

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, $R = \frac{p\epsilon_0}{\hbar}$ — частота Раби, Γ — 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 Γ — 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 Γ . 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 γ_2 , диагонального элемента матрицы плотности ρ_{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 ρ_{22} :

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

Напомним, что амплитуды вероятности a_k — это коэффициенты разложения

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

волновой функции Ψ по собственным функциям $\{\psi_k\}$ невозмущенного оператора Гамильтона $\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k$.

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 ρ_{21} , и

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

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:

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

системе отсчета молекулы относительно частоты поглощающего свет перехода,

$$\sigma_0 = \frac{\omega p^2}{\varepsilon_0 \hbar c n_0 \Gamma} \text{ — амплитуда сечения поглощения.}$$

$$\text{В системе СГС Гаусса } \sigma_0 = \frac{4\pi\omega p^2}{\hbar c n_0 \Gamma}.$$

Для атома из классических соображений можно дать оценку сверху для скорости затухания диполя. Эта скорость затухания зависит только от частоты излучения диполя.

В вакууме

$$I \equiv \langle |\vec{S}| \rangle_t = \langle \left[\vec{E}, \vec{H} \right] \rangle_t = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \langle E^2 \rangle_t = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t \sin^2(\theta)}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 r^2 c^4} = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t \sin^2(\theta)}{16\pi^2 \varepsilon_0 r^2 c^3}.$$

Средняя по времени мощность излучения диполя во все стороны

$$\langle P \rangle = 4\pi r^2 \langle |\vec{S}| \rangle_\Omega = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t \langle \sin^2(\theta) \rangle_\Omega}{4\pi \varepsilon_0 c^3}.$$

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

$$\langle P \rangle = \frac{\langle \ddot{p}^2 \rangle_t}{6\pi \varepsilon_0 c^3} = \frac{p_0^2 \omega^4}{12\pi \varepsilon_0 c^3}$$

В системе СГС Гаусса:

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

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

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

$$\langle P \rangle = \frac{2 \langle \ddot{p}^2 \rangle_t}{3c^3} = \frac{p_0^2 \omega^4}{3c^3}.$$

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

$$\text{Пусть } p(t) = p_0 e^{-\Gamma t} \cos(\omega t). \text{ Тогда } \langle P \rangle = \frac{p_0^2 \omega^4}{12\pi \varepsilon_0 c^3} e^{-2\Gamma t}.$$

Полная энергия диполя изменяется, как максимум кинетической энергии колебания электрона

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

где $p(t) = -e \cdot x(t)$ дипольный момент атома, $x(t)$ — смещение центра масс электронного облака атома, e — модуль заряда электрона.

Дифференцируем равенство для энергии W по времени и находим

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

С другой стороны, по закону сохранения энергии убыль энергии атома равна энергии излучения диполя

$$\frac{dW}{dt} = -\langle P \rangle = -\frac{p_0^2 \omega^4}{12\pi \epsilon_0 c^3} e^{-2\Gamma t}.$$

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

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{e^2 \omega^2}{12\pi m_e \epsilon_0 c^3}$$

скорость затухания диполя Γ зависит только от частоты излучения диполя ω .

Так при $\lambda = 1 \text{ мкм}$ получаем $\omega_0 = 1.88 \cdot 10^{15} \frac{1}{c}$, $\Gamma \approx 1.11 \cdot 10^7 \frac{1}{c}$ и

$\frac{2\Gamma}{\omega_0} = 1.18 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-8}$ — относительная ширина однородной спектральной

линии. Здесь Γ — константа в выражении $p \sim e^{-\Gamma t} = e^{-\frac{t}{\tau}}$.

В системе ГС Гаусса

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

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

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

В этих расчетах подразумевается, что электрон ведет себя, как точечная частица. Если учесть, что электрон может вести себя, как облако, то одна часть этого облака может двигаться в одну сторону, а другая — во встречном направлении. В этом случае кинетическая энергия электронного облака будет большая, а осциллирующий дипольный момент — небольшой. В результате скорость потери энергии окажется меньше, чем в оценке сделанной выше.

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 2Γ) должна оказаться функцией времени. Оказывается, с учетом вторичного квантования мощность спонтанного излучения максимальна именно в этот начальный момент времени, а скорость распада Γ 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. Интересно, что вынужденное светом излучение (в отличие от спонтанного излучения) действительно почти отсутствует, когда атомы (или молекулы) с единичной вероятностью находятся 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 γ_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 γ_k — частота распада уровня k для одной молекулы или, как говорят, скорость затухания уровня k .

Тогда γ_{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 $\gamma_{k_{\text{муш}}}$.

