

МЕЖИНСТИТУТСКИЙ СЕМИНАР
«ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ОПТИКИ
И СПЕКТРОСКОПИИ»

УДК 539.184 : 535.21

Р. З. ВИТЛИНА, А. В. ЧАПЛИК

(Новосибирск)

СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ
В МОЩНЫХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ

Столкновения атомов и молекул существенно влияют на оптические характеристики газовых сред. Они определяют сдвиг и уширение спектральных линий, кинетику нестационарных оптических процессов, вероятности безызлучательных переходов, интенсивности запрещенных линий и т. д. Поэтому долгое время традиционная связь физики столкновений и оптики заключалась в том, что рассчитывались и измерялись сечения различных процессов соударений, которые затем использовались для определения оптических параметров газовых сред. В последние годы, однако, возникла «обратная связь» двух названных областей физики. Создание мощных перестраиваемых лазеров дает принципиальную возможность активно влиять на характеристики столкновений оптическими методами. Сечение процесса соударения становится управляемой функцией частоты ω и напряженности \mathcal{E} оптического поля.

Имеется и второй аспект этой проблемы. Сечения столкновений, зависящие от \mathcal{E} и ω , по-прежнему определяют релаксационные характеристики оптических процессов. Поэтому возникает новый механизм оптической нелинейности, не связанный с выравниванием населенностей квантовых уровней системы, т. е. с эффектами насыщения. Нелинейность типа эффектов насыщения возникает благодаря тому, что резонансное поле сильно связывает некоторые квантовые состояния. При этом, однако, константы релаксации, входящие в систему уравнений для амплитуд, являются параметрами задачи и от поля не зависят. В рассматриваемой нами ситуации, напротив, константы релаксации зависят от поля через сечения упругих или неупругих столкновений, и поэтому нелинейные оптические эффекты могут иметь место, даже если все амплитуды перехода остаются малыми по сравнению с единицей.

Цель предлагаемого обзора — изложение основных теоретических результатов и обсуждение имеющихся экспериментов по влиянию сильных оптических полей на атомные и молекулярные столкновения.

Некоторые сведения из теории неупругих столкновений. Во многих задачах о столкновениях тяжелых частиц (атомы, ионы, молекулы) можно пользоваться полуклассическим подходом, впервые предложенным Зинером [1]: относительное движение партнеров по столкновению считается классическим и характеризуется траекторией $R(t)$, а их внутренние степени свободы описываются согласно квантовой механике. Таким образом, задача о неупругом столкновении сводится к задаче о квантовых переходах под действием нестационарного возмущения. Существенно, что в подавляющем большинстве практически интересных

случаев это возмущение является адиабатическим, т. е. медленным по сравнению с движением электронов в сталкивающихся атомах. Справедливость этого утверждения вытекает из очевидного неравенства $v \ll v_e$, где v — относительная скорость сталкивающихся частиц, v_e — величина порядка орбитальной скорости электрона ($v_e \sim 10^8$ см/с). Характерное время действия возмущения — время столкновения — оценивается величиной $T \sim \rho/v$ (ρ — прицельный параметр). Поскольку существенный вклад в сечение неупругого процесса обычно дают ρ порядка или больше размера атома $a_0 \sim v_e/\omega_e$, где ω_e — электронная частота, то из приведенного неравенства $v \ll v_e$ вытекает соотношение $\omega_e T \gg 1$, т. е. условие адиабатичности возмущения. Из квантовой механики известно [2], что под влиянием адиабатического возмущения в системе меняются лишь фазы волновых функций, а квантовых переходов между различными состояниями не происходит (речь идет о невырожденных состояниях). Иными словами, быстрая подсистема (электроны) «успевает следить» за медленной (сталкивающиеся атомы) и соответственно перестраивает свои волновые функции и энергетические термы. Более детальный анализ показывает, что квантовые переходы все же имеют место, но характеризуются чрезвычайно малыми вероятностями порядка $\exp(-\omega_e T)$.

В применении к атомным столкновениям ситуация выглядит следующим образом. Вследствие медленности возмущения имеет смысл ввести понятие о мгновенных термах и мгновенных волновых функциях квазимолекулы, которую образуют атомы в ходе столкновения (рис. 1). Каждому неупругому соударению соответствует квантовый переход между некоторыми состояниями квазимолекулы (показан стрелками). Выделяемая или поглощаемая при этом энергия внутренних степеней свободы $\Delta = |U_1 - U_2|_{R \rightarrow \infty}$ компенсируется соответствующим изменением кинетической энергии поступательного движения. Вероятность такого обмена энергией между быстрой и медленной подсистемами определяется аналитическими свойствами функции

$$\omega(t) = U_1(R(t)) - U_2(R(t))$$

(мгновенная частота) в комплексной плоскости t . Если функция $\omega(t)$ не имеет нулей на вещественной оси (если термы U_1 и U_2 не пересекаются), то вероятность неупругого перехода при столкновении подчиняется приведенной выше экспоненциальной оценке:

$$W_{12} \sim \exp(-\Delta \rho / \hbar v). \quad (1)$$

Соотношение (1) представляет собой адиабатический критерий Мессии, из которого следует, что при обычных скоростях столкновения ($v \sim 10^4 \div 10^5$ см/с) вероятность неупругого процесса будет совершенно ничтожной, если только дефект резонанса Δ неаномально мал или если термы U_1 и U_2 не пересекаются.

