности падающего излучения, причем интенсивность стоксовской линии больше интенсивности антистоксовской линии [11].

Спектр КР вполне объясним в рамках классической электродинамики. В теории антенн появление двух боковых сателлитов в спектре излучения обычно связано с модуляцией излучательной способности антенны, причем сателлиты имеют равную амплитуду и отстоят от основной частоты на частоту модуляции [14]. По аналогии с теорией антенн явление КР связывается с модуляцией электронного уровня молекулы колебаниями ядер [15–17]. Напомним, что при КР амплитуды сателлитов существенно различаются. Для того, чтобы объяснить это неравенство, необходимо все-таки прибегнуть к квантовому рассмотрению [17].

На заре развития квантовой механики взаимодействие света с молекулой рассматривалось в рамках боровской парадигмы. При этом взаимодействие света с молекулой сводится к процессам испускания и поглощении кванта света при переходах молекулы между ее собственными электронными состояниями.

Трудности в использовании этого подхода заключаются в отсутствии нужных уровней, необходимых для переходов, соответствующих КР. Поэтому была создана феноменологическая теория,

[2] Такое предположение отчасти оправдывалось тем, что для гамильтонианов, периодически зависящих от времени, существует теория, основанная на теореме Флоке [1], в которой появляются такие уровни. Однако при построении последовательной теории КР необходимо еще учесть нелинейную связь электронных и вибронных состояний молекулы, что нарушает периодичность гамильтониана во времени

[3] Все молекулы с точки зрения КР делятся на два класса: на раман-активные молекулы и ИК-активные молекулы. Отличие заключается в том, что в раман-активных молекулах дипольные переходы между состояниями, отличающимися между собой лишь возбуждениями вибронной подсистемы, запрещены из соображений симметрии. У ИК-активных молекул такие переходы разрешены под действием инфракрасного излучения, и существуют излучательные ИК спектры [11].

[4] Кванты этих колебаний мы будем называть вибронами.

основанная на том, что под действием внешнего поля в молекуле якобы создаются нужные виртуальные уровни. На Рис. 3. изображена схема резонансных переходов между виртуальными и реальными уровнями, которые обеспечивают испускание как стоксовских, так и антистоксовских фотонов.

На основании этого подхода развилась и успешно используется феноменологическая *двухфотонная теория* КР [11], дающая наглядную картину явления. В этой теории предполагается, что при КР раман-активная молекула поглощает падающий фотон энергии $\hbar\omega_{ext}$, переходя на соответствующий виртуальный уровень, а затем излучает фотон на стоксовской ω_{St} или антистоксовской частоте ω_{aSt}. В зависимости от частоты излучаемого фотона этот процесс дополнялся процессом рождения или поглощения виброна с частотой ω_v.

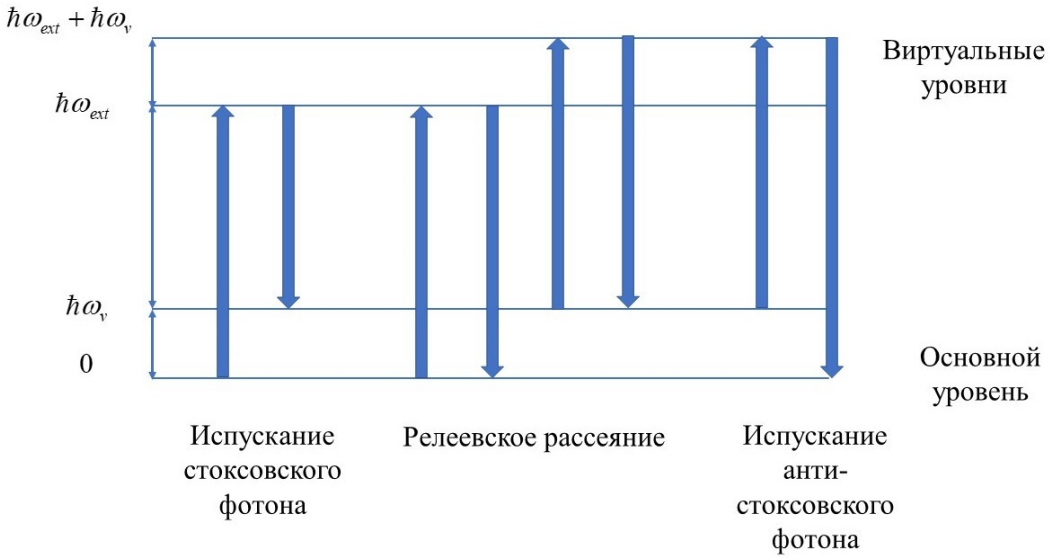

Рисунок 3 – Схема уровней Яблонского, используемая для объяснения КР в рамках двухфотонной теории. Данная диаграмма соответствует Рис. 3 при расстоянии между молекулами, равному равновесному значению R_0.

