УДК 535.14

МОГУТ ЛИ ГАРМОНИКИ ФЛОКЕ РАССМАТРИВАТЬСЯ КАК ВИРТУАЛЬНЫЕ УРОВНИ, ВВОДИМЫЕ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ?

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

[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 02.09.2024
Одобрена после рецензирования 10.09.2024
Принята к публикации 18.09.2024

Аннотация

Во многих монографиях комбинационное рассеяние (КР) до сих пор объясняют как двухэтапный процесс. На первом этапе происходит поглощение кванта падающего излучения и переход молекулы в возбужденное состояние. На втором этапе происходит испускание фотона с частотой, отличной от частоты падающего фотона. Так как необходимых для поглощения фотона уровней в молекуле, как правило, нет, то их заменяют виртуальными уровнями. Однако обоснования существования виртуальных уровней на сегодня нет. Есть неясные утверждения о том, что при взаимодействии с внешним полем спектр молекулы перестраивается, и такие уровни возникают. В случае воздействия гармонического внешнего поля на двухуровневую систему (ДУС) гамильтониан периодически зависит от времени, что позволяет использовать теорию Флоке, предсказывающую появление в задаче частот Флоке, близких к частоте падающего поля. Показано, что такой подход не ведет к появлению ожидаемого уровня. Динамика системы сводится к известным осцилляциям Раби, а частоты Флоке не входят в конечный ответ.

Ключевые слова: рамановское рассеяние, виртуальные уровни, теорема Флоке

EDN IFEWGK

doi:10.24412/2949-0553-2024-412-30-34

В 1923 году А. Смекаль [1,2], в своей работе рассмотрел задачу о нерезонансном рассеянии света на многоуровневом атоме. Обобщая гипотезу Бора [1] о резонансном переходе атома под действием фотона из одного состояния в другое (см. [1]), А. Смекаль предположил, что при падении нерезонансного фотона атом может перейти из начального состояния в конечное, причем конечное состояние может обладать энергией как выше, так и ниже начального. Разность энергий начального и конечного состояний передается рассеянному фотону. В своей монографии [3] Г. Плачек указал на эту работу как на пионерскую работу, посвященную неупругому рассеянию света, и, обобщая ее, предложил описывать КР формулой Крамерса-Гайзенберга [4], в которой учитываются все возможные переходы между уровнями. Графически эти переходы представляются на диаграмме энергетических уровней [5]. Однако такое описание рамановского рассеяния требует существование в молекуле уровней, удовлетворяющих условию излучения стоксовских и анти-стоксовских фотонов. В случае КР излучается комбинированный квант, имеющий либо меньшую частоту, так называемый стоксовский квант, либо большую частоту, анти-стоксовский квант. Частоты стоксовского и анти-стоксовского квантов являются комбинациями частоты падающего излучения ω_{ext} и частоты ω_v, не зависящей от частоты падающего излучения. Частота стоксовского кванта равна $\omega_{ext} - \omega_v$, а анти-стоксовского $\omega_{ext} + \omega_v$. Частота ω_v зависит лишь от вида молекулы и лежит в ИК диапазоне. Предполагается, что ω_v – это частота внутримолекулярных

*Автор, ответственный за переписку: Алексей Петрович Виноградов, a-vinogr@yandex.ru

[1] Согласно представлениям Бора [6] о взаимодействии электромагнитного поля с атомом (молекулой) излучение/поглощение кванта света возможно только при переходе атома (молекулы) из одного состояния в другое, причем энергия этого кванта совпадает с разностью энергий состояний, между которыми совершается переход.

вибраций атомов. Предполагается, что мы имеем дело с раман-активными молекулами, у которых вибрации атомов не излучают свет [7]. Очевидно, что в силу произвольности частоты падающего излучения таких уровней нет. Данное объяснение было подправлено введением виртуальных уровней, удовлетворяющих этим условиям [7]. После чего, во всяком случае, рассеяние света объясняется как двухэтапный процесс поглощения/излучения фотона по Бору [8]. Природа (механизм) возникновения таких уровней не рассматривается, разумных причин для появления таких виртуальных уровней неизвестно, но во многих монографиях по КР до сих пор для объяснения КР используют эту схему.

Данная работа посвящена рассмотрению возможного механизма возникновения таких уровней.