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

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

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

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

Как показывает теория

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

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

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, справедливо только при условии выполнения неравенства $P_k \ll 1$, так как выражение для P_{km} не учитывает возможность многократных переходов туда и обратно за одно столкновение. Если величины P_{km} велики, то для приведенного выше выражения 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 $V_{mk}(t)$. 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:

$$\vec{E}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ 3 \frac{(\vec{p}_1, \vec{r}_{12}) \vec{r}_{12}}{r_{12}^5} - \frac{\vec{p}_1}{r_{12}^3} \right\} \sim \frac{1}{r_{12}^3}, \quad \text{где } \vec{E}_{12} \text{ — напряженность}$$

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,

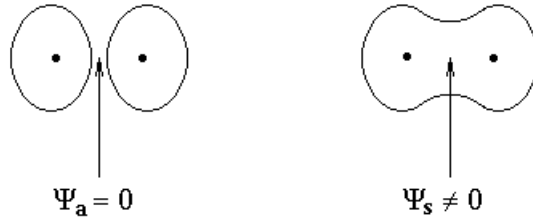
либо $\Psi_a(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, и волновая функция антисимметрична.

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 $\Psi_s \neq 0$).

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 по всем возможным вариантам 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

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

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 Δx . Электрон при этом может двигаться в объеме двух атомов.

Увеличение Δx согласно соотношению неопределенности Гейзенберга позволяет уменьшиться величине Δp_x . Как показывает опыт, частицы стремятся к равенству в неравенстве Гейзенберга. Поэтому Δp_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 Δp_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.

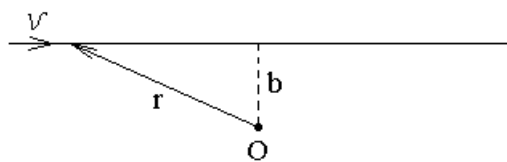
Обменные силы связывают атомы в твердом теле и в жидкости.

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 $\Delta\omega$:

$$V(r, \vec{r}_1) \rightarrow V(b, \mathcal{V}, t, \vec{r}_1) \rightarrow V_{km}(b, \mathcal{V}, t) \rightarrow G_{km}(b, \mathcal{V}, \omega) \rightarrow P_{km}(b, \mathcal{V}) \rightarrow \\ \rightarrow P_k(b, \mathcal{V}) \rightarrow \sigma_k(\mathcal{V}) \rightarrow \gamma_{k_{муи}}(\mathcal{V}) \rightarrow \Gamma_{муи}(\mathcal{V}) \rightarrow \Gamma_{муи_{эфф}}(\mathcal{V}_z) \rightarrow \Delta\omega(\mathcal{V}_z).$$

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

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 \mathcal{V} . 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 σ и частоты столкновений γ :

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

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 σ_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:

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

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 Ω

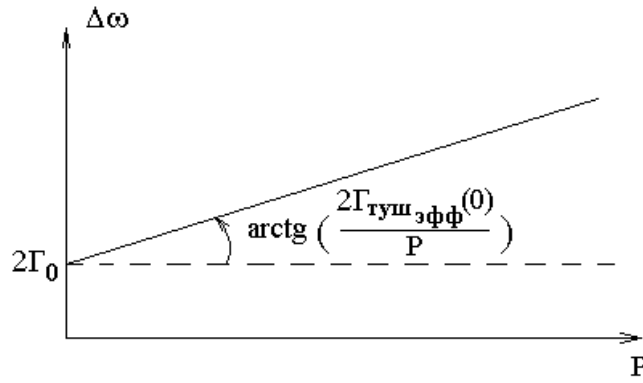
— разность частот встречных волн, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число.

Экспериментально исследуются две зависимости.

1). Зависимость ширины резонанса насыщения поглощения при одинаковых частотах встречных световых волн, как функция давления газа.

$$\Omega = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{V}_z = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta\omega = 2\left(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{муш}_{\text{эфф}}}(0)\right), \text{ где}$$

$$\Gamma_{\text{муш}_{\text{эфф}}}(0) \sim N \sim p = Nk_B T$$



Из эксперимента получают величину столкновительного уширения резонанса насыщения поглощения, равную тангенсу угла наклона графика.

2). Другая зависимость, которую исследуют — зависимость ширины резонанса насыщения поглощения $\Delta\omega(\nu_z) = 2\left(\Gamma_0 + \Gamma_{туш_эфф}(\nu_z)\right)$ от разности частот встречных световых волн Ω или от лучевой скорости молекул формирующих резонанс $\nu_z = \frac{\Omega}{2k}$.

