

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ РЕЗОНАНСНЫМ СВЕТОВЫМ ПОЛЕМ

Ф.Х.Гельмуханов

Показано, что в поле резонансного излучения происходит резкое увеличение статической поляризуемости газа. Индуцированная светом пространственная ориентация молекул антисимметрично зависит от отстройки частоты излучения от оптического перехода.

В постоянном электрическом поле $\vec{\mathcal{E}}$ происходит пространственная ориентация полярных молекул. Если бы в газе выстроились все диполи поляризации была бы очень большой, но этого не происходит. При обычных температурах и напряженностях поля столкновения молекул не позволяют им как следует выстроиться. Но некоторая ориентация все же происходит, а следовательно и небольшая поляризация газа

$$\vec{\mathcal{P}}_0 = \vec{\mathcal{E}} d \rho L \left(\frac{\mathcal{E} d}{k_B T} \right), \quad (1)$$

где $L(x) = \text{cth}x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3}$ – функция Ланжевена; $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E}/\mathcal{E}$; d – дипольный момент молекулы.

Оказывается, что в поле резонансной световой волны $E \exp(i\omega t - i\mathbf{k}\mathbf{r})$ статическая поляризуемость газа $\vec{\mathcal{P}}$ возрастает. Наиболее простую физическую картину эффекта допускает случай больших значений угловых моментов $J \gg 1$, когда можно ограничиться классическим описанием ориентационных степеней свободы частиц¹. Чтобы отвлечься от поступательных степеней свободы частиц ограничимся пределом однородного уширения линии поглощения $\Gamma \gg k\bar{v}$, где \bar{v} – среднетепловая скорость. В постоянном электрическом поле $\vec{\mathcal{E}}$ к энергии уровня молекулы E_α следует добавить потенциальную энергию $-\vec{\mathcal{E}}\mathbf{d}_\alpha$

$$E_\alpha \rightarrow E_\alpha - d_\alpha \vec{\mathcal{E}} \mathbf{n}. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{n} – единичный вектор вдоль оси молекулы, которой параллелен ее дипольный момент \mathbf{d}_α в состоянии α . Из (2) замечаем, что условием резонанса излучения с молекулой является

$$\omega = \omega_0 - \vec{\Delta} \mathbf{n}, \quad \vec{\Delta} = \frac{\vec{\mathcal{E}}(d_m - d_n)}{\hbar}, \quad \omega_0 = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (3)$$

Это условие означает, что при $|\Omega/\Delta| \leq 1$ с излучением наиболее эффективно взаимодействуют лишь молекулы, оси которых ориентированы под углом

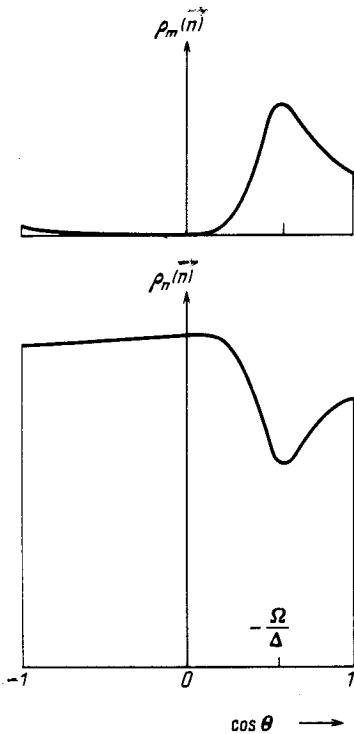
$$\theta_0 = \arccos \left(-\frac{\Omega}{\Delta} \right) \quad (4)$$

к направлению $\vec{\mathcal{E}}$. Здесь $\Omega = \omega - \omega_0$ – отстройка от оптического резонанса. Преимущественное возбуждение молекул с ориентацией близкой к (4) означает "выжигание" излучени-

ем дырки в распределении по \mathbf{n} невозбужденных частиц $\rho_n(\mathbf{n})$. При этом распределение по \mathbf{n} возбужденных молекул имеет вид пика (рисунок). Отметим близкую аналогию с провалами и пиками Беннета в распределениях по скоростям. Очевидно в отсутствие столкновений полная функция распределения $\rho(\mathbf{n}) = \rho_m(\mathbf{n}) + \rho_n(\mathbf{n})$ остается равновесной и пространственная ориентация молекул возникает лишь благодаря механизму (1), так как при суммировании $\rho_m(\mathbf{n})$ и $\rho_n(\mathbf{n})$ пик и провал строго компенсируют друг друга. Но из-за различия дипольных моментов d_m и d_n эта компенсация отсутствует в поляризации газа

$$\vec{P} = \sum_{\alpha} d_{\alpha} \langle \mathbf{n} \rho_{\alpha}(\mathbf{n}) \rangle = (d_m - d_n) \langle \mathbf{n} \rho_m(\mathbf{n}) \rangle + d_n \langle \mathbf{n} \rho(\mathbf{n}) \rangle. \quad (5)$$

В этой формуле угловыми скобками обозначено интегрирование по \mathbf{n} . Без учета столкновений второй член в (5) мал и при $d_m = d_n$ совпадает с (1).