Две нижние горизонтальные линии на Рис. 3 обозначают энергию основного состояния молекулы без виброна и с одним возбужденным виброном. Две верхние горизонтальные линии обозначают энергии виртуальных уровней, которые реально не существуют. Нижний виртуальный уровень отстоит от основного электронного уровня на энергию падающего фотона $\hbar\omega_{ext}$, а верхний виртуальный уровень отстоит на ту же энергию от энергии основного состояния с одним возбужденным виброном. Стрелки вверх показывают переходам, вызванных поглощением падающих фотонов с энергией $\hbar\omega_{ext}$. Стрелки вниз показывают испускание фотонов.

Так испусканием фотона на частоте Стокса ω_{St} по Бору происходит при переходе с нижнего виртуального уровня на уровень основного состояния с одним возбужденным виброном. В двухквантовой теории [11] это связывают с распадом падающего фотона на виброн и стоксовский фотон.

Переход с нижнего виртуального уровня на уровень основного состояния так же, как и переход с верхнего виртуального уровня на уровень состояния с одним возбужденным виброном связывают с упругим релеевским рассеянием.

Считается, что переход с верхнего виртуального уровня в состояние с одним виброном приводит к испусканию фотона на антистоксовской частоте. В терминах двухквантовой теории этот процесс называют поглощением падающим фотоном виброна и испусканием им антистоксовского фотона.

Таким образом двухквантовая теория, так же как и классическая антенная теория, предсказывает появление двух боковых линий, отстоящих от линии релеевского рассеяния на стоксовский сдвиг ω_v, не зависящий от частоты падающего излучения.

В рамках боровской теории переходы между уровнями рассматриваются как результаты электродипольного взаимодействия молекулы с внешним электрическим полем.

Конкретные расчеты в рамках двухфотонной теории проводятся во втором порядке теории возмущений по этому взаимодействию [11, 12]. Матричные элементы дипольных моментов вводятся как свободные параметры и определяются из эксперимента по измерению сечения спонтанного КР. Теоретически величина $\hbar\omega_v$ при расчетах считается равной стоксовскому сдвигу, наблюдаемому в эксперименте. Такое «сравнение» с экспериментом позволяет получить неплохие количественные оценки [8].

Однако теория виртуальных уровней требует изменений модели при изменениях условия эксперимента. Так, для объяснения когерентного антистоксовского рассеяния (КАРС-когерентное антистоксовское рамановское рассеяние) вводят уже четыре виртуальных уровня [19]. Как мы увидим ниже, для объяснения ВКР требуется добавить еще как минимум один виртуальный уровень. Что значительно снижает предсказательную силу теории виртуальных уровней.

4.2. ВКР как многоквантовый процесс (теория виртуальных уровней)

Помимо КР двухфотонная теория предсказывает также и ВКР. Действительно, под действием внешнего поля в этой теории должна образоваться ненулевая населенность виртуального уровня $\hbar\omega_{ext}$. Следуя логике Эйнштейна, можно предположить, что релаксация этого виртуального уровня будет идти по двум каналам. Первый канал связан со спонтанными переходами и отвечает за спонтанное КР (см. Рис. 2). Второй канал связан с вынужденными переходами под действием стоксовского излучения и отвечает за ВКР. Недостаток этой картины связан с тем, что для получения вынужденного излучения по Эйнштейну требуется когерентность и высокая интенсивность падающего излучения. В то время как интенсивность спонтанного стоксовского сигнала крайне мала, и он не когерентен [11].

Лишь использование мощных лазеров привело к открытию новых явлений (ВКР, CARS), тесно связанных с когерентностью падающего излучения. Так в 1962 году Вудбери и Нг [20, 21] сделали рубиновый лазер с модулированной добротностью. В качестве модулятора добротности использовалась ячейка Керра, заполненная жидким нитробензолом. В эксперименте на выходе из системы в генерируемом лазерном импульсе вместе с основным излучением рубинового лазера на длине волны 694,3 нм было обнаружено излучение на длине волны 767 нм. Мощность этого сигнала достигала 25% от мощности основного излучения. Как оказалось, разница наблюдаемых длин волн соответствовала самой сильной линии КР в нитробензоле (1345 см$^{-1}$). Вскоре в рамках двухфотонной теории это явление было интерпретировано как ВКР [22].