Зависимость ширины резонанса от лучевой скорости молекул $\Delta\omega(\nu_z)$ определяется зависимостью потенциала взаимодействия молекул от расстояния между ними $V(r)$.

Если $V(r) \sim \frac{1}{r^n}$, то можно рассчитать зависимости $\Delta\omega(\nu_z)$ при различных величинах параметра n . Сравнение рассчитанной зависимости $\Delta\omega(\nu_z)$ с экспериментальной зависимостью позволяет определить величину параметра n и сделать вывод о преобладающем механизме взаимодействия молекул.

Как показывают расчеты зависимости потенциала взаимодействия вида $V(r) \sim \frac{1}{r^n}$ соответствует зависимость сечения тушащих столкновений от относительной скорости партнеров по столкновению вида $\sigma(\nu) \sim \frac{1}{\nu^\alpha}$, где параметры n и α связаны соотношением:

$$\alpha = \frac{2}{n-1}.$$

Так для диполь – дипольного взаимодействия молекул с потенциалом $V \sim \frac{1}{r^3}$ получаем, что сечение тушения имеет вид $\sigma \sim \frac{1}{\nu}$. Тогда произведение $\sigma(\nu) \cdot \nu = const$ не зависит от относительной скорости молекул ν , а скорость затухания уровня $\gamma_{k_{муш}}(\nu) = N \cdot \left\langle \sigma_k(|\vec{\nu}' - \vec{\nu}|) \cdot |\vec{\nu}' - \vec{\nu}| \right\rangle_{\vec{\nu}'}$, не зависит от скорости

молекулы, не зависит от температуры газа, не зависит от проекции скорости молекул на луч, так как $\sigma_k(|\vec{v}' - \vec{v}|) \cdot |\vec{v}' - \vec{v}| = const$. Соответственно, от скорости молекул не зависит скорость затухания поляризации $\Gamma(v) = const$, и ширина резонанса не зависит от лучевой скорости молекул $\Delta\omega(v_z) = const$.

Этот результат достаточно удивителен, так как, казалось бы, чем быстрее движутся молекулы, тем чаще они сталкиваются, и тем больше столкновительное уширение резонансов.

3). Уширение резонансов насыщения поглощения дефазирующими столкновениями молекул.

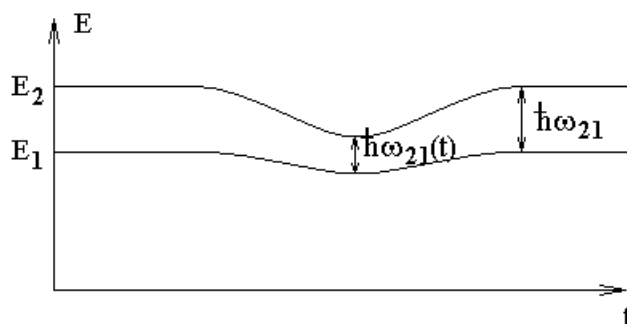
Молекула, взаимодействующая со световым полем, представляет собой осциллирующий на частоте поля диполь. Во время столкновения двух молекул фаза осциллирующего диполя может скачкообразно сдвинуться, что называют дефазировкой диполей.

Световое поле раскачивает электрические диполи молекул с оптической частотой. Все диполи совершают колебания синфазно. Сбой фазы диполя уменьшает поляризацию среды, так как уменьшает среднее значение дипольного момента молекул. Уменьшение среднего значения особенно ясно видно, если после сбоя фазы диполь совершает колебания в противофазе по отношению к остальным диполям, которые раскачены световым полем.

Дефазировка диполей разрушает поляризацию среды, но не изменяет заселенности уровней энергии. Следовательно, дефазирующие столкновения дают вклад в скорость затухания поляризации Γ , но не дают вклад в скорость затухания уровней γ_1 и γ_2 . В результате дефазирующие столкновения молекул нарушают соотношение $\Gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$.

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

Механизм дефазировки при столкновении молекул становится ясным из анализа зависимости изменения двух связанных переходом уровней энергии молекулы во время столкновения.



Верхний уровень энергии E_2 во время столкновения обычно сдвигается сильнее, чем нижний уровень E_1 . В результате на время столкновения изменяется частота оптического перехода ω_{21} .

Энергии уровней E_1 и E_2 зависят от расстояния между молекулами r . Тогда и частота перехода зависит от расстояния между молекулами в процессе столкновения:

$$\omega_{21}(r) = \frac{E_2(r) - E_1(r)}{\hbar}, \text{ где } r = \sqrt{b^2 + (vt)^2}.$$

Сбой фазы во время столкновения — равен опережению фазы в результате столкновения для реального диполя относительно фазы диполя, частота которого неизменна.

