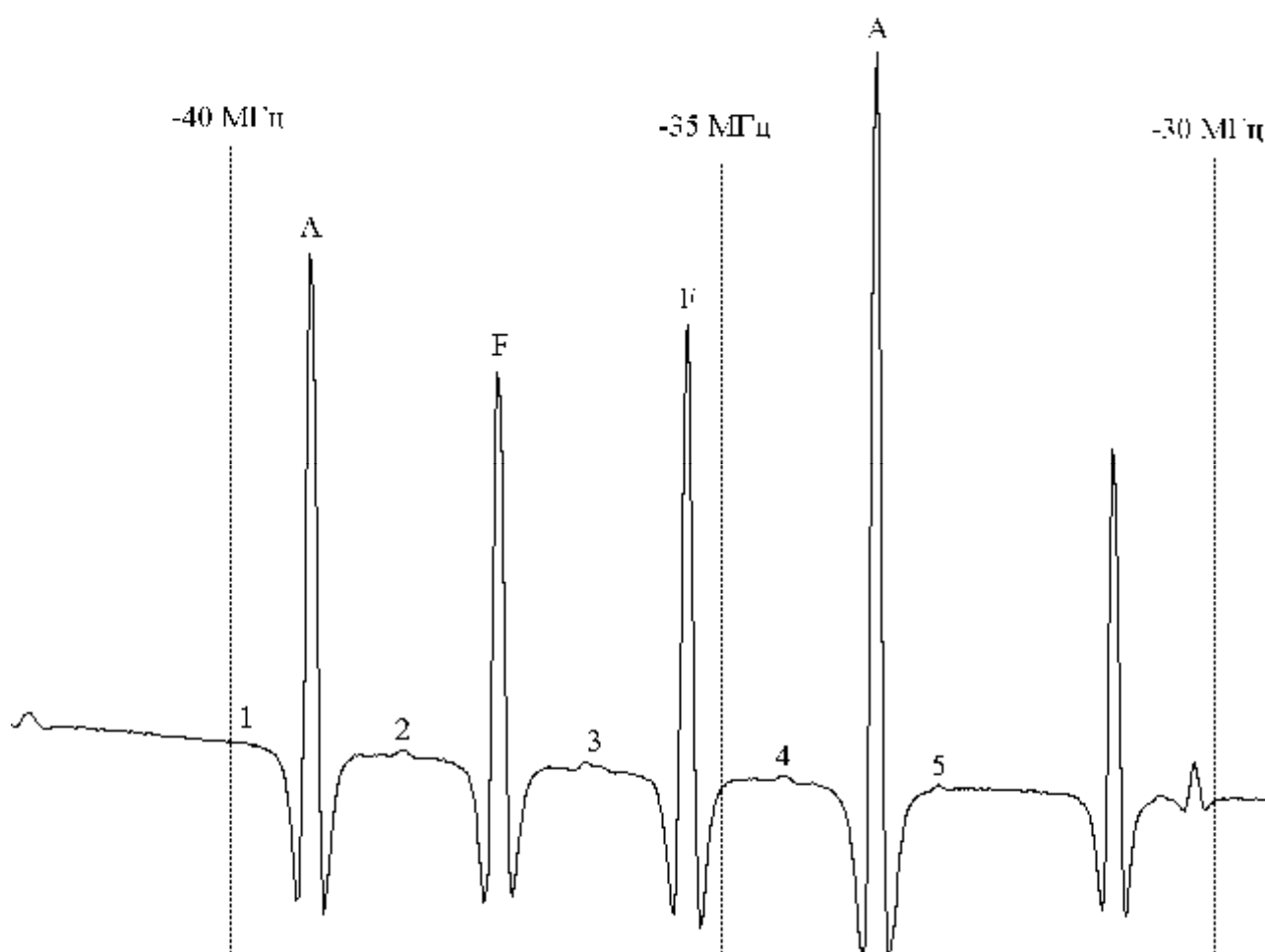


**Пример экспериментальной установки для исследования резонансов насыщения поглощения в частотной области генерации CO<sub>2</sub>-лазера низкого давления (продолжение).**

Мои экспериментальные результаты.

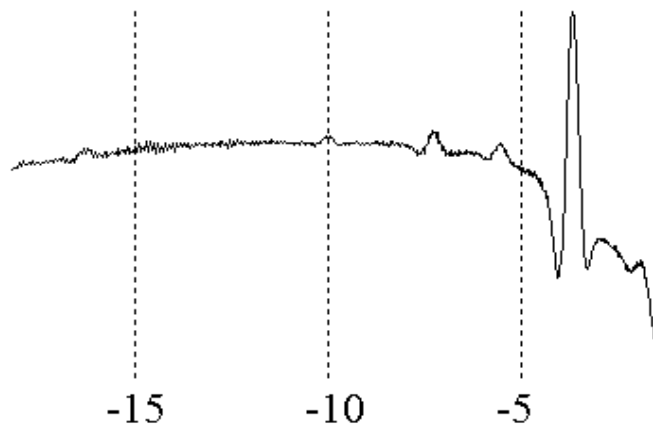
В пределах перестройки лазера на линии P(32) в спектре насыщения поглощения симметричной молекулы SiF<sub>4</sub> (на рисунке ниже) наблюдаются характерные мультиплеты супертонкой структуры спектра, например, мультиплет AFFA с соотношением амплитуд 5:3:3:5 и интервалов 1:1:1.

1. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Сателлиты мультиплетов супертонкой структуры спектра насыщенного поглощения молекулы SiF<sub>4</sub>. // Опт. и спектр. 2000, Т. 88. Вып. 4. С. 568-580.



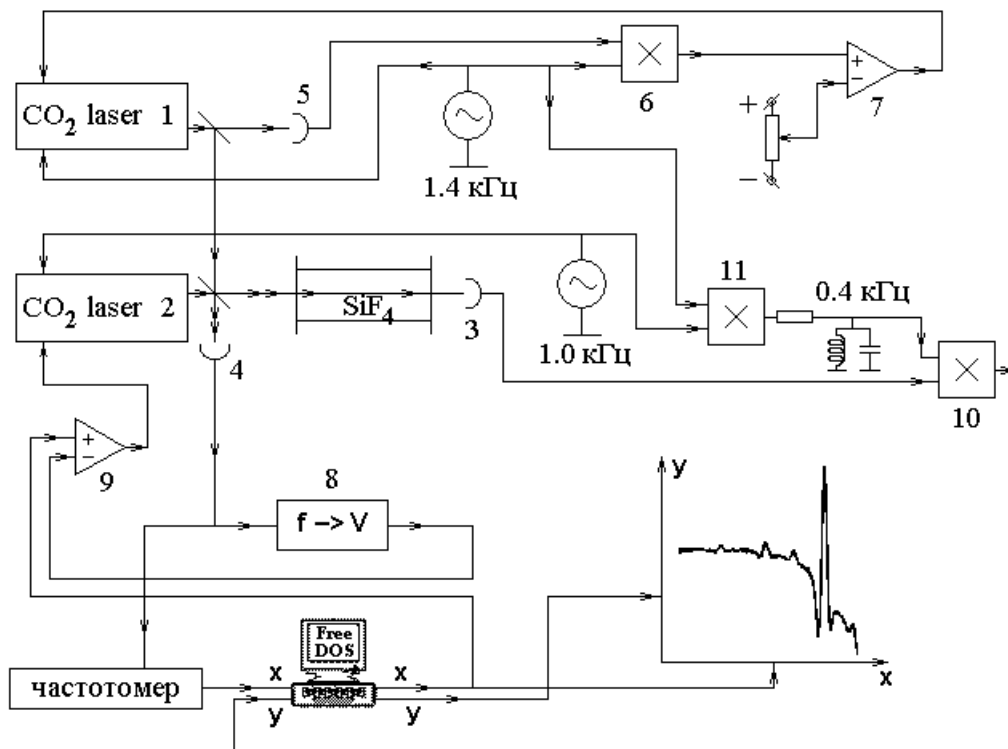
Резонансы 2, 3 и 4 на этом рисунке — это перекрестные резонансы левой AF пары спектральных линий, пары FF и правой пары FA. В однонаправленных световых волнах этим перекрестным резонансам соответствует двойной оптический резонанс самый правый на следующем рисунке.