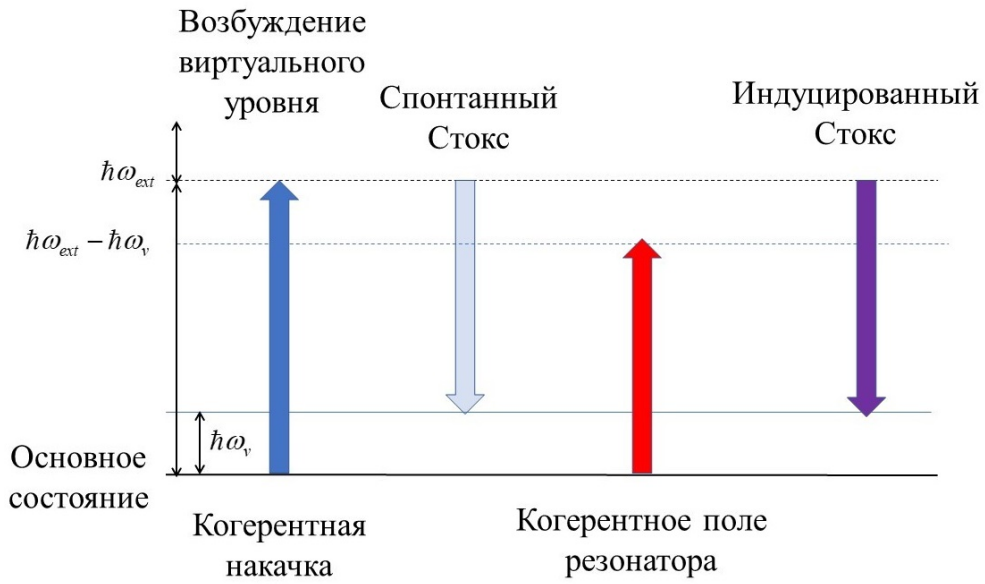

Рисунок 4 – Схема ВКР Яблонского для теории виртуальных уровней. Стрелки вверх означают переходы под действием когерентного поля накачки частоты $\omega_{ext} = \omega_{St} + \omega_v$ и когерентной составляющей стоксовского поля частоты . Стрелка вниз соответствует ВКР, усиливающему когерентную составляющую стоксовского поля и порождающему виброн частоты ω_v

Двухфотонная теория ВКР является обобщением двухфотонной теории КР на случай падения еще одной волны [18] (красная стрелка на рис. 1). При этом снова используется эйнштейновский механизм вынужденного излучения. Предполагается, что излучение накачки с частотой ω_{ext} приводит к возникновению заселенности виртуального уровня с энергией $\hbar\omega_{ext}$ (см. Рис. 4). Вторая падающая волна имеет стоксовскую частоту $\omega_{St} = \omega_{ext} - \omega_v$ и за счет ВКР «снимает» возбуждение этого виртуального уровня. При этом молекула оказывается в основном состоянии с одним возбужденным виброном. Излученный при этом фотон усиливает падающую стоксовскую волну (подробнее см. [2]).

5. Необходимость рассмотрения теории, выходящей за рамки приближения (2) – (3)

Неудобство применения теории виртуальных уровней заключается в ее феноменологическом характере. Т.е. она основана на правдоподобных, но бездоказательных рассуждениях. Как следствие, рассматривая различные явления, связанные с КР, необходимо подстраивать теорию. В частности, было показано, что необходимо менять число виртуальных уровней в зависимости от эксперимента. Но главное, что меняются и свойства виртуальных уровней. Для объяснения свойств спонтанного КР необходимо, чтобы время их жизни было крайне мало [11] и ширина линии была существенно меньше ω_v. Последние два требования противоречат друг другу [23][5]. Более того, малое время жизни не позволяет надеяться на создание инверсной населенности этих уровней, что затрудняет интерпретацию работы рамановского лазера на языке вынужденного излучения.

Основным возражением к применению теории виртуальных уровней для объяснения КР является то, что появление комбинационных виртуальных электронных уровней является превышением точности при сделанных приближениях (2) – (3). Напомним, что в рамках этих приближений взаимодействием электронной и вибронной подсистем полностью пренебрегают. Учитывая, что в раман-активных молекулах колебания ядер напрямую не могут привести к излучению света [11], то механизм появления в спектре боковых комбинационных линий остается тайной.

Для получения более адекватного описания необходимо учесть то, что координаты ядер в уравнении (2) являются функциями времени и что оператор дипольного момента электронной подсистемы зависит от оператора координат ядер и, вообще говоря, не коммутирует с импульсом ядер [7]. В результате получается член, ответственный за взаимодействие электронной и вибронной систем.