Фаза — это частота, умноженная на время. Тогда разность фаз — это интеграл по времени от разности частот:

$$\eta(b, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega_{21}(r(b, v, t)) - \omega_{21}) dt.$$

Через сбой фазы η при столкновении выражают сечение дефазированных столкновений σ :

$$\sigma(v) = \int_0^{\infty} (1 - \cos(\eta(b, v))) \cdot 2\pi b \cdot db.$$

Обсудим, почему зависимость сечения σ от сбоя фазы η именно такая.

Если сбой фазы равен η , то вклад диполя в поляризацию остальных диполей умножается на $\cos(\eta)$, а изменение вклада — на $1 - \cos(\eta)$.

Это так называемое сечение уширения.

Кроме уширения спектральной линии дефазированные столкновения приводят еще и к сдвигу линии. В качестве сечения сдвига $\sigma_{сдв}$ принимают следующее выражение:

$$\sigma_{сдв}(v) = \int_0^{\infty} \sin(\eta(b, v)) \cdot 2\pi b \cdot db.$$

Сдвиг может быть положительным и отрицательным, следовательно, подынтегральная функция должна быть нечетной функцией сбоя фазы η . Кроме того, сбой фазы на 2π ничего не изменяет и не должен давать вклад в сечение сдвига, так же как и в сечение уширения. Следовательно, подынтегральный множитель должен быть периодической функцией сбоя фазы η с периодом 2π . Простейшей такой функцией является синус.

С сечением уширения σ связана частота дефазированных столкновений $\Gamma_{деф}$:

$$\Gamma_{деф}(v) = N \langle \sigma(|\vec{v}' - \vec{v}|) \cdot |\vec{v}' - \vec{v}| \rangle_{\vec{v}'} = \int \sigma(|\vec{v}' - \vec{v}|) \cdot |\vec{v}' - \vec{v}| \cdot N_{\vec{v}'} \cdot d\vec{v}'.$$

Здесь $\sigma(|\vec{v}' - \vec{v}|) \cdot |\vec{v}' - \vec{v}|$ — объем, который налетает на молекулу в единицу времени; $N_{\vec{v}'} \cdot d\vec{v}'$ концентрация налетающих молекул со скоростями в объеме $d\vec{v}'$ в пространстве скоростей налетающих молекул;

$\sigma(|\vec{v}' - \vec{v}|) \cdot |\vec{v}' - \vec{v}| \cdot N_{\vec{v}'} \cdot d\vec{v}'$ — частота столкновений рассматриваемой нами молекулы с молекулами в объеме $d\vec{v}'$ пространства скоростей.

В формировании резонанса насыщения поглощения участвуют молекулы с одинаковым значением лучевой скорости v_z , поэтому частоту дефазировочных столкновений $\Gamma_{\text{деф}}(v)$ рассматриваемой молекулы надо усреднить по молекулам с разными модулями скорости v и фиксированной проекцией скорости v_z на луч:

$$\Gamma_{\text{деф}_{\text{эфф}}}(v_z) = \int_0^{+\infty} \Gamma_{\text{деф}}\left(\sqrt{v_z^2 + v_{\perp}^2}\right) \cdot \frac{m}{2\pi k_B T} \cdot e^{-\frac{mv_{\perp}^2}{2k_B T}} \cdot 2\pi v_{\perp} dv_{\perp}.$$

Эффективная скорость затухания недиагонального элемента матрицы плотности для молекул с фиксированным значением лучевой скорости складывается из скорости спонтанных переходов скорости тушения и скорости дефазировки:

$$\Gamma_{\text{эфф}}(v_z) = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{туш}_{\text{эфф}}}(v_z) + \Gamma_{\text{деф}_{\text{эфф}}}(v_z).$$

Ширина резонанса насыщения поглощения вдвое больше этой скорости затухания:

$$\Delta\omega = 2\Gamma_{\text{эфф}}(v_z).$$

4). Уширение резонансов насыщения поглощения деориентирующими столкновениями молекул.

Деориентация — поворот линии колебаний диполя молекулы при столкновении молекул.