2. Иванов Э.И., Имхесин Х.Х., Крылов И.Р. Спектр насыщенного поглощения попутных световых волн в тетрафториде кремния. // Опт. и спектр. 1992, Т. 73. Вып. 1. С. 123-129.



Здесь наибольший резонанс соответствует перекрестному резонансу пары спектральных линий левая линия А – правая линия F, одновременно с перекрестным резонансом пары линий правая А – левая F. Эти перекрестные резонансы совпадают с линиями левая F и правая F, поэтому на предыдущем рисунке они не видны. Резонанс с частотой чуть больше 5 МГц соответствует паре линий AA.

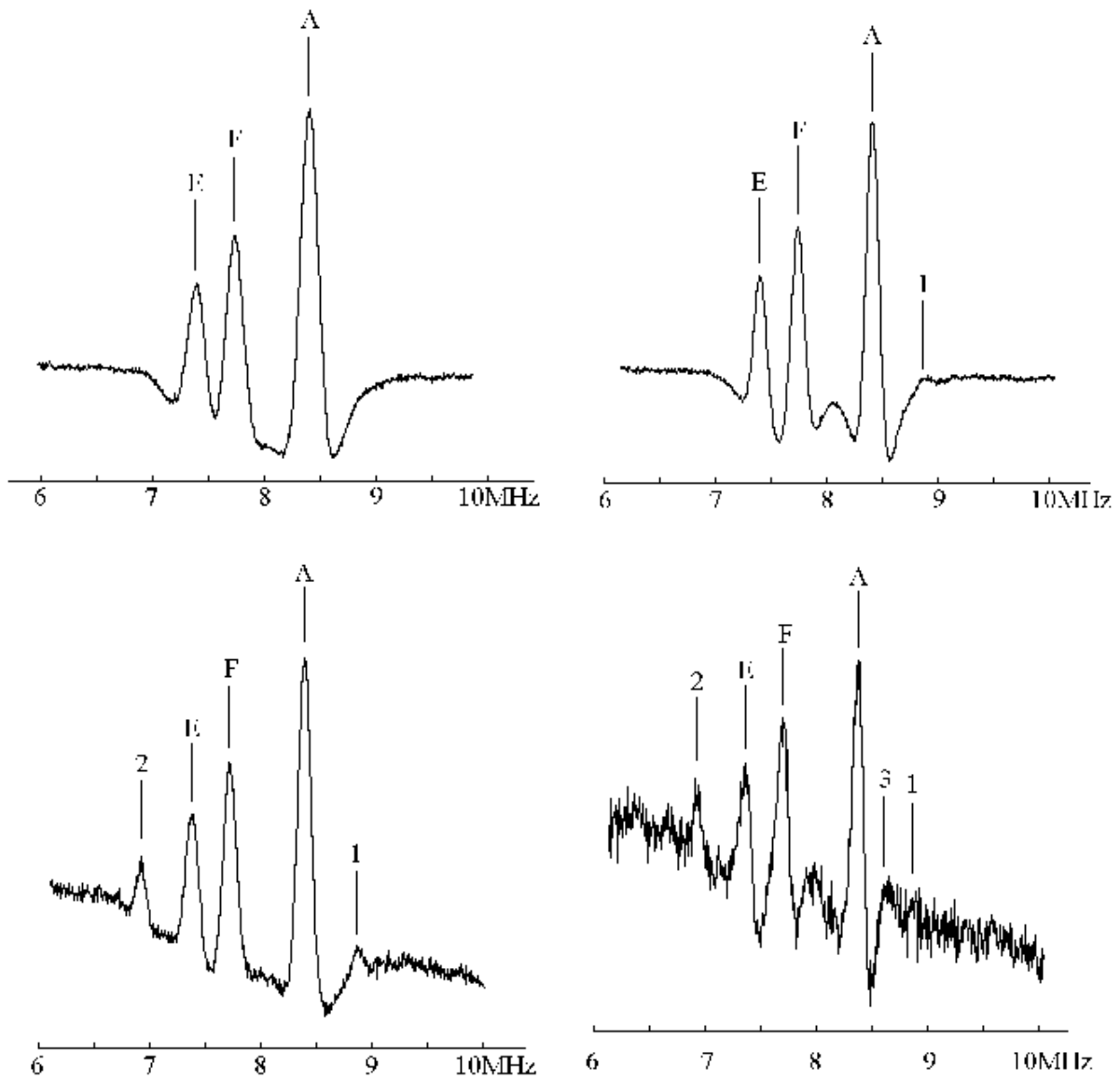
Экспериментальная установка для наблюдения резонансов насыщения поглощения в однонаправленных световых волнах изображена на следующем рисунке.



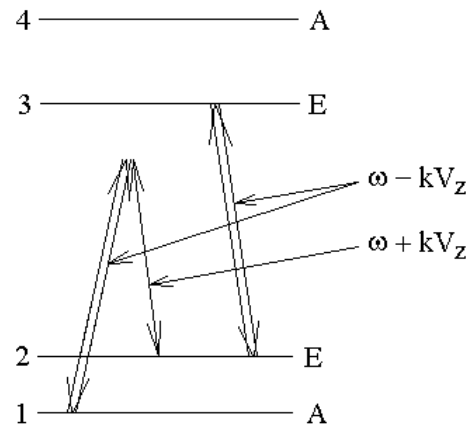
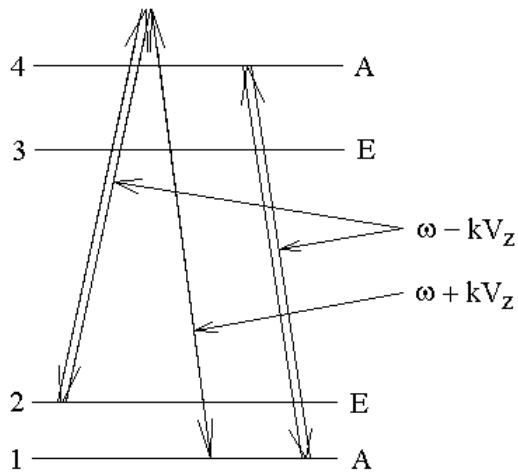
При увеличении мощности лазерной световой волны в спектре насыщения поглощения появляются сателлиты мультиплетов — многофотонные резонансы насыщения поглощения. На следующих 4-х рисунках приведен мультиплет AFE супертонкой структуры спектра SiF<sub>4</sub> при различных значениях мощности встречных световых волн на линии P(30)

генерации  $\text{CO}_2$ -лазера. С увеличением мощности световых волн сначала появился спутник 1, затем — 2 и наконец — 3.

3. Крылов И.Р. Многофотонные спутники в спектре насыщенного поглощения газа  $\text{SiF}_4$ . // Опт. и спектр. 2009, Т. 106. № 2. С. 222-230.



Здесь спутники 1 и 2 соответствуют двухфотонным резонансам, появление которых объясняется на рисунках с изображением уровней энергии.



Из левого рисунка видно, что резонансный переход с уровня 1 на уровень 4 под действием насыщающей волны происходит при условии  $\omega - kV_z = \omega_{41}$ , где  $\omega_{41} = \frac{E_4 - E_1}{\hbar}$  — частота перехода между уровнями 1 и 4 с энергиями  $E_1$  и  $E_4$ .