Рассмотрим энергетический спектр атома, взаимодействующего, для простоты, с классическим полем. Не взаимодействующий атом будем моделировать двухуровневой системой (ДУС). Ограничимся дипольным приближением, когда член, отвечающий за взаимодействие ДУС с электромагнитным полем, представим в виде потенциала, зависящего от времени. В этом случае частота внешнего поля является одной из частот, характеризующих гамильтониан атома, и есть надежда на объяснение возникновения виртуальных уровней.

В приближении вращающейся волны это взаимодействие можно записать как [9]

$$\hat{V}(t) = \hbar\Omega_{ext}\left(\hat{\sigma}\exp\left(i\omega_{ext}t\right) + \hat{\sigma}^{\dagger}\exp\left(-i\omega_{ext}t\right)\right), \tag{1}$$

здесь Ω_{ext} – константа взаимодействия, $\hat{\sigma}^{\dagger}$, $\hat{\sigma}$ – операторы возбуждения и девозбуждения ДУС [10].

Очевидно, что, если включить в гамильтониан ДУС член (1), описывающий взаимодействие атома (ДУС) с классическим периодическим полем частоты ω_{ext}, то размерность гильбертова пространства не изменится.

Решения будем искать в базисе, образованном собственными функциями $|g\rangle$ и $|e\rangle$ невозмущенного потенциала $\hat{H}_{TLS} = \left(\hbar\omega_{\sigma}\hat{\sigma}^{\dagger}\hat{\sigma} + E_g\hat{I}\right)$:

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle, \tag{2}$$

здесь $|g\rangle$ основное состояние ДУС ($\hat{H}_{TLS}|g\rangle = E_g|g\rangle$), а $|e\rangle$ возбужденное состояние ($\hat{H}_{TLS}|e\rangle = (E_g + \hbar\omega_{\sigma})|e\rangle = E_e|e\rangle$).

Подставляя (2) в уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{d\left(c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle\right)}{dt} = \left(\hat{H}_{TLS} + \hat{V}(t)\right)\left(c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle\right)$$

и проектируя полученное уравнение на базисные функции $\langle e|$ и $\langle g|$, получим систему двух линейных уравнений[2]:

$$\begin{aligned} i\hbar\tfrac{dc_e}{dt} &= E_e c_e + \hbar\Omega_{ext}e^{-i\omega_{ext}t}c_g \\ i\hbar\tfrac{dc_g}{dt} &= E_g c_g + \hbar\Omega_{ext}e^{i\omega_{ext}t}c_e, \end{aligned} \tag{3}$$

здесь

$$\begin{aligned} V_{eg} &= \hbar\Omega_{ext}\langle\psi_e|\,\hat{\sigma}\,|\psi_g\rangle e^{i\omega_{ext}t} + \hbar\Omega_{ext}\langle\psi_e|\,\hat{\sigma}^{\dagger}\,|\psi_g\rangle e^{-i\omega_{ext}t} = \hbar\Omega_{ext}e^{-i\omega_{ext}t} \\ V_{ge} &= \hbar\Omega_{ext}\langle\psi_g|\,\hat{\sigma}\,|\psi_e\rangle e^{i\omega_{ext}t} + \hbar\Omega_{ext}\langle\psi_g|\,\hat{\sigma}^{\dagger}\,|\psi_e\rangle e^{-i\omega_{ext}t} = \hbar\Omega_{ext}e^{i\omega_{ext}t} \end{aligned} \tag{4}$$

ненулевые матричные элементы потенциала (1). В предположении дипольного взаимодействия матрица гамильтониана взаимодействия недиагональная. Согласно теореме Флоке (см. [11]), решениями уравнений (3) являются Флоке-гармоники $\exp(-i\omega_F t)$, умноженные на периодические с частотой ω_{ext} функции $\mathbf{f}(t)$:

$$\mathbf{c}_F(t) = \mathbf{f}(t)\exp(-i\omega_F t). \tag{5}$$

Раскладывая периодические функции $\mathbf{f}(t) = \{f_g(t), f_e(t)\}$ в ряд Фурье

$$f_g(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_g^{(n)}\exp(-i\omega_{ext}nt), \quad f_e(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_e^{(n)}\exp(-i\omega_{ext}nt), \tag{6}$$

[2]Проекция на состояние $\langle g|$ дает $i\hbar\frac{d\left(c_g(t)\langle g|\,|g\rangle\right)}{dt} = \left(\langle g|\,\hat{H}_{TLS} + \langle g|\,\hat{V}(t)\right)\left(c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle\right) = c_g(t)\langle g|\,\hat{H}_{TLS}|g\rangle + c_e(t)\langle g|\,\hat{V}(t)|e\rangle$, аналогично проекция на состояние $\langle e|$ дает $i\hbar\frac{dc_e(t)}{dt} = E_e c_e(t) + \langle e|\hat{V}(t)|g\rangle c_g = E_e c_e(t) + \hat{V}_{eg}(t)c_g$.