Учет изменения ориентации молекулы при столкновении достаточно сложен, и мы не будем его подробно рассматривать. Ограничимся тем, что такие столкновения можно учесть в виде слагаемого в скорости затухания поляризации среды аналогичного слагаемым тушения и дефазировки:

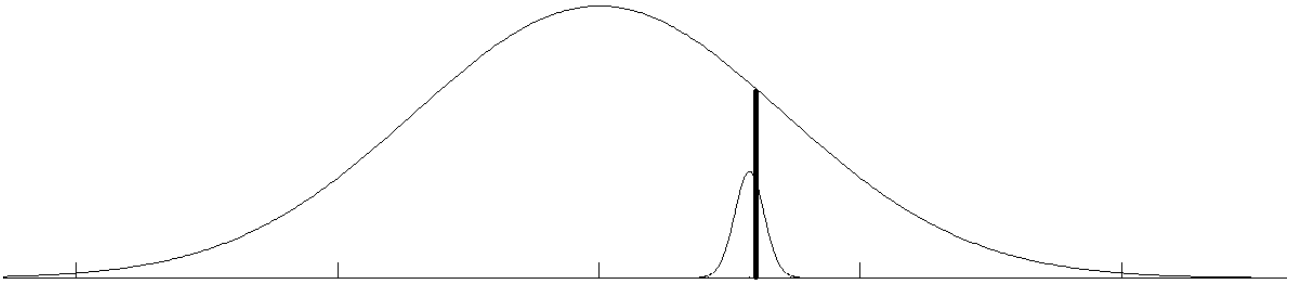
$$\Gamma_{\text{эфф}}(v_z) = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{туш}_{\text{эфф}}}(v_z) + \Gamma_{\text{деф}_{\text{эфф}}}(v_z) + \Gamma_{\text{деориент}_{\text{эфф}}}(v_z).$$

Ширина резонанса насыщения поглощения вдвое больше этой скорости:

$$\Delta\omega = 2\Gamma_{\text{эфф}}(v_z).$$

5). Влияние столкновений с изменением скорости молекул на ширину и форму резонансов насыщения поглощения.

Рассмотрим молекулы, которые до столкновения с изменением скорости имели определенное значение проекции скорости на луч. На рисунке ниже изображено распределение Максвелла по проекции скорости молекул на луч. Здесь же отмечен набор молекул с определенной проекцией скорости до столкновения и их скорости после столкновения.



После столкновения распределение по проекции скорости получит некоторую ширину и будет сдвинуто в сторону уменьшения модуля проекции. Для практических расчетов используется модель ядра столкновений Кельсона — Сторера

$$A(V_z, V'_z) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi}\Delta U} \cdot e^{-\frac{(V'_z - \alpha V_z)^2}{(\Delta U)^2}}.$$

Здесь V_z — проекция скорости на луч до столкновения, V'_z — проекция скорости после столкновения, ΔU — ширина распределения по проекции скорости после столкновения, α — параметр сдвига распределения по проекции скорости после столкновения.

Рассмотрение столкновений с изменением скорости удобнее проводить в лабораторной системе отсчета, а не в системе отсчета молекулы. В этом случае удобно считать, что элементы матрицы плотности имеют дополнительный множитель $N_{\vec{v}}$ — распределение концентрации молекул по вектору скорости. Величина $N_{\vec{v}} \cdot d\vec{V}$ равна концентрации молекул, вектор скорости которых заканчивается в объеме $d\vec{V}$ пространства скоростей. В таком случае $\rho_{11\vec{v}}$ — распределение заселенности первого уровня по вектору скорости. Аналогичный смысл имеют $\rho_{22\vec{v}}$ и $\rho_{21\vec{v}}$.

Каждое уравнение для матрицы плотности нужно дополнить двумя слагаемыми. Это два интегральных слагаемых в приведенной ниже системе. Кроме того, элементы матрицы плотности, являясь распределениями по вектору скорости \vec{V} , будут зависеть от вектора скорости.

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\rho}_{11\vec{v}} + \gamma_1 \rho_{11\vec{v}} = \gamma_1 \rho_{11\vec{v}}^0 - i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12\vec{v}} - \rho_{21\vec{v}}) + \\ \quad + \int A_{11}(\vec{v}', \vec{v}) \rho_{11\vec{v}} d\vec{v}' - \rho_{11\vec{v}} \int A_{11}(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}' \\ \dot{\rho}_{22\vec{v}} + \gamma_2 \rho_{22\vec{v}} = \gamma_2 \rho_{22\vec{v}}^0 + i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12\vec{v}} - \rho_{21\vec{v}}) + \\ \quad + \int A_{22}(\vec{v}', \vec{v}) \rho_{22\vec{v}} d\vec{v}' - \rho_{22\vec{v}} \int A_{22}(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}' \\ \dot{\rho}_{21\vec{v}} + i\omega_{21} \rho_{21\vec{v}} + \Gamma \rho_{21\vec{v}} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11\vec{v}} - \rho_{22\vec{v}}) + \\ \quad + \int A_{21}(\vec{v}', \vec{v}) \rho_{21\vec{v}} d\vec{v}' - \rho_{21\vec{v}} \int A_{21}(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}' \end{array} \right.$$

где $\dot{\rho}_{ik} = \frac{\partial \rho_{ik}}{\partial t} + V_z \frac{\partial \rho_{ik}}{\partial z}$.