Для определения поправки, вносимой этим взаимодействием, умножим уравнение (3) на $\varphi_a\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\tilde{R}\right)$ и проинтегрируем по объему:

$$\begin{aligned}&\int dr\varphi_b\left(r;R\right)\left(\hat{H}_{el}\left(r,R\right)+\tfrac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}\right)\varphi_a\left(r;R\right)\chi_a\left(R\right)\\&\quad=\int dr\varphi_b\left(r;R\right)\hat{H}_{el}\left(r,R\right)\varphi_a\left(r;R\right)\chi_a\left(R\right)+\int dr\varphi_b\left(r;R\right)\tfrac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}\varphi_a\left(r;R\right)\chi_a\left(R\right)\\&\quad=E_a\left(R\right)\delta_{ab}\chi_a\left(R\right)+\int dr\varphi_b\left(r;R\right)\tfrac{\mathbf{P}^2}{2M}\varphi_a\left(r;R\right)\chi_a\left(R\right)\;=\varepsilon_a\delta_{ab}\chi_a\left(R\right)\end{aligned}\tag{4}$$

или

$$\left(E_a\left(R\right)-\varepsilon_{ab}\right)\delta_{ab}\chi_a\left(R\right)=-\int dr\varphi_b\left(r;R\right)\frac{\mathbf{P}^2}{2M}\varphi_a\left(r;R\right)\chi_a\left(R\right)\equiv\sum_b\hat{h}_{ab}^{(non-ad)}\chi_b\left(R\right).$$

Можно показать [7], что поправка (4) сводится к гамильтониану Фрелиха, взаимодействия фононов с электронными возбуждениями в твердом теле,

$$H_{inter}=\hbar g\left(\hat{b}^{+}+\hat{b}\right)\hat{\sigma}^{\dagger}\hat{\sigma},\tag{5}$$

где $g\sim\frac{\hbar\omega_\sigma}{a}\sqrt{\frac{1}{M\hbar\omega_{\mathrm{v}}}}\sim\omega_\sigma(m/M)^{1/4}$ – малая константа связи.

Покажем, что, используя (5), можно описать все связанные с КР явления, не прибегая к использованию виртуальных уровней.

5.1. Усиление КР сигналов падающей волной и теория рамановского лазера

Для того, чтобы описать КР, надо рассмотреть одновременно взаимодействие электромагнитного поля с электронной подсистемой молекулы и взаимодействие этой электронной подсистемы с вибронной, уравнение (5) [24]. Полный гамильтониан (1) тогда можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{S}}&=\hbar\omega_\sigma\hat{\sigma}^{\dagger}\hat{\sigma}+\hbar\omega_v\hat{b}^{\dagger}\hat{b}+\hbar g\hat{\sigma}^{\dagger}\hat{\sigma}\left(\hat{b}^{\dagger}+\hat{b}\right)\\&+\tfrac{\hbar\Omega_P}{2}\left(\hat{\sigma}^{\dagger}e^{-i\omega_P t}+\hat{\sigma}e^{i\omega_P t}\right)+\tfrac{\hbar\Omega_S}{2}\left(\hat{\sigma}^{\dagger}e^{-i\omega_S t}+\hat{\sigma}e^{i\omega_S t}\right),\end{aligned}\tag{6}$$

где $\Omega_P=-\mathbf{d}_{\mathrm{eg}}\cdot\mathbf{E}_P/\hbar$, $\Omega_S=-\mathbf{d}_{\mathrm{eg}}\cdot\mathbf{E}_S/\hbar$, $\mathbf{E}_P\sim\mathbf{E}_S$ – амплитуды электрических полей падающих волн, и $\mathbf{d}_{\mathrm{eg}}$ – матричный элемент дипольного момента перехода ДУС. Ниже, для определенности, мы считаем, что $\omega_S<\omega_P$.

[5] С одной стороны, время их жизни считается очень малым, с другой стороны, ширина этих уровней должна быть достаточно большой, чтобы виртуальные уровни, отвечающие за стоксовский и антистоксовский уровни, не сливались.

Вообще говоря, так как нас интересует когерентный отклик молекулы, то для описания рамановского усиления вполне можно использовать методы нелинейной оптики [18]. Единственно, что нужно знать – это значения восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$, которые необходимо найти в рамках квантовой механики, используя гамильтониан (6). Для этого нужно решить уравнения Гейзенберга-Ланжевена[6], для операторов уничтожения электронной $\hat{\sigma}$ и вибронной $\hat{b}$ подсистем

$$d\hat{b}\Big/dt + (i\omega_v + \gamma_v)\,\hat{b} = -ig\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} + \hat{F}_b\,(t)\,, \tag{7}$$

$$d\hat{\sigma}/dt = (-i\omega_\sigma - \gamma_\sigma)\,\hat{\sigma} + \frac{i}{2}\left(2\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} - 1\right)\left(\Omega_P e^{-i\omega_1 t} + \Omega_S e^{-i\omega_2 t}\right) - ig\hat{\sigma}\left(\hat{b}^\dagger + \hat{b}\right), \tag{8}$$

где $\gamma_{\rm v}$ и γ_σ – скорости релаксации вибронных и электронных состояний, $\hat{F}_b\,(t)$ – коррелятор тепловых шумов вибронной подсистемы, а шумами электронной подсистемы можно пренебречь в силу того, что $\omega_\sigma >> \omega_v$ [1].