получим

$$c_g^F(t) = \exp(-i\omega_F t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_g^{(n)} \exp(-i\omega_{ext} n t)$$
$$c_e^F(t) = \exp(-i\omega_F t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_e^{(n)} \exp(-i\omega_{ext} n t). \tag{7}$$

Наконец, подставляя (4), (6) в (3), получаем

$$\begin{aligned} \omega_F \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_e^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} + e^{(-i\omega_F t)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (n\omega_{ext}) f_e^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} \\ = E_e/\hbar \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_e^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} + \Omega_{ext} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_g^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}(n+1))t}, \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \omega_F \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_g^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} + e^{(-i\omega_F t)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\hbar n\omega_{ext}) f_g^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} \\ = E_g/\hbar \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_g^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}n)t} + \Omega_{ext} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_e^{(n)} e^{-i(\omega_F+\omega_{ext}(n-1))t}. \end{aligned} \tag{9}$$

Далее умножим обе части уравнения на $\exp(i(\omega_F + \omega_{ext} n_0) t)$ и проинтегрируем по периоду изменения внешнего поля. В уравнениях (8) и (9) остаются члены с коэффициентами, не зависящими от времени,

$$\hbar(\omega_F + n_0\omega_{ext}) f_e^{(n_0)} = E_e f_e^{(n_0)} + \hbar\Omega_{ext} f_g^{(n_0-1)} \tag{10}$$

$$\hbar(\omega_F + n_0\omega_{ext}) f_g^{(n_0)} = E_g f_g^{(n_0)} + \hbar\Omega_{ext} f_e^{(n_0+1)}. \tag{11}$$

Заметим, что в уравнении (8) член, связанный с взаимодействием пропорционален $f_g^{(n_0-1)}$, так как из условия $\omega_F + \omega_{ext} n_0 - \omega_F - \omega_{ext}(n+1) = 0$ следует, что $n_0 - (n+1) = 0 \Rightarrow n = n_0 - 1$. Аналогично из требования $\omega_F + \omega_{ext} n_0 - \omega_F - \omega_{ext}(n-1) = 0$ следует, что $n = n_0 + 1$. В дальнейшем удобно использовать вместо (11) уравнение с $n_0 \to n_0 - 1$

$$\hbar(\omega_F + (n_0 - 1)\omega_{ext}) f_g^{(n_0-1)} = E_g f_g^{(n_0-1)} + \hbar\Omega_{ext} f_e^{(n_0)}, \tag{12}$$

тогда уравнения (12) и (10) образуют систему однородных уравнений

$$-\Omega_{ext} f_g^{(n_0-1)} + (\omega_F + n_0\omega_{ext} - E_e/\hbar) f_e^{(n_0)} = 0$$
$$(\omega_F + (n_0 - 1)\omega_{ext} - E_g/\hbar) f_g^{(n_0-1)} - \Omega_{ext} f_e^{(n_0)} = 0.$$

Ненулевое решение возможно, если детерминант равен нулю

$$[(\omega_F + n_0\omega_{ext}) - E_e/\hbar][(\omega_F + n_0\omega_{ext}) - \omega_{ext} - E_g/\hbar] - \Omega_{ext}^2 = 0. \tag{13}$$

Удобно ввести $z = (\omega_F + n_0\omega_{ext})$, тогда решение (13) имеет вид для

$$z = (\omega_{ext} + E_g/\hbar + E_e/\hbar)/2 \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\omega_{ext} + E_g/\hbar - E_e/\hbar)^2 + 4\Omega_{ext}^2} \tag{14}$$

или

$$\omega_F^{(n_0,\pm)} = (-n_0\omega_{ext} + \omega_{ext}/2) \pm \Omega_\Delta, \tag{15}$$

где $\Omega_\Delta = \sqrt{\Omega_{ext}^2 + (\Delta_\omega/2)^2}$, $\Delta_\omega = \omega_\sigma - \omega_{ext}$, $E_g = -\hbar\omega_\sigma/2$ и $E_e = \hbar\omega_\sigma/2$.