Проанализируем новые слагаемые системы на примере первого уравнения:

$$\dot{\rho}_{11\vec{v}} + \gamma_1 \rho_{11\vec{v}} = \gamma_1 \rho_{11\vec{v}}^0 - i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12\vec{v}} - \rho_{21\vec{v}}) + \\ + \int A_{11}(\vec{v}', \vec{v}) \rho_{11\vec{v}} d\vec{v}' - \rho_{11\vec{v}} \int A_{11}(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}'$$

Подынтегральное выражение во втором интеграле $A_{11}(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}'$ — это вероятность ухода молекулы в единицу времени в объем $d\vec{v}'$ в пространстве скоростей, если молекула находится на 1-м уровне энергии и имела скорость \vec{v} .

Первый интегральный член $\int A_{11}(\vec{v}', \vec{v}) \rho_{11\vec{v}} d\vec{v}'$ представляет собой частоту прихода в единичный объем в пространстве скоростей и в единичном объеме в обычном пространстве на уровне 1 за счет столкновений с изменением скорости молекул.

Величина $A_{km}(\vec{v}', \vec{v})$ называется ядром интеграла столкновений.

В расчетах поведения элементов матрицы плотности используют так называемые модельные ядра интеграла столкновений. Чаще всего используется модельное ядро Кельсона — Сторера. Нас интересуют зависимости рассматриваемых величин только от лучевой скорости. В таком случае ядро Кельсона — Сторера имеет следующий вид:

$$A(V_z, V_z') = \frac{A_0}{\sqrt{\pi} \Delta U} \cdot e^{-\frac{(V_z' - \alpha V_z)^2}{(\Delta U)^2}}$$

Это ядро описывает столкновения с изменением лучевой скорости $V_z \rightarrow V_z'$. Здесь A_0 — частота столкновений с изменением скорости для одной

молекулы, $\begin{cases} \alpha < 1 \\ 1 - \alpha \ll 1 \end{cases}$, $\Delta U = \sqrt{1 - \alpha^2} U$, где $U = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ — наиболее вероятная скорость молекул, $A_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} A(V_z, V_z') dV_z'$.

Другой смысл ядра интеграла столкновений состоит в следующем. Пусть распределение рассматриваемых молекул по лучевой скорости представляет собой дельта функцию Дирака: $\delta(V_z - V_{0z})$. Тогда после одного столкновения

молекул распределение примет следующий вид: $\frac{A(V_{0z}, V_z)}{A_0}$.

При этом для ядра Кельсона — Сторера ΔU — ширина распределения после одного столкновения молекул, $(1 - \alpha)U$ — характерный сдвиг центра тяжести распределения после одного столкновения.

Расчет на основе дифференциальных уравнений для матрицы плотности с учетом интегралов столкновений приводит к результатам, которые мы рассмотрим качественно.

При низком давлении газа каждое столкновение достаточно сильно изменяет лучевую скорость, чтобы молекула вышла из набора молекул формирующих резонанс. В этом случае упругое рассеяние с изменением скорости эквивалентно тушащим столкновениям. Соответственно ширина резонанса насыщения поглощения при низком давлении газа определяется следующей формулой:

$$\Delta\omega = 2(\Gamma_0 + \nu + \tilde{\nu}),$$

где Γ_0 — частота спонтанных переходов для одной молекулы; ν — частота тушения, дефазировки и деориентации; $\tilde{\nu}$ — частота упругих столкновений с изменением скорости.

При относительно высоком давлении газа учет столкновений с изменением скорости более сложен. В этом случае столкновение молекул несколько изменяет лучевую скорость молекул, но изменяет ее не настолько, чтобы молекула вышла из набора формирующего резонанс.

Введем обозначение:

$$n \equiv \frac{\tilde{\nu}}{\Gamma_0 + \nu} \text{ — число столкновений с изменением скорости за время } \frac{1}{\Gamma_0 + \nu}$$

затухания поляризации по другим причинам.

С этим числом n связана величина уширения резонансов насыщения поглощения.

Пусть ΔU — полуширина по лучевой скорости для столкновительного ядра или среднеквадратичное изменение лучевой скорости за одно столкновение с изменением скорости.

