

01;02;07

©1994

ВОЗБУЖДЕНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ СТОЛКНОВЕНИЯХ. НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ В СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ

В. А. Коварский

Возбуждение молекулярных колебаний при медленных (адиабатических) столкновениях молекул с тяжелой классической частицей (атомом) хорошо описывается моделью Ландау–Теллера [1]. Менее изучены быстрые (неадиабатические столкновения) [2,3]. Пусть характерное расстояние, на котором происходит удар, есть α . Тогда время столкновения $\tau = \frac{\alpha}{V}$, где V — скорость частицы в системе координат, связанной с молекулой. Неадиабатическому столкновению отвечает условие $\tau^{-1} \gg \omega$, где ω — колебательная частота (в дальнейшем для простоты будем рассматривать двухатомную молекулу). Неадиабатическое столкновение возникает для быстрой частицы с $V \gtrsim \alpha\omega$. (Для $\omega \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 10^{-8} \text{ см}$ находим $V \gtrsim 10^6 \frac{\text{см}}{\text{с}}$). Воспользуемся одномерной моделью потенциала взаимодействия $W(x, t)$, использованной в [2,3].

$$W(x, t) = -F(t) \left(1 + \lambda \frac{x}{\alpha} \right). \quad (1)$$

Здесь

$$F(t) = \frac{\mu V^2}{2} \text{sch}^2 \frac{Vt}{2\alpha}, \quad \lambda = \frac{m_C}{m_B + m_C}, \quad (2)$$

x — отклонение колебательной координаты от положения равновесия, μ — приведенная масса осциллятора и налетающего атома A , m_B, m_C — массы атомов в двухатомной молекуле BC .

Временное уравнение Шредингера для осциллятора с учетом члена $W(x, t)$ может быть представлено в виде

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, t; x_1, t_1) W(x_1, t_1) \psi(x_1, t_1) dx_1 dt_1. \quad (3)$$

Здесь $G(x, t; x_1, t_1)$ — функция Грина для осциллятора. Воспользуемся условием неадиабатичности столкновения, т. е. приближение малых времен t_1 . Заменяем $\psi(x_1, t_1)$ в правой части уравнения (3) на $\psi(x_1, 0)$. Волновая функция $\psi(x_1, 0)$ есть собственная функция гамильтониана:

$$H = H_{\text{osc}} + W(x, 0). \quad (4)$$

В начальный момент осциллятор предполагается не возбужденным ($\hbar\omega \gg kT$), так что

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{\delta^2}}, \quad (5)$$

$$\xi = \frac{v^2 \lambda}{2d \omega^2}, \quad \delta^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}. \quad (6)$$

В приближении $W(x, t) \simeq -F(t)$; $G(x, t; x_1, t_1) \simeq G(x, t; x_1, 0)$ и с учетом формулы (5), находим

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \exp \left\{ -(x - \xi \cos \omega t)^2 / \sigma^2 \right\} e^{-i\omega t/2}. \quad (7)$$

Выражение $|\psi(x, t)|^2$ представляет собой волновой пакет, совершающий гармонические колебания. $\psi(x, t)$ описывает когерентные состояния осциллятора [4]:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x - \xi) e^{in\omega t}, \quad c_n^2 = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (8)$$

$$\bar{n} = \frac{\xi^2}{2\sigma^2} = \frac{1}{8} \frac{\mu V^4 \lambda^2}{\hbar d^2 \omega^3}, \quad (9)$$

где $\varphi_n(x)$ — собственные функции осциллятора. Возбуждение коротким ударом когерентного колебания может приводить к изменению картины электрон-колебательной структуры оптических спектров молекулы на временах τ_0 распыления когерентного состояния $\tau \gg \omega^{-1}$. В этом случае второй (считывающий) импульс с временным задержкой $\tau < \tau_0$ и частотой Ω обеспечивает квантовый переход из основного электрон-колебательного состояния $1, \dots, n \dots$ в возбужденное состояние $2, \dots, n' \dots$ с той же колебательной частотой (так называемая “основная модель” [5]). n, n' — колебательные уровни в когерентных состояниях нижнего и верхнего

осцилляторов. Амплитуда $A_{12}(\Omega)$ вероятности оптического перехода $1 \rightarrow 2$ имеет вид

$$A_{12}(\Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n C_{n+n^*} \langle n/n+n^* \rangle_2. \quad (10)$$

При записи (10) учтен закон сохранения энергии:

$$n' = n + n^*; \quad n^* = \left[\frac{J_2 - J_1 - \hbar\omega}{\hbar\omega} \right], \quad (11)$$

где J_1, J_2 — минимумы адиабатических потенциалов 1, 2; $[A]$ — целая часть числа A . Матричный элемент перехода:

$${}_1\langle n|n+n^* \rangle_2 = \left\{ \frac{n!}{(n+n^*)!} \left(\frac{a}{2}\right)^{n^*} e^{-a/2} \right\}^{1/2} L_n^{n^*} \left(\frac{a}{2}\right). \quad (12)$$