Заметим, что $\omega_F^{(n_0)} = \omega_F^{(0)} + n_0\omega_{ext}$ также является Флоке частотой, соответствующей той же гармонике Флоке. Действительно, при преобразовании $\omega_F^{(n_0)} = \omega_F^{(0)} + n_0\omega_{ext}$, $\mathbf{f}^{(n_0)}(t) = \mathbf{f}^{(0)}(t)\exp(in_0\omega_{ext}t)$ состояние атома $\mathbf{c}_F(t)$ не меняется:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_F(t) = \mathbf{f}^{(0)}(t)\exp(-i\omega_F t) = \left[\mathbf{f}^{(0)} exp(in_0\omega_{ext})\right]\exp\left(-i\left(\omega_F^0 + in_0\omega_{ext}\right)t\right) \\ = \mathbf{f}^{(n_0)}(t)\exp\left(-i\omega_F^{n_0} t\right), \end{aligned}$$

так как функция $\mathbf{f}^{(n_0)}(t)$ периодическая. Отметим, что отличие n_0 от нуля в формуле (15) не меняет состояние атома (5). Для каждого n_0 Фурье спектр (6) состоит из двух гармоник $f_g^{(n_0-1)}$ и $f_e^{(n_0)}$.

Иными словами, вместо основного и возбужденного состояний атома возникают два новых состояния с разными флоке-частотами

$$\omega_F^{(0,\pm)} = \omega_{ext}/2 \pm \Omega_\Delta, \tag{16}$$

а разница частот Флоке равна $\Delta\omega_F = 2\Omega_\Delta \neq \omega_{ext}$.

Два собственных вектора, $f_1^{(n_0,\pm)}$ и $f_2^{(n_0-1,\pm)}$ соответствующих флоке-частотам $\omega_{\mathrm{F}}^{(n,\pm)}$, имеют вид:

$$\left(\begin{array}{c} f_1^{(n_0,+)} \\ f_2^{(n_0-1,+)} \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} \frac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \\ \frac{\Omega_\Delta-\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \end{array}\right), \qquad \left(\begin{array}{c} f_1^{(n_0,-)} \\ f_2^{(n_0-1,-)} \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} \frac{-\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \\ \frac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta}. \end{array}\right) \tag{17}$$

Из уравнения (7) находим собственные решения при любом n_0. Для частоты $\omega_{\mathrm{F}}^{(+)}$ решение имеет вид:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle^{(+,n_0)} &= \tfrac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\left(-n_0\omega_{ext} + \omega_{ext}/2 + \Omega_\Delta + n_0\omega_{ext}\right)t\right)|e\rangle \\ &+ \tfrac{\Omega_\Delta-\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\left(-n_0\omega_{ext} + \omega_{\mathrm{ext}}/2 + \Omega_\Delta + n_0\omega_{ext}\right)t\right)|g\rangle \\ &= \tfrac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\left(\omega_{ext}/2 + \Omega_\Delta\right)t\right)|e\rangle \\ &+ \tfrac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\left(\omega_{ext}/2 + \Omega_\Delta\right)t\right)|g\rangle \equiv |\psi(t)\rangle^{(+)}. \end{aligned} \tag{18}$$

Аналогично для частоты $\omega_{\mathrm{F}}^{(-)}$ получаем:

$$|\psi(t)\rangle^{(-)} = \frac{-\Omega_\Delta + \Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} e^{(-i(\omega_{ext}/2-\Omega_\Delta)t)}|e\rangle + \frac{\Omega_\Delta + \Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} e^{(-i(\omega_{ext}/2-\Omega_\Delta)t)}|g\rangle. \tag{19}$$