Двухфотонный переход с уровня 2 на уровень 1 происходит при условии  $(\omega + kV_z) - (\omega - kV_z) = \omega_{21}$ . Откуда  $kV_z = \frac{\omega_{21}}{2}$ . Подставим это выражение в равенство  $\omega - kV_z = \omega_{41}$  и получим частоту двухфотонного сателлита

$$\omega = \omega_{41} + \frac{\omega_{21}}{2}.$$

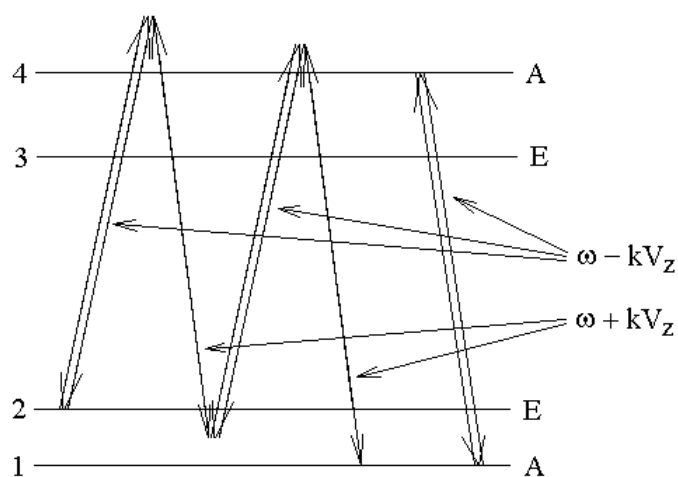
Аналогично для правого рисунка 
$$\begin{cases} \omega - kV_z = \omega_{32} \\ (\omega - kV_z) - (\omega + kV_z) = \omega_{21} \end{cases}$$

Сателлит 3 соответствует четырехфотонному резонансу.

Из второго уравнения следует  $-kV_z = \frac{\omega_{21}}{2}$ , откуда с учетом первого

уравнения получаем частоту второго сателлита  $\omega = \omega_{32} - \frac{\omega_{21}}{2}$ .

Формирование четырехфотонных сателлитов объясняется на следующем рисунке.



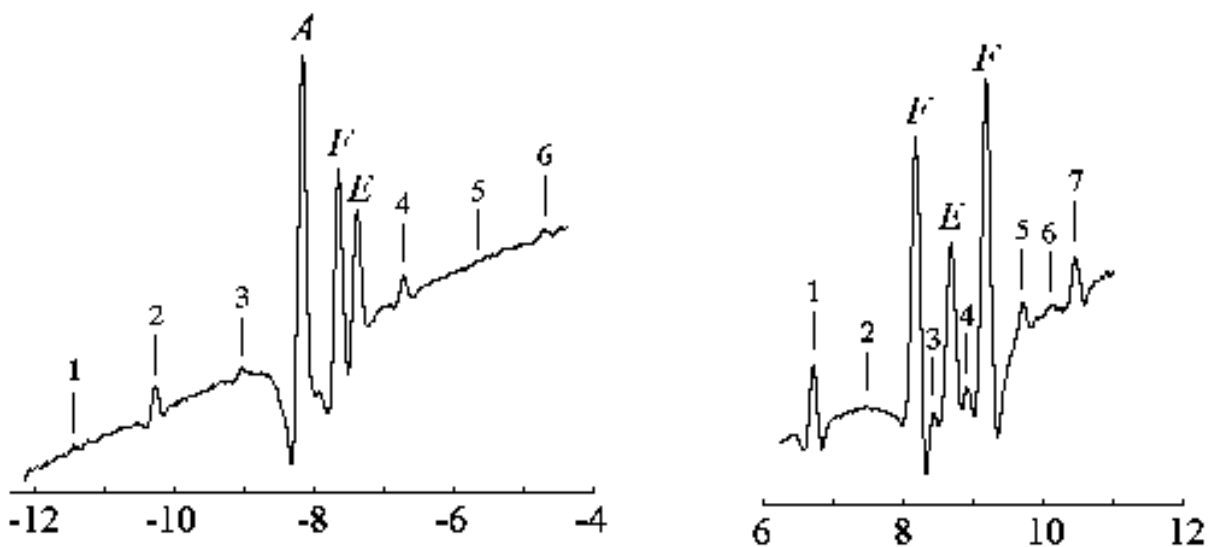
$$\begin{cases} \omega - kV_z = \omega_{41} \\ (\omega + kV_z) - (\omega - kV_z) + (\omega + kV_z) - (\omega - kV_z) = \omega_{21} \end{cases}$$

$$\omega = \omega_{41} + \frac{\omega_{21}}{4} \text{ и } \omega = \omega_{32} - \frac{\omega_{21}}{4}$$

Сателлиты мультиплетов без однозначной интерпретации.

На следующих рисунках приведены мультиплеты супертонкой структуры спектра молекулы SiF<sub>4</sub> в пределах перестройки CO<sub>2</sub>-лазера на линии P(38) и сателлиты этих мультиплетов без однозначной интерпретации.

4. Крылов И.Р. Внешние сателлиты мультиплетов супертонкой структуры спектра насыщения поглощения молекулы SiF<sub>4</sub>. // Опт. и спектр. 2013, Т. 114. № 5. С. 737-742.



В пользу неслучайности сателлитов говорит тот факт, что сателлиты весьма симметрично расположены относительно резонансов мультиплетов. Частотное расположение сателлитов мультиплета AFE (левый рисунок) интересно тем, что интервалы внутри пар сателлитов (3,4) (2,5) (1,6), равные ((2290±20) кГц, (4595±20) кГц и (6695±20) кГц), относятся примерно как 1:2:3.

Центры пар сателлитов  $(-7805 \pm 20)$  кГц,  $(-7915 \pm 20)$  кГц,  $(-8010 \pm 20)$  кГц почти совпадают друг с другом и с центром тяжести мультиплета  $(-7805 \pm 20)$  кГц. Кроме того, аналогичные сателлиты (только по две пары) присутствуют у двух других обнаруженных нами ранее мультиплетов типа  $AFE$  в пределах перестройки  $CO_2$ -лазера на линии P(34) полосы 9.7 мкм.

Обсудим возможный вариант интерпретации сателлитов. Для численных оценок мы воспользуемся результатами расчета работы, в которой для молекул шаровых волчков вычислено положение подуровней вращательных уровней энергии с вращательным квантовым числом  $J$  от 0 до 20. Мысленно представим себе, участок спектра насыщения поглощения, в который попадает фрагмент линии колебательно-вращательного перехода с вращательным квантовым числом нижнего уровня  $J = 19$ , и верхнего уровня  $J = 20$ . Вращательный уровень  $J = 20$  содержит следующие мультиплеты подуровней супертонкой структуры:  $A_1F_1E$ ,  $F_2F_1$ ,  $EF_2A_2$ ,  $F_2F_1$ ,  $A_1F_1EF_2$ ,  $F_1EF_2$ , энергии которых рассчитаны в работе (Dorney A.J., Watson J.K.G. Forbidden rotational spectra of polyatomic molecules. Stark effects and  $\Delta J=0$  transitions of  $T_d$  molecules. // J. Mol. Spectr. 1972. V. 42. P. 135-148) с точностью до масштабного множителя. Сами мультиплеты в этой работе не обсуждаются и впервые рассмотрены в более поздней работе (Harter W. G., Layer H. P., Petersen F. R. // Opt. Lett. 1979. V. 4. N 3. P. 90.). Аналогично уровень  $J = 19$  содержит мультиплеты:  $F_1F_2$ ,  $A_2F_2E$ ,  $F_1F_2$ ,  $EF_1A_1F_1F_2A_2$ ,  $F_2EF_1$ . Мультиплеты различаются квантовым числом проекции момента импульса на ось симметрии молекулы. Правила отбора разрешают переходы между уровнями с одинаковой проекцией момента импульса и одинаковой симметрией, отраженной символами неприводимых представлений:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $E$ . В результате супертонкая структура линии повторяет собой одинаковую супертонкую структуру нижнего и верхнего уровней энергии. Рассмотрим подробнее мультиплет с нижними уровнями энергии  $A_2F_2E$  и верхними уровнями  $EF_2A_2$ .