Как и в случае обыкновенного лазера, наличие резонатора с резонансной частотой, равной частоте стоксовского излучения $\omega_{St} = \omega_{ext} - \omega_B$, приводит к выделению этой моды (эффект Парселла), куда и происходит основное излучение КР на стоксовской частоте. После достижения накачкой определенного порога [4] появляется когерентная составляющая в излучении на стоксовской частоте. Теперь необходимо учитывать, что рассматриваемые раман-активные молекулы находятся в поле двух когерентных волн. Одна из них (волна накачки) имеет частоту ω_{ext} и вызывает КР на частоте ω_{St}, а вторая есть поле внутри резонатора, имеющее частоту ω_{St}. Между этими волнами возникают биения с частотой $\omega_B = \omega_{ext} - \omega_{St}$. Пока мы не учитываем взаимодействие Фрёлиха, наложение этих волн можно рассматривать в линейном приближении, и следовательно, их спектр включает в себя только две частоты, ω_{St} и ω_{ext}. Учет взаимодействия электронной и вибронной подсистем молекулы (взаимодействие Фрёлиха) в силу нелинейности приводит к появлению в спектре «силы», воздействующей на вибронную подсистему, также частоту биений ω_B. При совпадении частоты колебания ядер ω_v с частотой биений ω_B возникает резонансная раскачка когерентных колебаний ядер. При этом КР становится когерентным, и его можно описывать в рамках классической нелинейной оптики с помощью $\chi^{(3)}$.

Действительно, уравнение (8) при $g = 0$ описывает релеевский отклик молекулы, вызванный вынужденными колебаниями оператора $\hat{\sigma}$ во внешнем электрическом поле, описываемом константами Раби Ω_P, Ω_S (см. [30,31]. Никаких переходов между уровнями электронной системы не происходит, так как $\omega_{ext,St} < \omega_\sigma$. Взаимодействие Фрёлиха $\hbar g\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}\left(\hat{b}^\dagger + \hat{b}\right)$ между электронной подсистемой молекулы $(\hat{\sigma})$ с вибронной подсистемой молекулы $(\hat{b})$ вызывает, во-первых, резонансную раскачку колебаний ядер (нелинейный член $-ig\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}$ в уравнении (7). Так как член $-ig\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}$ содержит компоненту, колеблющуюся на частоте биения волн $\omega_B = \omega_{ext} - \omega_{St}$, то совпадение частоты биений с частотой колебаний ядер приводит к рождению вибронов. Во-вторых, член $-ig\hat{\sigma}\left(\hat{b}^\dagger + \hat{b}\right)$ в уравнении (8) приводит к нарастанию дипольного момента электронной подсистемы $(\hat{\sigma})$ при $\hat{b}^\dagger + \hat{b} \neq 0$.

Точное решение этих нелинейных уравнений получить затруднительно, но можно построить теорию возмущения по малым константам взаимодействия g и Ω. Действительно, g порядка частоты колебаний молекулы, т. е. много меньше оптических частот. Внешнее поле считается достаточно слабым, чтобы частота Раби, Ω, играющая роль константы взаимодействия внешнего поля с электронной подсистемой, была меньше естественной ширины всех линий излучения. В этом случае можно не учитывать как осцилляции Раби, так и возникновение молловского триплета [25,26].

Преимущество такого подхода заключается в том, что во всех порядках теории возмущений мы имеем линейные уравнения относительно учитываемых поправок. В нулевом порядке (отсутствие внешнего поля и взаимодействия электронной и вибронной подсистем молекулы) оператор $\hat{\sigma}$ оказывается равным нулю, а в уравнении для $\hat{b}$ в правой части имеется только член, описывающий тепловые шумы. В первом порядке теории возмущений член взаимодействия равен нулю из-за нелинейности и равенства нулю полученного в нулевом приближении оператора $\hat{\sigma}$, и уравнение (8) выглядит следующим образом:

$$\frac{d\hat{\sigma}_1}{dt} + (i\omega_\sigma + \gamma_\sigma)\,\hat{\sigma}_1 = -i\Omega_{ext}e^{-i\omega_{ext}t}\hat{I}/2,$$

а его стационарное решение

$$\hat{\sigma}_1\,(t) = \hat{I}\frac{1}{2}\frac{\Omega_{ext}}{(\omega_{ext} - \omega_\sigma)}e^{-i\omega_{ext}t}$$

описывает рэлеевское рассеяние.