Тогда $\sqrt{n} \cdot \Delta U$ — среднеквадратичное изменение лучевой скорости за n столкновений молекул. Квадратный корень связан с тем, что если человек

равновероятно делает шаг влево или вправо, то среднеквадратичный уход от начального положения за n шагов равен \sqrt{n} . Величина $2\sqrt{n} \cdot \Delta U$ равна уширению провала Беннетта в распределении разности заселенностей уровней по лучевой скорости.

Тогда $\Delta\omega = 2k \cdot \sqrt{n} \cdot \Delta U$ — уширение провала Беннетта в шкале частот.

С учетом этого уширения новый провал Беннетта — это результат свертки старого провала Беннетта или Лоренца с шириной $2(\Gamma_0 + \nu)$ и колоколообразной функции с шириной $2k \cdot \sqrt{n} \cdot \Delta U$.

Напомним, что по определению, сверткой функций f и φ является следующая величина:

$$(f \circ \varphi)(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y+x) \cdot \varphi(x) \cdot dx.$$

Ширина свертки двух колоколообразных функций f и φ зависит от скорости спадания их крыльев.

Если хотя бы у одной из двух функций крылья спадают быстрее, чем $\frac{1}{x^2}$, то ширина свертки $\Delta(f \circ \varphi)$ приблизительно равна корню квадратному из суммы квадратов ширин Δf и $\Delta\varphi$ двух сворачиваемых функций:

$$\Delta(f \circ \varphi) = \sqrt{(\Delta f)^2 + (\Delta\varphi)^2}.$$

Если крылья обеих функций f и φ спадают, как $\frac{1}{x^2}$ или медленнее, то:

$$\Delta(f \circ \varphi) = \Delta f + \Delta\varphi.$$

Крылья самой свертки ведут себя, как крылья более медленно спадающей функции из двух сворачиваемых функций.

В результате формула для ширины резонанса насыщения поглощения отличается в двух случаях.

Первый случай — когда крылья ядра интеграла столкновений спадают быстро, быстрее чем $\frac{1}{|V_z - V'_z|^2}$. Тогда ширина резонанса при одновременном

изменении частот встречных волн находится по следующей формуле:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left\{ 2(\Gamma_0 + \nu) + \sqrt{(2(\Gamma_0 + \nu))^2 + (2k\sqrt{n}\Delta U)^2} \right\}.$$

Здесь ширина нового провала Беннетта с учетом столкновений с изменением скорости молекул равна $\sqrt{(2(\Gamma_0 + \nu))^2 + (2k\sqrt{n}\Delta U)^2}$, где $2(\Gamma_0 + \nu)$ — ширина старого провала Беннетта без учета столкновений с изменением скорости $2k\sqrt{n}\Delta U$ — уширение провала Беннетта столкновениями с изменением скорости. Быстроспадающие крылья ядра интеграла столкновений

определяют то, что ширина нового провала Беннетта складывается, как корень квадратный из суммы квадратов. Крылья нового провала Беннетта спадают медленно, как и крылья старого провала Беннетта. Поэтому ширина свертки Лоренца сечения поглощения с шириной $2(\Gamma_0 + \nu)$ и нового провала Беннетта с шириной $\sqrt{(2(\Gamma_0 + \nu))^2 + (2k\sqrt{n}\Delta U)^2}$ равна сумме их ширин. Коэффициент $\frac{1}{2}$ связан с тем, что при одинаковых частотах встречных волн сворачиваемые контуры двигаются навстречу друг другу по оси лучевой скорости при изменении частоты генерации лазера.

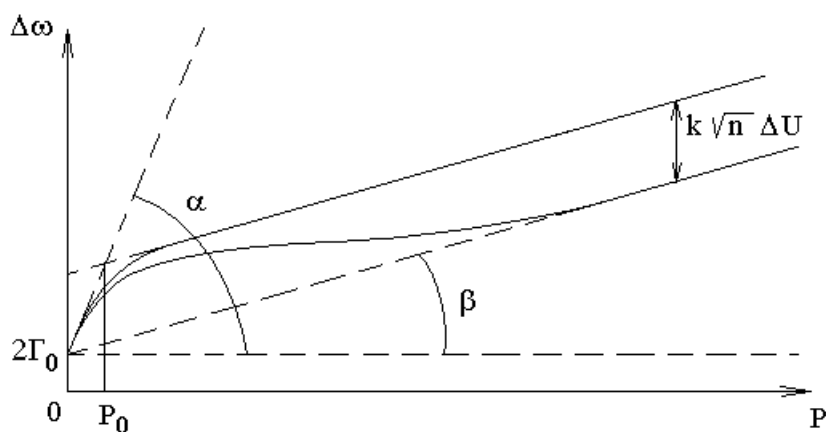
Второй случай — крылья ядра интеграла столкновений спадают медленно, как $\frac{1}{|V_z - V'_z|^2}$ или еще медленнее. Тогда ширина резонанса насыщения поглощения находится по формуле:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \{ 2(\Gamma_0 + \nu) + 2(\Gamma_0 + \nu) + 2k\sqrt{n}\Delta U \}.$$