На примере этого мультиплета обсудим возможный механизм формирования сателлитов. На ниже следующем рисунке жирными горизонтальными линиями показаны верхние и нижние уровни энергии

спектрального мультиплета  $A_2F_2E$ , которому соответствуют переходы  $A_2 \rightarrow A_2$ ,  $F_2 \rightarrow F_2$ ,  $E \rightarrow E$ .

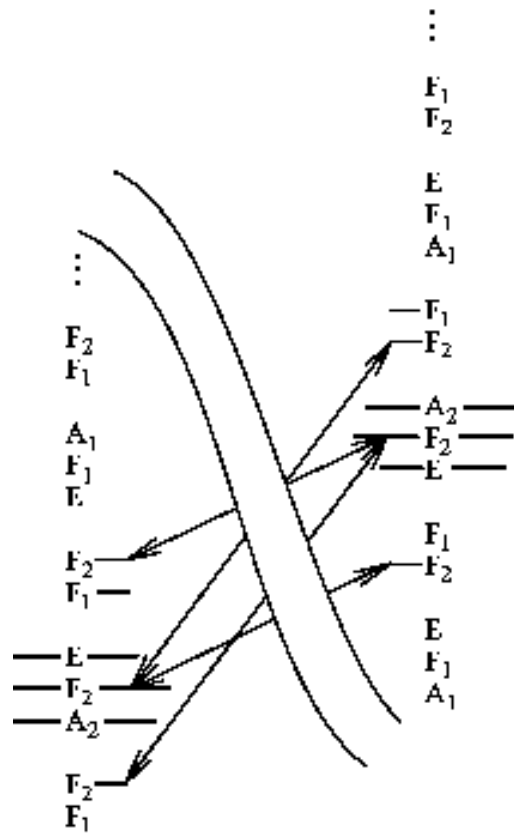
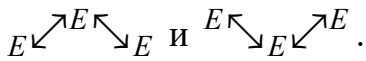


Рис.3. Переходы перекрестных резонансов, формирующие сателлиты мультиплета  $AF_2E_2$ .

Наклонными линиями изображены пары переходов с общим верхним  $F_2 \leftarrow F_2 \rightarrow F_2$  и общим нижним  $F_2 \leftarrow F_2 \rightarrow F_2$  уровнем энергии. Пара переходов с общим уровнем энергии порождает перекрестный резонанс, частота которого равна среднему арифметическому значению частот двух связанных переходов. Вообще говоря, рассматриваемые связанные переходы — это запрещенные переходы, но поскольку они связывают уровни энергии с одинаковой симметрией  $F_2$ , можно предположить, что эти переходы запрещены слабо. Один из перекрестных резонансов сформирован переходами с общим нижним уровнем энергии, другой — с общим верхним уровнем. Пара таких перекрестных резонансов окажется частотно расположенной в малой

окрестности мультиплета  $A_2F_2E$ . В эксперименте должны быть сателлиты вида



Еще пара сателлитов в виде перекрестных резонансов с несколько меньшими амплитудами появятся, если заменить один из уровней  $F_2$  на близкий с ним уровень  $F_1$ . Соответствующие уровни  $F_1$  отмечены на рисунке горизонтальными отрезками без подходящих к ним стрелок переходов.

На рисунке ниже в масштабе показан рассчитанный нами на основе данных обсуждаемой работы фрагмент спектра насыщения поглощения в виде мультиплета  $A_2F_2E$  с двумя парами сателлитов. Сателлиты отмечены тройкой букв  $F$ , каждая из которых соответствует одному уровню энергии. Если сателлит образован двумя переходами с общим нижним уровнем энергии, то в его обозначении внизу изображена одна буква  $F$ , если с общим верхним, то — вверху.

Частоты рассчитанных резонансов в условных единицах имеют следующие значения: -34645, -25378, -3254, 0, 7056, 23752, 27362.

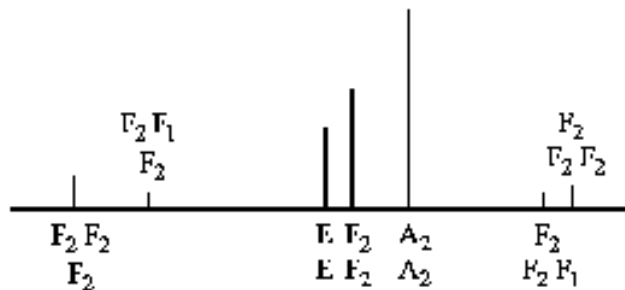


Рис.4. Мультиплет  $AF_2E_2$  с двумя парами рассчитанных сателлитов в виде перекрестных резонансов.

### Ширина и форма резонансов насыщения поглощения.

При регистрации резонансов насыщения поглощения может изменяться как частота только одной из световых волн, так и одновременно частоты обеих световых волн. Если изменяются частоты обеих волн, то ширина резонанса

$$\Delta\omega = \Gamma(1 + \sqrt{1 + G}).$$

Если изменяется частота только одной волны, то ширина резонанса вдвое больше. Здесь  $G = \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right) \frac{R^2}{2\Gamma}$  — фактор насыщения или безразмерная



мощность сильной световой волны,  $R = \frac{p\varepsilon_0}{\hbar}$  — частота Раби,  $\Gamma$  — скорость затухания недиагонального элемента матрицы плотности.

Если устремить мощность сильной световой волны к нулю, то ширина резонанса

$$\Delta\omega = 2\Gamma$$

или вдвое больше, если сканируется частота только одной из двух световых волн. Тогда  $\Gamma$  — полуширина на полувысоте резонанса насыщения поглощения.

1). Ширина резонанса при очень низком давлении газа.

При низком давлении газа ширина резонанса может быть очень мала. В этом случае определяющее влияние на ширину и форму резонанса могут оказывать аппаратные уширения. Одно из них связано со временем пролета молекул поперек лазерного луча. Пролетные условия, в которых время пролета оказывается определяющим фактором формы резонанса, будут рассмотрены отдельно.

Пролетными эффектами можно пренебречь при очень широкой кювете с газом и при очень широком световом пучке. Без учета пролетных эффектов ширина резонанса  $\Delta\omega = 2\Gamma$  определяется скоростью затухания недиагонального элемента матрицы плотности. Скорость затухания недиагонального элемента матрицы плотности в случае, если столкновения молекул можно считать очень редкими, может быть выражена через скорости затухания диагональных элементов матрицы плотности.