Распределение по ориентации возбужденных $\rho_m(\mathbf{n})$ и невозбужденных $\rho_n(\mathbf{n})$ частиц. $\cos \theta = \mathbf{n} \hat{\xi}$

В достаточно плотном газе имеет место столкновительная релаксация ориентации молекул. В общем случае столкновительная релаксация ориентации возбужденных и невозбужденных частиц происходит с различными скоростями ν_m и ν_n . Так же как и в случае явления светиндуцированного дрейфа (СИД) ² различие ν_m и ν_n приведет к асимметрии $\rho(\mathbf{n})$, что создает, во-первых, новый (отличный от (1)) механизм пространственной ориентации молекул $\langle \mathbf{n} \rho(\mathbf{n}) \rangle \neq 0$, а, во-вторых, дает дополнительный к $(d_m - d_n) \langle \mathbf{n} \rho_m(\mathbf{n}) \rangle$ вклад в поляризацию газа (5).

Приведем соответствующие расчеты. Примем простейшую модель сильных деориентирующих столкновений. В линейном по интенсивности излучения приближении функции распределения $\rho_n(\mathbf{n})$ и $\rho_m(\mathbf{n})$ подчиняются уравнениям

$$\begin{aligned} (\Gamma_m + \nu_m) \rho_m(\mathbf{n}) &= \nu_m \rho_m \chi_m(\mathbf{n}) + \frac{\Gamma_m}{2} \rho_k(\mathbf{n}) \chi_n(\mathbf{n}), \\ \nu_n \rho_n(\mathbf{n}) &= \Gamma_m \rho_m(\mathbf{n}) + \nu_n \rho_n \chi_n(\mathbf{n}) - \frac{\Gamma_m}{2} \rho_k(\mathbf{n}) \chi_n(\mathbf{n}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\rho_{\alpha} = \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{n}) \rangle$,

$$\kappa(\mathbf{n}) = \frac{4|G|^2 \Gamma(\hat{\mathbf{E}}\mathbf{n})^2}{\Gamma_m [\Gamma^2 + (\Omega + \hat{\Delta}\mathbf{n})^2]}, \quad \chi_\alpha(\mathbf{n}) = \frac{\hat{\mathbf{E}}d_\alpha \exp(\hat{\mathbf{E}}\mathbf{n}d_\alpha/k_B T)}{4\pi k_B T \text{sh}(\hat{\mathbf{E}}d_\alpha/k_B T)},$$

$\chi_\alpha(\mathbf{n})$ — равновесное распределение по \mathbf{n} ; Γ_m — константа тушения возбужденного состояния; $G = Ed_{mn}/2\hbar$ — частота Раби; d_{mn} — матричный элемент дипольного момента перехода $m - n$, который предполагается параллельным \mathbf{n} . Из решения уравнений (6) нетрудно получить следующие выражения для вектора ориентации $\langle \mathbf{n} \rangle$ и поляризации газа $\vec{\mathcal{P}}$

$$\langle \mathbf{n} \rangle \equiv \frac{1}{\rho} \langle \mathbf{n} \rho(\mathbf{n}) \rangle = \frac{\vec{\kappa}}{\hat{\mathbf{E}}} L\left(\frac{\hat{\mathbf{E}}d}{k_B T}\right) + \frac{\zeta p}{\Gamma_m + \nu_m} \vec{\varphi}(\Omega), \quad (7)$$

$$\vec{\mathcal{P}} = \vec{\mathcal{P}}_0 + \vec{\mathcal{P}}_1, \quad \vec{\mathcal{P}}_1 = \frac{p}{\Gamma_m + \nu_m} d_n \rho \left(\zeta - \left(\frac{d_m - d_n}{d_n} \right) \right) \vec{\varphi}(\Omega).$$