[6]Мы используем гейзенберговское описание КМ, когда волновая функция считается постоянной, а от времени зависят операторы [27].

Вклад в КР появляется лишь во втором порядке теории возмущений для $\hat{\sigma}_2$ [7], соответствующие члены появляются из-за взаимодействия $\hat{\sigma}_1$ с колебаниями ядер $\hat{b}_0$, носящими тепловой характер:

$$\begin{aligned}\tfrac{d\hat{\sigma}_2}{dt} + (i\omega_\sigma + \gamma_\sigma)\,\hat{\sigma}_2 &= -ig\hat{\sigma}_1(t)\left(\hat{b}_0(t) + \hat{b}_0^\dagger(t)\right)\\ &= \tfrac{-ig\Omega_{ext}e^{-i\omega_{ext}t}}{2(\omega_{ext}-\omega_\sigma)}\int\limits_0^t d\tau\left[e^{(i\omega_v-\gamma_v)(t-\tau)}\hat{F}_b^\dagger(\tau) + e^{(-i\omega_v-\gamma_v)(t-\tau)}\hat{F}_b(\tau)\right]\end{aligned}.$$

Значение интересующей нас восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ получается в третьем порядке теории возмущения [7], в частности для дипольного момента мы имеем:

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_3^{(g)}(\omega_S) &= d_{eg}\sigma_3^g(\omega_S) = d_{eg}i\tfrac{1}{8}\tfrac{g^2}{\gamma_v}\tfrac{|\Omega_P|^2\Omega_S e^{-i\omega_S t}}{(\omega_\sigma-\omega_P)^2(\omega_\sigma-\omega_S)^2}\\ &= \tfrac{d_{eg}^2 g^2|\Omega_P|^2}{8\hbar\gamma_v(\omega_\sigma-\omega_P)^2(\omega_\sigma-\omega_S)^2}\left(\tfrac{-\hbar\Omega_S}{d_{eg}}\right)\exp\left(-i\left(\omega_S t+\pi/2\right)\right)\\ &= \alpha_S E_S\exp(-i\pi/2)\exp(-i\omega_S t)/4,\end{aligned} \tag{9}$$

что дает для восприимчивости следующее выражение:

$$\chi^{(3)}(\omega_S,\omega_S,\omega_P,-\omega_P) \approx i\frac{nd_{\rm eg}^4}{8\hbar^3}\frac{g^2}{\gamma_v}\frac{1}{(\omega_\sigma-\omega_S)^2(\omega_0-\omega_P)^2}. \tag{10}$$

6. Приближение нелинейной оптики для описания ВКР [18]

После порогового возникновения когерентной части излучения стоксовской волны в игру вступает рамановское усиление, и амплитуда стоксовской когерентной волны начинает определять скорость передачи энергии от волны накачки в стоксовскую волну. То есть интенсивность когерентного стоксовскокого рассеяния будет зависеть от интенсивности, уже существующей в резонаторе стоксовской волны, что дает основание называть этот процесс ВКР.

Суть рамановского усиления заключается в том, что выше порога[7], когда когерентные колебании ядер превалируют над тепловыми, стоксовский и антистоксовский сигналы становятся частично когерентными. Так как нелинейная оптика применима к классическим электромагнитным волнам, то когерентные части КР можно описывать в рамках нелинейной оптики, используя нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$. В этом случае нелинейное взаимодействие между электронной и вибронной подсистемами молекулы приводит к рамановскому усилению, т.е. к перекачке энергии от когерентной волны накачки с частотой ω_{ext} к стоксовской волне с частотой $\omega_{St} = \omega_{ext} - \omega_v$ [28]. Фактически это сводится к тому, что волна накачки производит положительную работу над молекулой, а стоксовская волна – отрицательную [1, 29].