Скорость затухания, например  $\gamma_2$ , диагонального элемента матрицы плотности  $\rho_{22}$  была введена нами феноменологически для согласования с экспериментальной зависимостью спонтанного затухания:

$$\rho_{22}(t) = \rho_{22}(0) \cdot e^{-\gamma_2 t}.$$

По определению элементы матрицы плотности связаны с амплитудами вероятности соотношением  $\rho_{kn} = \left\langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn}t} \right\rangle_{\text{по молекулам}}$ . Тогда

$$\rho_{22} = \left\langle a_2^* a_2 \right\rangle_{\text{по молекулам}}.$$

Следовательно, амплитуда вероятности  $a_2$  убывает во времени вдвое медленнее, чем сама вероятность  $\rho_{22}$ :

$$a_2(t) = a_2(0) \cdot e^{-\frac{\gamma_2}{2} t}.$$

Напомним, что амплитуды вероятности  $a_k$  — это коэффициенты разложения волновой функции по собственным функциям  $\{\psi_k\}$  невозмущенного оператора Гамильтона  $\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k$ .

$$\Psi = \sum_k a_k e^{-i\frac{E_k}{\hbar} t} \psi_k.$$

Недиагональный элемент матрицы плотности в соответствии с определением:

$$\rho_{21} = \left\langle a_1^* a_2 e^{-i\omega_{21}t} \right\rangle_{\text{по молекулам}} \sim e^{-\frac{\gamma_1}{2}t} e^{-\frac{\gamma_2}{2}t} e^{-i\omega_{21}t} = e^{-\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}t} e^{-i\omega_{21}t}.$$

Тогда  $\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$  — скорость затухания недиагонального элемента матрицы плотности  $\rho_{21}$ . Тогда

$$\Gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}.$$

Некоторые виды молекулярных столкновений нарушают это равенство, но при низком давлении газа столкновения можно не учитывать.

При нулевом давлении газа скорости затухания диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности будем отмечать ноликом. При нулевом давлении:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{10} \\ \gamma_2 = \gamma_{20} \end{cases} \Rightarrow \Gamma = \Gamma_0 = \frac{\gamma_{10} + \gamma_{20}}{2}.$$

Тогда при низком давлении газа и малой мощности светового луча ширина резонанса:

$$\Delta\omega = 2\Gamma_0,$$

что совпадает с естественной шириной (без учета молекулярных столкновений) линии поглощения одиночной молекулы.

Ширина линии поглощения совпадает с шириной сечения поглощения, для которого была получена формула:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma_0}\right), \text{ где } \Omega = \omega - kV_z - \omega_{21} \text{ — расстройка частоты света в}$$

системе отсчета молекулы относительно частоты поглощающего свет перехода,

$$\sigma_0 = \frac{4\pi\omega p^2}{\hbar c n_0 \Gamma_0} \text{ — амплитуда сечения поглощения.}$$

Любопытно, что для атома скорость затухания диполя зависит только от частоты излучения диполя, то есть для атома не может быть слабо разрешенный в дипольном приближении переход, переход или разрешен или запрещен.

Для вакуума

$$I \equiv \langle |\vec{S}| \rangle_t = \left\langle \left| \frac{c}{4\pi} [\vec{E}, \vec{H}] \right| \right\rangle_t = \frac{c}{4\pi} \langle E^2 \rangle_t = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t \sin^2(\theta)}{4\pi r^2 c^3}.$$

Средняя по времени мощность излучения диполя во все стороны

$$\langle P \rangle = 4\pi r^2 \langle |\vec{S}| \rangle_\Omega = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t \langle \sin^2(\theta) \rangle_\Omega}{c^3}.$$

$$\langle \sin^2(\theta) \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \sin^2(\theta) \frac{d\Omega}{4\pi} = \int_0^{\pi} \sin^2(\theta) \frac{2\pi \sin(\theta) d\theta}{4\pi} = \frac{2}{3}$$

$$\langle P \rangle = \frac{2 \langle \ddot{p}^2 \rangle_t}{3c^3} = \frac{p_0^2 \omega^4}{3c^3}, \quad \text{в системе СИ:} \quad \langle P \rangle = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t}{6\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{p_0^2 \omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3}.$$

Здесь  $\langle P \rangle$  — средняя по времени мощность излучения диполя во все стороны,  $p$  — электрический дипольный момент,  $p_0$  — амплитуда гармонических колебаний дипольного момента,  $\omega$  — циклическая частота колебаний.

$$\text{Пусть } p(t) = p_0 e^{-\Gamma t} \cos(\omega t). \text{ Тогда } \langle P \rangle = \frac{p_0^2 \omega^4}{3c^3} e^{-2\Gamma t}.$$

Полная энергия диполя изменяется, как максимум кинетической энергии колебания электрона

$$W(t) = \frac{m_e V_{\max}^2(t)}{2} = \frac{m_e \omega^2 x_{\max}^2(t)}{2} = \frac{m_e \omega^2 x_0^2}{2} e^{-2\Gamma t} = \frac{m_e \omega^2 p_0^2}{2e^2} e^{-2\Gamma t}.$$

Откуда

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{m_e \omega^2 p_0^2 \Gamma}{e^2} e^{-2\Gamma t}.$$

С другой стороны, по закону сохранения энергии

$$\frac{dW}{dt} = -\langle P \rangle = -\frac{p_0^2 \omega^4}{3c^3} e^{-2\Gamma t}.$$

Приравнявая два выражения для  $\frac{dW}{dt}$ , получаем

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{e^2 \omega^2}{3m_e c^3}$$

скорость затухания диполя  $\Gamma$  зависит только от частоты излучения диполя  $\omega$ .

$$\text{В системе СИ } \Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{e^2 \omega^2}{12\pi m_e \epsilon_0 c^3} = \frac{\mu_0 e^2 \omega^2}{12\pi m_e c}. \text{ Так при } \lambda = 1 \text{ мкм получаем}$$

$$\omega_0 = 1.88 \cdot 10^{15} \frac{1}{c}, \quad \Gamma \approx 1.11 \cdot 10^7 \frac{1}{c} \text{ и } \frac{2\Gamma}{\omega_0} = 1.18 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-8}, \text{ где } p \sim e^{-\Gamma t} = e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Для молекулы вместо массы электрона  $m_e$  нужно подставить приведенную массу колебания.

И еще одно замечание. Рассмотрим переход, в котором нижний уровень энергии — это невозбужденный уровень, который не распадается. Пусть в начальный момент времени атом (или молекула) находится на верхнем уровне энергии. Тогда согласно полуклассическому приближению в начальный момент времени отсутствует дипольный момент и мощность излучения должна быть

равна нулю. Скорость распада (скорость затухания мощности излучения  $2\Gamma$ ) должна оказаться функцией времени. Оказывается, с учетом вторичного квантования мощность излучения максимальна именно в этот начальный момент времени, а скорость распада  $\Gamma$  постоянна во времени. Это связано с тем, что в квантовой теории поля спонтанное излучение определяется не дипольным моментом, а флуктуациями дипольного момента, которые максимальны, когда атом полностью находится на верхнем уровне энергии.

Заметим, что описание скорости распада верхнего уровня перехода одной константой не вполне корректно. Лучше отдельно учитывать распад на нижний уровень перехода и на все остальные уровни.

## 2). Уширение резонансов насыщения поглощения неупругими тушащими столкновениями молекул.

Тушение — это неупругие столкновения с изменением внутренней энергии молекулы, то есть с переходом молекулы с одного уровня энергии на другой.

Рассмотрим, как частота тушащих столкновений влияет на ширину резонансов насыщения поглощения.

Скорость затухания  $\gamma_k$  уровня  $k$  имеет физический смысл частоты ухода одной молекулы с уровня  $k$ . Чтобы понять это рассмотрим поведение молекул без светового поля и без накачки. Тогда

$$\dot{\rho}_{kk} + \gamma_k \rho_{kk} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\rho_{kk}}{dt} = -\gamma_k \rho_{kk} \quad \Rightarrow$$

$$-\frac{d(N\rho_{kk})}{dt} = +N\gamma_k \rho_{kk}, \text{ где } N \text{ — число молекул в некотором объеме.}$$

Пусть в нулевой момент времени все молекулы находятся на уровне  $k$ , то есть  $\rho_{kk}(0) = 1$ . Тогда в нулевой момент времени:

$$\left. -\frac{d(N\rho_{kk})}{dt} \right|_{t=0} = N\gamma_k.$$

Здесь  $N\rho_{kk}$  — число молекул на уровне  $k$ ,

$$-\frac{d(N\rho_{kk})}{dt} \text{ — сколько молекул в единицу времени уйдет с уровня } k \text{ или}$$

частота распада уровня  $k$  для  $N$  молекул. Следовательно, правая часть равенства  $N\gamma_k$  — это тоже частота распада уровня  $k$  для  $N$  молекул.