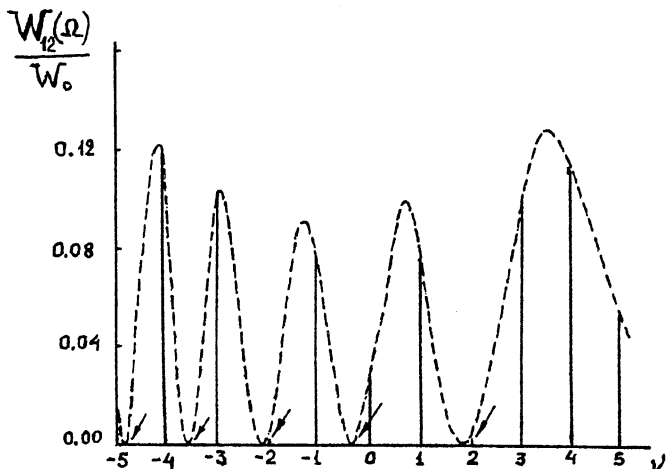
Здесь $L_n^{n^*} \left(\frac{a}{2}\right)$ — присоединенный полином Лаггера, a — безразмерная константа Стокса, пропорциональная квадрату смещения адиабатических потенциалов относительно друг друга. Воспользуемся для расчета формулой [6]:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{(n+n^*)!} L_n^{n^*}(x) = \frac{e^z}{(xz)^{n^*/2}} J_{n^*}(2\sqrt{xz}). \quad (13)$$

Здесь $J_n(x)$ — функции Бесселя действительного аргумента. Для вероятности оптического перехода $W_{12}(\Omega) = W_0 |A_{12}(\Omega)|^2$ (W_0 — константа медленно изменяющаяся с изменением частоты Ω) находим

$$W_{12}(\Omega) = W_0 J_{n^*(\Omega)}^2 \left(\sqrt{2a\bar{n}} \right) e^{-a/2}. \quad (14)$$

Полученное выражение обобщает результат [7] для коэффициента поглощения пробного излучения частоты Ω атомом водорода, взаимодействующим с когерентным излучением частоты ω . На рисунке приведена типичная огибающая полосы поглощения (14). Обращение вероятности $W_{12}(\Omega)$ в нуль (“окна прозрачности”) при определенных значениях Ω отражает эффект переизлучения виртуальных фононов и связано с интерференцией когерентных парциальных амплитуд в формуле (10). Ширина полос определяется величиной $\bar{n} \sim V^2$ (см. формулу (6)) и растет с ростом скорости. Характерной особенностью полосы (14) является



Зависимость вероятности перехода $W_{12}(\Omega)/W_0$ (14) для целых $n^*(\Omega)$ отмечена вертикальными линиями. Огибающая полосы отмечена пунктирной линией и соответствует замене δ — функция на лоренциан с полушириной $\gamma \ll \omega$. Стрелками указаны “окна прозрачности”.

возгорание красного крыла полосы поглощения при температурах $k_0T \ll \hbar\omega$, т. е. при условии $\hbar\Omega < J_2 - J_1$. (При этих условиях красное крыло обычной электрон-колебательной полосы поглощения “вымерзает” [5]). Именно этот может быть использован в эксперименте для обнаружения оптического поглощения Ω -излучения в “ждущем” режиме. (Постоянная подсветка излучением $\hbar\Omega < J_2 J_1$ молекулярного газа и ее поглощение в моменты облучения атомарным пучком быстрых частиц). Заметим, что при оптических переходах из электронного состояния 1 в 2 в случае неравных колебательных частот $\omega_1 \neq \omega_2$ в молекулярных спектрах поглощения также появляются новые линии в области $\hbar\Omega < J_2 - J_1$, интенсивности которых $\sim C_n^2$, а частоты

$$\hbar\Omega = J_2 J_1 - n\hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \left[\frac{J_2 - J_1}{\hbar\omega} - 1 \right]. \quad (15)$$

Автор благодарит участников семинара лаборатории физической кинетики ИПФ АН Молдовы за полезные замечания.

Список литературы

- [1] *Landau L., Teller E.* // Phys. Z. Sow. Bd. 10. S. 34–42.
- [2] *Ступоченко К.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М., 1965. 482 с.
- [3] *Гордиев Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980. 510 с.
- [4] *Гольдман Н.Н., Криеченков В.Д.* Сб. задач по квантовой механике. М., 1957. 111 с.
- [5] *Белоусов А.В., Коварский В.А., Синявский Э.П.* Оптические свойства молекулярных систем в поле низкочастотного лазерного излучения. Кишинев, 1989. 126 с.
- [6] *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1962. 1097 с.
- [7] *Коварский В.А.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. С. 1217–1227.

Поступило в Редакцию
22 июня 1994 г.