Можно показать, что при возникшем нелинейном взаимодействии двух когерентных волн происходит линейное по стоксовской интенсивности усиление стоксовского сигнала. Именно это явление, которое называют КР-вынужденным усилением [11], приводит к рамановской генерации. Рассмотрим описание КР в рамках нелинейной оптики [18, 28]. Запишем волновое уравнение, перенеся член с нелинейной поляризацией в правую часть:

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{E} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2(\varepsilon_d\mathbf{E})}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{P}^{(3)}}{\partial t^2}. \tag{11}$$

Будем искать решение (11) в виде суммы двух когерентных волн – волны Стокса и волны накачки:

$$\mathbf{E}(z,t) = E_P(z,t)\,\mathbf{e_x} + E_S(z,t)\,\mathbf{e_x}, \tag{12}$$

где

$$\begin{aligned}E_P(z,t) &= \frac{1}{2}\left(A_P(z)\,e^{i(k_P z-\omega_P t)} + A_P^*(z)\,e^{-i(k_P z-\omega_P t)}\right),\\ E_S(z,t) &= \frac{1}{2}\left(A_S(z)\,e^{i(k_S z-\omega_S t)} + A_S^*(z)\,e^{-i(k_S z-\omega_S t)}\right).\end{aligned}$$

Нелинейную поляризацию можно записать в виде

$$\mathbf{P}^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega_S;\omega_S,\omega_P,-\omega_P)\,\mathbf{e_x}A_S(z)\,A_P(z)\,A_P^*(z)\,e^{-i(k_S z-\omega_S t)}, \tag{13}$$

где нелинейная восприимчивость дается уравнением (9).

[7] Очевидно, что этот порог можно снизить, используя резонатор.

Для постоянной накачки ($A_P = \text{const}$), подставляя (12) и (13) в (11), получаем следующее уравнение для амплитуды стоксовской волны $A_S(z)$ [28]:

$$\frac{\partial}{\partial z} A_S(z) = \left(\left| \chi^{(3)} \right| |A_P(z)|^2 - \text{Im}\varepsilon(\omega_S) \right) k_S A_S(z) / 2\text{Re}\varepsilon(\omega_S).$$

Это дает постоянное рамановское усиление волны на частоте Стокса, что и обеспечивает усиление когерентного излучения в рамановском лазере.

7. Заключение

Квантово-механическое рассмотрение работы рамановского лазера показало, что испускание света раман-активными молекулами определяется не переходами между электронными состояниями молекул, а вызвано колебаниями дипольного момента электронной подсистемы, наведенного внешними полями. Однако при колебаниях электронной подсистемы под действием внешнего поля происходит не только наведение дипольного момента, но и деформация суммарного электрического потенциала электронной подсистемы, который ранее обеспечивал стабильность молекулы. Именно это и вызывает дополнительные (нетепловые) колебания ядер. Выбор частоты резонатора позволяет сделать частоту биений суперпозиции когерентной накачки с полем резонатора равной частоте внутримолекулярных колебаний ядер. Нелинейный характер взаимодействия колебаний электронной подсистемы с колебаниями ядер приводит к появлению в спектре сил, действующих на ядра частоты биений. За счет этого происходит раскачка когерентных колебаний ядер, что делает КР также когерентным. В дальнейшем из-за нелинейности системы происходит перекачка энергии из волны накачки в моду резонатора. Именно это явление, а не вынужденное излучение, введённое Эйнштейном, создает усиление поля внутри резонатора рамановского лазера.

Список литературы

[1] Lisyansky A. A., Andrianov Eu. S., Vinogradov A.P., Shishkov V. Yu. Quantum Optics of Light Scattering. NY: Springer, June 2024. doi: 10.1007/978-3-031-56638-7

[2] Пантел П., Путхов Г. Основы квантовой электроники. М.: Мир, 1972. 383 с.

[3] Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // Physical Review 1946. V. 69. 681 p.

[4] Виноградов А. П., Андрианов Е. С., Пухов А.А., Вынужденное излучение как пороговое явление // Современная электродинамика, 2024. № 6 (14). с. 36-40. doi: 10.24412/2949-0553-2024-614-36-40 EDN: CIGLBJ

[5] Осадько И.С. Квантовая динамика молекул. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. 368 с.

[6] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.

[7] Born M., Oppenheimer R. On the quantum theory of molecules, in Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers. Singapore: World Scientific, 2000. pp. 1-24.

[8] Morse P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels // Phys. Rev., 1929. 34, 57. doi: 10.1103/PhysRev.34.57

[9] Morse P. M., Stueckelberg E. C. G. Diatomic molecules according to the wave mechanics I: Electronic levels of the hydrogen molecular ion // Physical Review, 1929. 33, 932. doi: 10.1103/PhysRev.33.932

[10] Jablonski A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes // Nature, 1933. 131, 839-840. doi: 10.1038/131839b0

[11] Long D.A. The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. NY: Wiley, 2002. doi: 10.1002/0470845767

[12] Shen Y. R., Bloembergen N. Theory of Stimulated Brillouin and Raman Scattering // Phys. Rev, 1965. 137. A1787. doi: 10.1103/PhysRev.137.A1787

[13] Raman C. V., Krishnan K. S. A New Type of Secondary Radiation // Nature, 1928. 121. 501-502. doi: 10.1038/121501c0

[14] Нефедов В. И., Сигов А. С. Основы радиоэлектроники и связи. М: Высшая школа, 2009. 735 с.