Тогда  $\gamma_k$  — частота распада уровня  $k$  для одной молекулы или, как говорят, скорость затухания уровня  $k$ .

Тогда  $\gamma_{k0}$  — частота спонтанных переходов с уровня  $k$  или скорость затухания уровня  $k$  при нулевом давлении газа.

Обозначим частоту тушащих столкновений для молекулы на уровне  $k$ , как  $\gamma_{k_{\text{туш}}}$ .

Суммарная частота двух статистически независимых процессов равна сумме частот, тогда для одной молекулы частота ухода с уровня  $k$  будет равна

сумме частот двух процессов: спонтанных переходов и неупругих столкновений:

$$\gamma_k = \gamma_{k0} + \gamma_{k_{\text{муш}}}.$$

Откуда

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{10} + \gamma_{1_{\text{муш}}} \\ \gamma_2 = \gamma_{20} + \gamma_{2_{\text{муш}}} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} = \frac{\gamma_{10} + \gamma_{20}}{2} + \frac{\gamma_{1_{\text{муш}}} + \gamma_{2_{\text{муш}}}}{2} = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{муш}},$$

$$\text{где } \Gamma_{\text{муш}} \equiv \frac{\gamma_{1_{\text{муш}}} + \gamma_{2_{\text{муш}}}}{2}.$$

Ширина резонанса насыщенного поглощения

$$\Delta\omega = 2\Gamma = 2(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{муш}})$$

при условии, что можно пренебречь уширением резонанса мощностью лазерного луча.

-----

Рассмотрим, от чего зависит частота тушащих столкновений  $\gamma_{k_{\text{муш}}}$ .

$\gamma_{k_{\text{муш}}}$  зависит от частоты любых столкновений молекулы и от вероятности перехода с одного уровня энергии на другой в результате одного столкновения.

Пусть  $P_{km}$  — вероятность перехода с уровня  $k$  на уровень  $m$  в результате одного столкновения рассматриваемой молекулы с другой молекулой.

Если переход  $\omega_{mk}$  разрешен в дипольном приближении, то переход возможен под действием электрического поля на частоте  $\omega_{mk}$ . Электрическое поле на частоте  $\omega_{mk}$  может возникнуть в результате электрического взаимодействия двух сталкивающихся молекул, если сила взаимодействия, как функция времени, имеет заметную Фурье составляющую на частоте  $\omega_{mk}$ . Сила равна минус градиенту потенциальной энергии, тогда составляющая силы на частоте  $\omega_{mk}$  определяется составляющей потенциальной энергии на той же частоте.

Как показывает теория

$$P_{km} = \frac{1}{h^2} |G(\omega_{mk})|^2, \text{ где}$$

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{mk}(t) \cdot e^{i\omega t} dt \text{ — Фурье образ матричного элемента } V_{mk}(t)$$

потенциальной энергии  $V(t)$ , как функции времени  $t$  в процессе столкновения двух молекул.

Вероятность ухода молекулы с уровня  $k$  на любой уровень равна  $P_k = \sum_m P_{km}$ , но это равенство, как и приведенное выше выражение  $P_{km}$  для вероятности энергетического перехода за одно столкновение двух молекул, справедливы только при условии выполнения неравенства  $P_k \ll 1$ , так как выражение для  $P_{km}$  не учитывает возможность многократных переходов за одно столкновение. Если величины  $P_{km}$  велики, то для приведенного выше выражения для  $P_{km}$  не выполняется условие  $\sum_m P_{km} \leq 1$ .

При больших значениях суммы  $\sum_m P_{km}$  считают, что вероятность ухода с уровня  $k$  за одно столкновение будет равна:

$$P_k = 1 - e^{-\sum_m P_{km}}.$$

Частота тушащих столкновений  $\gamma_{k_{\text{туш}}}$  зависит от вероятности тушения  $P_k$  за одно столкновение, которая зависит от матричного элемента  $V_{mk}(t)$ , а он зависит от  $V_{mk}(r)$ . В связи с этим рассмотрим возможные потенциалы взаимодействия молекул  $V(r)$ .

#### Потенциалы взаимодействия молекул.

а). Диполь — дипольное взаимодействие.

$V \sim \frac{1}{r^3}$  — зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между двумя диполями молекул.

Чтобы объяснить эту зависимость, напомним выражение для напряженности поля электрического диполя:

$$\vec{E}_{12} = 3 \frac{(\vec{p}_1, \vec{r}_{12}) \vec{r}_{12}}{r_{12}^5} - \frac{\vec{p}_1}{r_{12}^3} \sim \frac{1}{r_{12}^3}, \text{ где } \vec{E}_{12} \text{ — напряженность электрического}$$

поля точечного диполя  $\vec{p}_1$  в точке, радиус-вектор которой равен  $\vec{r}_{12}$  при условии, что начало координат совпадает с положением точечного диполя  $\vec{p}_1$ .

Тогда  $V = -(\vec{p}_2, \vec{E}_{12}) \sim \frac{1}{r_{12}^3}$  — потенциальная энергия диполя  $\vec{p}_2$  второй молекулы в электрическом поле  $\vec{E}_{12}$  первой молекулы.

В результате получаем

$$V \sim \frac{1}{r^3}.$$

б). Диполь — квадрупольное взаимодействие имеет потенциал

$$V \sim \frac{1}{r^4},$$

так как напряженность электрического поля, создаваемого электрическим квадруполем  $E \sim \frac{1}{r^4}$ , спадает с расстоянием на одну степень  $r$  быстрее, чем напряженность поля диполя.

в). Квадруполь — квадрупольное взаимодействие имеет потенциал

$$V \sim \frac{1}{r^5},$$

так как действие поле диполя на квадруполь описывается потенциалом  $V \sim \frac{1}{r^4}$ , а поле квадруполя спадает с расстоянием  $r$  на одну степень быстрее, чем поле диполя.

г). Взаимодействие диполь — наведенный диполь имеет потенциал вида

$$V \sim \frac{1}{r^6},$$

так как поле жесткого диполя  $\vec{p}_1$  имеет вид  $E_{12} \sim \frac{1}{r^3}$ , а величина наведенного диполя  $\vec{p}_2$ , пропорционального этому полю. Следовательно,

$$p_2 \sim E_{12} \sim \frac{1}{r^3}.$$

Потенциал взаимодействия диполь — наведенный диполь — это энергия взаимодействия наведенного диполя  $\vec{p}_2$  с полем  $E_{12}$ :

$$V = -\frac{1}{2}(\vec{p}_2, \vec{E}_{12}) \sim \frac{1}{r^6}.$$

д). Дисперсионное взаимодействие тоже имеет потенциал вида

$$V \sim \frac{1}{r^6}.$$

Это взаимодействие определяется корреляцией ориентаций мгновенных значений диполей двух атомов.

Для понимания этого взаимодействия нужно разобраться в том, как взаимодействуют друг с другом два атома водорода, когда они находятся на некотором расстоянии, так что можно пренебречь перекрытием электронных оболочек атомов.

Один вариант описания состоит в том, что каждый из двух атомов представляет собой положительное ядро и симметрично размазанное вокруг ядра электронное облако. В таком случае каждый атом сферически симметричен, и никакого взаимодействия между атомами нет.

Второй вариант описания состоит в том, что каждый атом — это пара зарядов противоположного знака. Пара зарядов — это диполь. Два атома — это два диполя. Диполь — дипольное взаимодействие имеет потенциал  $V \sim \frac{1}{r^3}$ .