Здесь $\zeta = (\nu_m - \nu_n)/\nu_n$; $d \equiv d_n$; $p = \Gamma_m \rho_m / \rho = \frac{\Gamma_m}{2} \langle \kappa(\mathbf{n}) \chi_n(\mathbf{n}) \rangle$ имеет смысл вероятности поглощения в единицу времени. Антисимметрично зависящий от Ω вектор $\vec{\varphi}(\Omega)$ в общем случае не коллинеарен с $\hat{\mathbf{E}}$ и выглядит следующим образом

$$\vec{\varphi}(\Omega) \approx \frac{\Omega}{\Gamma} \frac{\vec{\kappa} [a(1 - 3\cos^2\psi) - b(1 - 5\cos^2\psi)] + \hat{\mathbf{E}}(a - b)\sin 2\psi}{(3\cos^2\psi - 1)\left(2 - \alpha \frac{\Gamma}{\Delta} - \beta \frac{\Omega}{\Delta}\right) + \alpha \frac{\Delta}{\Gamma} \left(\sin^2\psi + \frac{\Omega^2}{\Gamma^2} (3\cos^2\psi - 1)\right)},$$

$$a = \alpha - \frac{\Gamma}{2\Omega} \beta, \quad b = \frac{4\Gamma}{\Delta} + \left(\frac{\Omega^2 - 3\Gamma^2}{\Delta^2}\right)\alpha + \frac{(\Gamma^2 - 3\Omega^2)\Gamma}{2\Delta^2\Omega} \beta,$$

$$\cos\psi = \frac{\vec{\kappa} \hat{\mathbf{E}}}{\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{E}}}, \quad \alpha = \arctg\left(\frac{\Delta + \Omega}{\Gamma}\right) + \arctg\left(\frac{\Delta - \Omega}{\Gamma}\right), \quad \beta = \ln\left(\frac{\Gamma^2 + (\Delta + \Omega)^2}{\Gamma^2 + (\Delta - \Omega)^2}\right).$$

Формулы (7) приведены для случая $\frac{\hbar\Gamma}{k_B T} \left| \frac{d_m}{d_m - d_n} \right| \ll 1$. Первые члены в выражениях для $\langle \mathbf{n} \rangle$ и $\vec{\mathcal{P}}$ малы по сравнению со вторыми членами. Поэтому в них опущены величины $\sim (d_m - d_n)/d_n$.

Оценки выполним для амиака (переход $0 - 1$, колебание ν_2) [$d_m = 1,248$ Д, $d_n = 1,4715$ Д³, $\Gamma \sim 10^8$ с⁻¹, $\Gamma_m / (\Gamma_m + \nu_m) \sim 10^{-2}$, $\rho_m / \rho \sim 1$, $T \sim 300^\circ$ К, $\rho \sim 10^{17}$ см⁻³, $|\varphi(\Omega)| \sim 1$]. Величину постоянного электрического поля подбираем такую, чтобы $\Delta \sim \Gamma$. Это условие дает $\hat{\mathbf{E}} \sim \hbar\Gamma / |d_m - d_n| \sim 10^2$ В/см, $|\vec{\mathcal{P}}_1 / \vec{\mathcal{P}}_0| \sim 100$, $4\pi\vec{\mathcal{P}}_1 \sim 1$ В/см. Таким образом для амиака индуцированная излучением статическая поляризация газа $\vec{\mathcal{P}}_1$ на два порядка больше обычной поляризации газа $\vec{\mathcal{P}}_0$. В отличие от $\vec{\mathcal{P}}_0$ поляризация $\vec{\mathcal{P}}_1$ не коллинеарна с $\hat{\mathbf{E}}$ и антисимметрично зависит от Ω .

Заметим, что различие дипольных моментов ($d_m \neq d_n$) и частот столкновений ($\nu_m \neq \nu_n$) приводит к индуцированию излучением и высших моментов по \mathbf{n} функции распределения $\rho(\mathbf{n})$. Осуществляя замену $\hat{\mathbf{E}} \rightarrow \mathbf{H}$, $\mathbf{d} \rightarrow \vec{\mu}$, где \mathbf{H} — магнитное поле, $\vec{\mu}$ — магнитный момент частиц, замечаем, что все вышеизложенное справедливо и для магнитной поляризации газа.

Автор благодарен С.Г.Раутиану и А.М.Шалагину за ценные критические замечания.

Литература

1. Насыров К.А., Шалагин А.М. ЖЭТФ, 1981, 81, 1649.
2. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 773.
3. Shimoda K., Ueda Y., Iwahory J. Appl. Phys., 1980, 21, 181.