Как и ожидалось, решения (18) и (19) не зависят от $n\omega_{ext}$. Общее решение уравнения Шрёдингера имеет вид:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle = {} & c_1 \tfrac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\omega_{ext}t/2\right)\exp\left(-i\Omega_\Delta t\right)|e\rangle \\ & + c_1 \tfrac{\Omega_\Delta-\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(i\omega_{ext}t/2\right)\left(\exp\left(-i\Omega_\Delta t\right)|g\rangle\right) \\ & + c_2 \tfrac{-\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(-i\omega_{ext}t/2\right)\exp\left(i\Omega_\Delta t\right)|e\rangle \\ & + c_2 \tfrac{\Omega_\Delta+\Delta_\omega/2}{2\Omega_\Delta} \exp\left(i\omega_{ext}t/2\right)\left(\exp\left(i\Omega_\Delta t\right)|g\rangle\right), \end{aligned} \tag{20}$$

коэффициенты $c_{1,2}$ определяются начальными условиями. Решение же (20), определяемое начальными условиями, представляет собой нерезонансные осцилляции Раби [12]. В резонансном случае $\Delta_\omega = 0$, и с начальным условием $|\psi(0)\rangle = |g\rangle$ в ответе получим резонансные осцилляции Раби: $\left\langle \hat{D}(t) \right\rangle = -\cos(2\Omega_{ext}t)$.

Таким образом мы видим, что хотя вместо основного и возбужденного состояний атома возникают два новых состояния с разными флоке-частотами (16), близкими к частоте падающего поля, тем не менее разность частот этих частот совпадает с частотой Раби. Возникшие состояния не обладают свойствами виртуальных уровней, необходимых для объяснения рассеяния света.

Список литературы

[1] Smeckal A., Zur Quantentheorie der Dispersion // Naturwissenschaften. 1923. T. II. s. 873–875.

[2] Виноградов А.П., Лисянский А.А., Комментарий к статье А. Смекаля «К квантовой теории рассеяния» // Современная электродинамика. 2023. №. 4. с. 50-57.

[3] Релеевское рассеяние и Раман эффект / Плачек Г. Харьков: ОНТИ, 1935. 180 с.

[4] О квантовотеоретической интерпретации кинематических и механических соотношений в Избранные труды (В. Гейзенберг) / Гейзенберг В., М.: URSS, 2001. 616 с.

[5] Jablonsi A., Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes // Nature. 1933. V. 131. pp. 839-840.

[6] Атомная физика / Борн М. М.: Мир, 1970. 495 с.

[7] The Raman Effect / Long D. F. Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2002. 597 с.

[8] Квантовая электродинамика (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теоретическая физика в десяти томах, т. 4) / Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. – М: Издательство «Наука» Главная редакция физико-математической литературы, 1989. 728 с.

[9] Quantum mechanics. A modern Development / Ballentine L. E. Singapore: World Scientific Publishing, 1998. 658 с.

[10] Оптический резонанс и двухуровневые атомы / Аллен Л., Эберли Дж. М: Мир 1978. 222 с.

[11] Exactly Solvable Problems of Atom Interaction with External Electromagnetic Field, Chapter 2 in Quantum optics of Light Scattering / Lisyansky A. A., Andrianov Ev. S., Vinogradov A. P., Shishkov V. Yu., Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2024. 305 с.

[12] Квантовая теория света / Р. Лоудон. Мир, Москва 1976. 488 с.

CAN FLOQUET'S THEORY SERVE AS A FOUNDATION FOR THE APPLICATION OF VIRTUAL LEVELS IN THE RAMAN EFFECT?

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

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

* a-vinogr@yandex.ru

Abstract

In many monographs, Raman scattering (RS) is still explained as a two-stage process. At the first stage, the quantum of incident radiation is absorbed and the molecule goes into an excited state. At the second stage, a photon is emitted with a frequency different from the frequency of the incident photon. Since the levels necessary for the absorption of a photon are usually not present in a molecule, they are replaced by virtual levels. However, there is no justification for the existence of virtual levels today. There are vague statements that when interacting with an external field, the spectrum of the molecule is rebuilt, and such levels arise. In the case of illumination of a two-level system (TLS) by a harmonic external field the Hamiltonian of the system periodically depends on time, which makes it possible to use the Floquet theory, which predicts the appearance in the problem of Floquet frequencies that is close to the frequency of the incident field. Is shown that this approach does not lead to the appearance of the desired level. The dynamics of the system are reduced to the known Rabi oscillations, and the Floquet frequencies are not included in the final answer.

Key words: Raman scattering, virtual levels, the Floquet theorem

---