На самом деле реализуется третий вариант с потенциалом взаимодействия  $V \sim \frac{1}{r^6}$ .

Дело в том, что правильное квантовое описание двух атомов водорода — это описание в виде волновой функции четырех зарядов, каждая пара из которых имеет энергию кулоновского взаимодействия. Между этими частицами будут и магнитные взаимодействия, для нас сейчас это неважно. От суммарной энергии этих шести парных взаимодействий будет зависеть волновая функция четырех заряженных частиц  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ . Если атомы достаточно далеко друг от друга, то потенциальную энергию четырех частиц можно представить, как энергию взаимодействия каждого электрона с ядром своего атома плюс энергию взаимодействия двух электрических диполей. Обозначим последнюю энергию буквой  $U$ . Полная энергия двух атомов не будет иметь слагаемого  $U$ , так как  $U$  зависит от мгновенной взаимной ориентации диполей, а полная энергия двух атомов зависит только от усредненной по времени энергии взаимодействия диполей. Тем не менее, некоторая добавка в полную энергию возникает за счет того, что мгновенные диполи предпочитают быть ориентированы так, чтобы энергия их взаимодействия  $U$  была бы отрицательной.

Энергия взаимодействия двух мгновенных диполей  $U \sim \frac{1}{r^3}$ . Из нестрогих классических соображений следует, что вероятности различных ориентаций мгновенных диполей подчиняются распределению Больцмана и пропорциональны  $e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 - \frac{U}{kT}$ . Здесь единицу можно не учитывать, так как равные вероятности различных ориентаций мгновенных диполей означают отсутствие взаимодействия в среднем. Нам важна только добавка к вероятности  $-\frac{U}{kT}$ . Добавка к средней энергии взаимодействия  $V$  пропорциональна мгновенной энергии  $U \sim \frac{1}{r^3}$  и пропорциональна добавке к вероятности  $-\frac{U}{kT}$  состояния с этой энергией. Тогда средняя добавка к энергии взаимодействия имеет вид

$$V \sim U^2 \sim \frac{1}{r^6}.$$

В формуле  $e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 - \frac{U}{kT}$  в качестве энергии  $kT$  нужно подставить величину, которая получается, если приравнять кинетическую энергию электрона в атоме водорода к величине  $\frac{3}{2}kT$ .

е). Обменное взаимодействие имеет потенциал вида



$$V \sim r^\alpha \cdot e^{-\beta r}.$$

Обменное взаимодействие связано с тождественностью или неразличимостью электронов.

Проведем некоторое качественное рассмотрение, которое не только не строго, но и вообще некорректно. Тем не менее, приведенные ниже рассуждения позволяют предположить наличие обменного взаимодействия, которое действительно получается в результате точного решения задачи.

Пусть  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  — волновая функция координат двух электронов в двух атомах водорода.

Из тождественности электронов следует, что вероятность состояния с переставленными электронами такая же, как вероятность состояния с не переставленными электронами. Тогда

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2.$$

Равенство модулей означает, что два комплексных числа отличаются только фазовым множителем  $e^{i\varphi_0}$ :

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = e^{i\varphi_0} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \text{ где } \varphi_0 \text{ — вещественное число.}$$

Две перестановки электронов ничего и ни в каком смысле не изменяют. Поэтому

$$e^{2i\varphi_0} = 1 \Rightarrow e^{i\varphi_0} = \pm 1.$$

Тогда возможны два варианта:

либо  $\Psi_s(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , и волновая функция двух электронов симметрична относительно их перестановки,

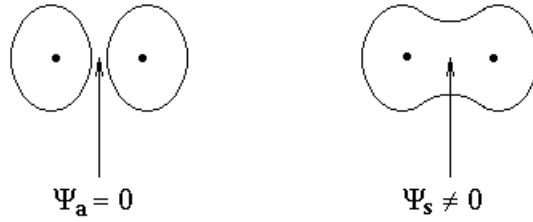
либо  $\Psi_a(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , и волновая функция антисимметрична.

Для одномерной антисимметричной функции  $f(x)$  имеем:

$$f(-x) = -f(x) \Rightarrow f(0) = 0.$$

Можно предположить, что аналогично в случае антисимметричной волновой функции окажется, что ровно посередине между двумя атомами водорода вероятность обнаружить электрон равна нулю (как бы  $\Psi_a = 0$ ), а для симметричной функции не равна нулю (как бы  $\Psi_s \neq 0$ ). По крайней мере, можно предположить, что для антисимметричной функции плотность электронного облака ровно между ядрами двух атомов меньше, чем плотность электронного облака для симметричной волновой функции.

Электронные облака в этих двух случаях имеют следующий вид:



На самом деле все не так просто, так как вероятность обнаружить электрон зависит от одного радиус-вектора, волновая функция  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  зависит от двух радиус-векторов. Нужно взять плотность заряда первого электрона  $\rho(\vec{r}) = -e \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)$  и усреднить с вероятностью  $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ . В результате получится плотность заряда электронного облака

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V_1} \int_{V_2} (-e \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)) \cdot |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 = -e \int_{V_2} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2.$$

И для асимметричной волновой функции  $\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  плотность заряда посередине между ядрами двух атомов обращается в ноль, по утверждению тех, кто рассчитывает волновые функции, как решения уравнения Шредингера.

Вернемся к рассмотрению рисунка. Пусть ось  $x$  направлена вдоль линии, соединяющей ядра атомов. Рассмотрим соотношение неопределенности Гейзенберга для  $x$  координаты и  $x$  проекции импульса:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Рассмотрим симметричную волновую функцию  $\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Когда мы приближаем друг к другу два атома, и электронные оболочки атомов слипаются, оказывается, что у электронов возрастает неопределенность  $x$  координаты  $\Delta x$ . Электрон при этом может двигаться в объеме двух атомов.

Увеличение  $\Delta x$  согласно соотношению неопределенности Гейзенберга позволяет уменьшиться величине  $\Delta p_x$ . Как показывает опыт, частицы стремятся к равенству в неравенстве Гейзенберга. Поэтому  $\Delta p_x$  действительно уменьшается.

Среднее значение импульса электрона равно нулю, иначе электрон улетит бесконечно далеко. Тогда  $\langle p_x \rangle = 0$ .

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$$

Следовательно, уменьшение  $\Delta p_x$  влечет за собой уменьшение величины  $\langle p_x^2 \rangle$ . При этом  $y$  и  $z$  проекции импульса почти не изменяются. Тогда

уменьшается средний квадрат импульса  $\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle$ .

Уменьшается среднее значение кинетической энергии  $\langle E_{кин} \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m}$ .

Уменьшается полная энергия.

$$\Delta x \nearrow \Rightarrow \Delta p_x \searrow \Rightarrow \langle p_x^2 \rangle \searrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle \searrow \Rightarrow$$

$$\langle E_{кин} \rangle \searrow \Rightarrow E_{полное} \searrow$$

Уменьшение полной энергии двух атомов означает их взаимное притяжения, так как сила равна минус градиенту потенциальной энергии.

В результате оказывается, что в случае симметричной волновой функции двух электронов двух атомов водорода между атомами возникает притяжение. В случае антисимметричной волновой функции возникает отталкивание. И то и другое взаимодействие называют обменным взаимодействием, так как оно возникает только в случае возможности обмена электронами между двумя атомами.

Потенциальная энергия обменного взаимодействия  $V \sim r^\alpha \cdot e^{-\beta r}$  повторяет плотность электронного облака.

Обменные силы связывают атомы в твердом теле и в жидкости.