[15] Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М: ИЛ, 1952. 467 с.

[16] Mandelstam L I, Landsberg G S, Leontowitsch M A, // Z. Phys, 1930. 60. 334 [Мандельштам Л И, Ландсберг Г С, Леонтович М А, Полное собрание трудов т. I (М; Издательство Академии наук СССР 1948)]. doi: 10.1007/BF01339934 EDN: ZZQRLF

[17] Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. // Журнал прикладной физики, 1929. № 6. С. 155.

[18] Бломберген Н. Вынужденное комбинационное рассеяние света // УФН, 1969. с. 307-352.

[19] Begley R. F., Harvey A. B., Byer R. L. Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy // Applied Physics Letters, 1974ю. Vol. 25. No. 7. c. 387-390. doi: 10.1063/1.1655519 EDN: MHRJDY

[20] Eckhardt G., Hellwarth R. W., McClung F. J., Schwarz S. E., Woodbury E. J. Stimulated Raman Scattering From Organic Liquids // Phys. Rev. Lett., 1962. Vol. 9. p. 455-457. doi: 10.1103/PhysRevLett.9.455

[21] Woodbury E. J., Ng K. Ruby laser operation in the near IR // Proc. L. R. K., 1962. Vol. 50. p. 2367.

[22] Hellwarth R. W. Analysis of Stimulated Raman Scattering of a Giant Laser Pulse // Applied Optics, 1963. Vol. 2, p. 847-853. doi: 10.1364/AO.2.000847

[23] Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и биомедицинские приложения / Под ред. Пабло Г. Этчегоин и Эрик К. Ле Ру, Юлинг Ванг и др. Москва : Техносфера, 2017. 331 с.

[24] Neuman T., Aizpurua J., Esteban R. Quantum theory of surface-enhanced resonant Raman scattering (SERRS) of molecules in strongly coupled plasmon-exciton systems // Nanophotonics, 2020. Vol. 9(2). p. 295-308. doi: 10.1515/nanoph-2019-0336

[25] Mollow B R. Power Spectrum of Light Scattered by Two-Level Systems // Physical Review. 1969. V. 188 p. 1969-1975. doi: 10.1103/PhysRev.188.1969

[26] Rabi I. I. Space Quantization in a Gyrating Magnetic Field // Physical Review, 1937. V. 51. p. 652- 654. doi: 10.1103/PhysRev.51.652

[27] Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. М.: Главная редакция физико-математической литературы, «Наука», 1979. 480 с.

[28] Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики. М: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1989. 560 с.

[29] Doronin I. V., Andrianov Ev. S., Zyablovsky A. A., Pukhov A. A., Lozovik Yu. E., Vinogradov A. P., Lisyansky A. A. Second-order coherence properties of amplified spontaneous emission // Optics Express, 2019. V. 27. p. 10991-11005. doi: 10.1364/OE.27.010991 EDN: WYPKHO

[30] Лоудон Р. Квантовая теория света. М.: Мир, 1976. 487 с.

[31] Vinogradov A. P., Shishkov V. Yu., Doronin I. V., Andrianov S. Eu., Pukhov A. A., Lisyansky A. A. Quantum theory of Rayleigh scattering // Optics Express, 2021. V. 29. pp. 2501-2520. doi: 10.1364/OE.412852 EDN: XYDAXF

Stimulated Raman Scattering and Raman Laser Operation

E.S. Andrianov[1,2], A.P. Vinogradov[1,2], A.A. Pukhov[*1]

[1] Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia
[2] Dukhov Research Institute of Automatics (VNIIA), Moscow, Russia

[*] pukhov@mail.ru

Abstract

The nature of Raman laser pumping is not related to the excitation of any levels of the electron subsystem of Raman-active molecules filling the laser resonator. In fact, amplification occurs due to the nonlinear interaction of Raman-active molecules with two coherent electromagnetic wave fields, the pump wave field and the resonator mode field. Such a pumping mechanism does not require the creation of an inverse population of any levels of the molecule. The operation of a Raman laser can be described classically within the framework of nonlinear optics as a generator with coherent pumping. The conditions for the emergence of a coherent component at the resonator frequency, necessary for turning on the Raman amplification mechanism, are discussed.

Key words: Raman scattering, Purcell effect, spontaneous and stimulated emission, virtual levels