Здесь ширина нового провала Беннетта с учетом столкновений с изменением скорости молекул равна сумме двух правых слагаемых: $2(\Gamma_0 + \nu) + 2k\sqrt{n}\Delta U$. Ширина свертки равна сумме ширин, так как оба сворачиваемых контура имеют медленно спадающие крылья. Затем новый провал Беннетта сворачивается с сечением поглощения, ширина которого — это первое слагаемое вида $2(\Gamma_0 + \nu)$, и ширина снова равна сумме ширин.

Упругие столкновения с малым изменением скорости молекул проявляются в нелинейной зависимости ширины резонанса насыщения поглощения $\Delta\omega$ от давления газа P в кювете. И наоборот, нелинейная зависимость ширины резонанса указывает на наличие упругого углового рассеяния молекул друг на друге.

Возможный ход зависимости ширины резонанса от давления газа с учетом влияния столкновений с изменением скорости представлен на следующем рисунке:



Здесь верхняя кривая соответствует медленно спадающим крыльям ядра интеграла столкновений, а нижняя кривая соответствует быстро спадающим крыльям.

При низких давлениях любое столкновение с изменением скорости выводит молекулу из резонанса, поэтому обе кривые быстро возрастают с ростом давления, что соответствует зависимости $\Delta\omega = 2(\Gamma_0 + \nu + \tilde{\nu})$.

Соответственно тангенс угла наклона зависимости равен $tg(\alpha) = \frac{2(\nu + \tilde{\nu})}{P}$.

При больших давлениях уширение столкновениями с изменением скорости перестает возрастать с ростом давления. Соответственно, тангенс угла наклона зависимости в этом диапазоне давлений равен $tg(\beta) = \frac{2\nu}{P}$.

Переход от одной линейной зависимости к другой происходит поразному в зависимости от скорости спадания крыльев ядра интеграла столкновений.

Если крылья ядра интеграла столкновений спадают медленно, то при больших давлениях $\Delta\omega = \frac{1}{2}\{2(\Gamma_0 + \nu) + 2(\Gamma_0 + \nu) + 2k\sqrt{n}\Delta U\}$ и столкновения с изменением скорости дают постоянную независящую от давления добавку $2k \cdot \sqrt{n} \cdot \Delta U$, что соответствует верхней зависимости на рисунке.

Если крылья ядра интеграла столкновений спадают быстро, то $\Delta\omega = \frac{1}{2}\left\{2(\Gamma_0 + \nu) + \sqrt{(2(\Gamma_0 + \nu))^2 + (2k\sqrt{n}\Delta U)^2}\right\}$ и при высоком давлении вклад столкновений с изменением скорости пропадает, так как $\sqrt{(2(\Gamma_0 + \nu))^2 + (2k\sqrt{n}\Delta U)^2} \approx 2(\Gamma_0 + \nu)$. Корень квадратный из суммы квадратов примерно равен большему из двух слагаемых без квадрата.

Из экспериментального графика, кроме скорости спадания крыльев ядра интеграла столкновений, можно найти величины $2\Gamma_0$, $tg(\alpha)$, $tg(\beta)$, P_0 , $k\sqrt{n}\Delta U$, как это сделано на рисунке приведенном выше.

Из следующих трех уравнений, используя измеренные по графику величины $2\Gamma_0$, $tg(\alpha)$, $tg(\beta)$, P_0 , $k\sqrt{n}\Delta U$, можно найти такие параметры, как:

$$\frac{\nu}{P}, \frac{\tilde{\nu}}{P}, \Delta U.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg}(\alpha) = \frac{2(\nu + \tilde{\nu})}{P} \\ \operatorname{tg}(\beta) = \frac{2\nu}{P} \\ 2\Gamma_0 + P_0 \cdot \operatorname{tg}(\alpha) = 2\Gamma_0 + k \cdot \sqrt{n} \cdot \Delta U + P_0 \cdot \operatorname{tg}(\beta) \\ n = \frac{\tilde{\nu}}{\Gamma_0 + \nu} \end{array} \right.$$

В области давлений, где зависимость ширины резонанса от давления нелинейная, форма резонанса заметно отличается от лоренцевской кривой.