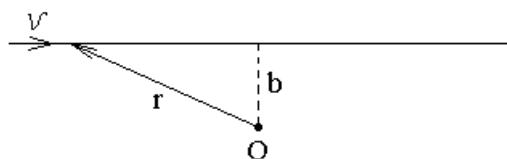
-----

Анализируя ширину резонансов насыщения поглощения, мы пришли к необходимости рассмотреть возможные варианты потенциалов  $V(r)$  в зависимости от расстояния  $r$  между молекулами. Теперь проследим эту цепочку в обратном направлении от потенциала взаимодействия  $V(r, \vec{r}_1)$  со второй молекулой в точке  $\vec{r}$ , соответствующего определенному расположению  $\vec{r}_1$  электронов и ядер атомов в рассматриваемой нами молекуле, к ширине резонанса насыщения поглощения  $\Delta\omega$ :

$$\begin{aligned} V(r, \vec{r}_1) &\rightarrow V(b, \nu, t, \vec{r}_1) \rightarrow V_{km}(b, \nu, t) \rightarrow G_{km}(b, \nu, \omega) \rightarrow P_{km}(b, \nu) \rightarrow \\ &\rightarrow P_k(b, \nu) \rightarrow \sigma_k(\nu) \rightarrow \gamma_{k_{\text{муи}}}(\nu) \rightarrow \Gamma_{\text{муи}}(\nu) \rightarrow \Gamma_{\text{муи}_{\text{эфф}}}(\nu_z) \rightarrow \Delta\omega(\nu_z). \end{aligned}$$

Обсудим связь  $V(r, \vec{r}_1) \rightarrow V(b, \nu, t, \vec{r}_1)$ .

Пусть мимо рассматриваемой нами молекулы пролетает другая молекула. В результате взаимодействия двух молекул пролетающая молекула летит не по прямой линии и с непостоянной скоростью. Тем не менее, чтобы упростить расчеты считают, что пролетающая молекула летит прямолинейно и равномерно.



Пусть рассматриваемая нами молекула расположена в точке  $O$ . Вторая молекула пролетает мимо нее со скоростью  $\nu$ . Прицельный параметр или

наименьшее расстояние между молекулами  $b$ . Переменное во времени расстояние между молекулами  $r(t) = \sqrt{(\mathcal{V}t)^2 + b^2}$ .

Подставляя в выражение для потенциала  $V(r, \vec{r}_1)$  взаимодействия двух молекул расстояние  $r(t) = \sqrt{(\mathcal{V}t)^2 + b^2}$ , получим  $V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1)$  — потенциальную энергию взаимодействия молекул, как функцию прицельного параметра  $b$ , относительной скорости партнеров по столкновению  $\mathcal{V}$ , времени  $t$  и расположения  $\vec{r}_1$  электронов и ядер атомов в рассматриваемой нами молекуле.

Обсудим теперь связь  $V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1) \rightarrow V_{km}(b, \mathcal{V}, t)$ .

$$V_{km}(b, \mathcal{V}, t) = \int \psi_k^*(\vec{r}_1) \cdot V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1) \cdot \psi_m(\vec{r}_1) \cdot d\vec{r}_1,$$

здесь  $V_{km}(b, \mathcal{V}, t)$  — матричный элемент оператора взаимодействия  $V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1)$  двух молекул.

Заметим, что в предложенном приближении трудно рассмотреть обменное взаимодействие, так как обменное взаимодействие возникает только при совместном учете электронов обеих молекул. В общем случае необходимо совместное квантовомеханическое рассмотрение двух сталкивающихся молекул со всеми зарядами  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  при заданном положении центров масс двух молекул. Затем матричный элемент оператора взаимодействия (суммы парных взаимодействий зарядов, один из которых находится в одной молекуле, а другой — в другой) можно найти, как

$$V_{km}(b, \mathcal{V}, t) = \int \psi_k^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2.$$

Обсудим теперь связь  $V_{km}(b, \mathcal{V}, t) \rightarrow G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega)$ , где  $G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega)$  — Фурье образ оператора взаимодействия двух молекул.

$$G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{km}(b, \mathcal{V}, t) \cdot e^{i\omega t} dt.$$

Обсудим теперь связь  $G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega) \rightarrow P_{km}(b, \mathcal{V})$ , где  $P_{km}(b, \mathcal{V})$  — вероятность перехода с уровня  $k$  на уровень  $m$  за одно столкновение. Если эта вероятность много меньше единицы, то она может быть получена по формуле:

$$P_{km}(b, \mathcal{V}) = \frac{1}{h^2} |G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega_{mk})|^2, \text{ где } \omega_{mk} \equiv \frac{E_m - E_k}{\hbar} \text{ — частота перехода}$$

между уровнями  $k$  и  $m$ .

$P_k(b, \mathcal{V}) = 1 - e^{-\sum P_{km}(b, \mathcal{V})}$  — вероятность ухода молекулы с уровня  $k$  за одно столкновение.

$\sigma_k(\mathcal{V}) = \int_0^{\infty} P_k(b, \mathcal{V}) \cdot 2\pi b \cdot db$  — сечение неупругих столкновений для уровня  $k$ .

Обсудим теперь связь сечения столкновений  $\sigma$  и частоты столкновений  $\gamma$ :

$$\gamma_{k_{\text{муш}}}(\mathcal{V}) = \int_{\vec{\mathcal{V}}'} \sigma_k(|\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|) \cdot |\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}| \cdot N_{\vec{\mathcal{V}}} d\vec{\mathcal{V}}' = N \langle \sigma_k(|\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|) \cdot |\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}| \rangle_{\vec{\mathcal{V}}'}$$

Здесь  $N_{\vec{\mathcal{V}}} d\vec{\mathcal{V}}'$  — концентрация молекул, скорости которых лежат в пространстве скоростей в объеме  $d\vec{\mathcal{V}}'$ . Будем считать, что рассматриваемая молекула имеет площадь поперечного сечения  $\sigma_k$ , а налетающие на нее молекулы имеют точечный размер. Тогда  $\sigma_k(|\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|) \cdot |\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|$  — объем, который налетает на рассматриваемую нами молекулу в единицу времени с относительной скоростью  $|\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|$ ;  $\sigma_k(|\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}|) \cdot |\vec{\mathcal{V}}' - \vec{\mathcal{V}}| \cdot N_{\vec{\mathcal{V}}} d\vec{\mathcal{V}}'$  — число молекул в объеме  $d\vec{\mathcal{V}}'$ , налетающих на рассматриваемую молекулу в единицу времени.

$$\Gamma_{\text{муш}}(\mathcal{V}) = \frac{\gamma_{1_{\text{муш}}}(\mathcal{V}) + \gamma_{2_{\text{муш}}}(\mathcal{V})}{2} \quad \text{— скорость затухания недиагонального}$$

элемента матрицы плотности или поляризации среды, так как поляризация пропорциональна вещественной части недиагонального элемента матрицы плотности.

В формировании резонанса участвуют молекулы с фиксированной лучевой скоростью. Можно ввести усредненную по этим молекулам скорость затухания поляризации среды:

$$\Gamma_{\text{муш}_{\text{эфф}}}(\mathcal{V}_z) = \int_0^{\infty} \Gamma_{\text{муш}}(\sqrt{\mathcal{V}_z^2 + \mathcal{V}_{\perp}^2}) \cdot \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right) \cdot e^{-\frac{m\mathcal{V}_{\perp}^2}{2k_B T}} \cdot 2\pi\mathcal{V}_{\perp} d\mathcal{V}_{\perp},$$

где  $\mathcal{V}_{\perp}$  — составляющая скорости молекулы в плоскости перпендикулярной лучу.

$$\Delta\omega(\mathcal{V}_z) = 2\left(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{муш}_{\text{эфф}}}(\mathcal{V}_z)\right) \quad \text{— ширина резонанса насыщения}$$

поглощения сформированного молекулами с лучевой скоростью  $\mathcal{V}_z = \frac{\Omega}{2k}$ , где  $\Omega$

— разность частот встречных волн,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число.

-----