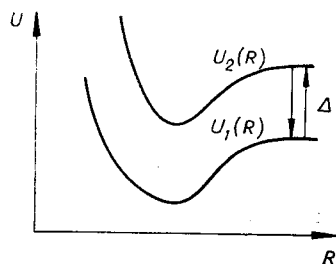


Рис. 1.

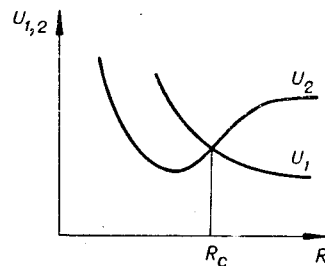


Рис. 2.

В случае пересечения термов (рис. 2) вероятность неупругого процесса может стать порядка единицы, так как в точке R_c функция $\omega(t)$ обращается в нуль и условие адиабатичности полностью нарушается. Решение задачи дается тогда формулой Ландау—Зинера [2, § 90], из которой следует, что $W_{12}(v)$ имеет при некотором значении v максимум, равный $1/2$. Если, как это случается, расстояние R_c значительно превышает атомный радиус, сечение неупругого процесса может на один-два порядка превысить геометрическое сечение атома.

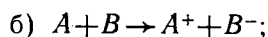
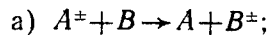
Теперь легко понять, что если бы удалось каким-либо образом скомпенсировать дефект резонанса и свести процесс столкновения к переходу между состояниями, близкими по энергии, то вероятность такого перехода увеличилась бы на много порядков. Именно это имеет место при неупругих столкновениях в поле световой волны [3—5] (в дальнейшем будем называть такие столкновения радиационными).

Перечислим теперь некоторые типы неупругих процессов, которые мы будем иметь в виду в настоящем обзоре:

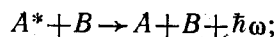
1) нерезонансный обмен возбуждением



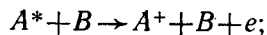
2) нерезонансная перезарядка положительных и отрицательных ионов:



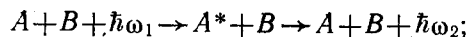
3) дезактивация метастабильного атома



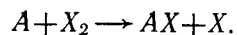
4) ионизация при столкновении



5) неупругое рассеяние света



6) химическая реакция замещения



За редким исключением специально подобранных партнеров все эти реакции характеризуются значительным дефектом резонанса (~ 1 эВ) и при обычно выполненном условии $v \ll v_c$ идут с ничтожной вероятностью в соответствии с адиабатическим критерием Мессии.

Квазистатическая теория радиационных столкновений. В этом разделе рассмотрим упрощенный подход к вычислению сечения неупругого радиационного столкновения, применимый при достаточно малой интенсивности поля (линейный режим).

На первом этапе ядра сталкивающихся атомов считаем покоящимися на заданном расстоянии R и находим вероятность излучения или поглощения фотона квазимолекулой в единицу времени $W_{12}(R)$. Частота этого фотона определяется соотношением

$$\hbar\omega(R) = |U_1(R) - U_2(R)|.$$

Далее, считая R заданной функцией времени, мы можем проинтегриро-

вать $W(R)$ по траектории и найти полную безразмерную вероятность перехода за один пролет:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} W(R(t)) dt = 2 \int_{\rho}^{\infty} W(R) \frac{dR}{v_R}, \quad (2)$$

где v_R — радиальная скорость атома, ρ — прицельный параметр соударения. Отсюда сечение радиационного соударения

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(\rho) \rho d\rho. \quad (3)$$

Из формул (2), (3) видно, что сечение всегда обратно пропорционально скорости соударения и линейно зависит от интенсивности света, так как при вынужденных процессах $W \sim \mathcal{E}^2$. Эти зависимости σ от v и \mathcal{E}^2 , получаемые в квазистатической теории, универсальны, т. е. имеют место при произвольной зависимости термов от расстояния, любой мультипольности перехода и т. п. Отсюда, в частности, следует, что скорость реакции $\langle \sigma v \rangle$ не зависит от температуры (знак $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по распределению Максвелла). Ситуация, однако, усложняется при более строгом рассмотрении, которое позволяет учесть эффекты, нелинейные по \mathcal{E}^2 .

Адиабатическая теория неупругих переходов при радиационных столкновениях. Предположим, что частота поля подсветки совпадает с разностью термов квазимолекулы при некотором значении межъядерного расстояния $R_0(\omega)$ (рис. 3). Тогда в резонансном приближении задача о квантовых переходах в квазимолекуле сводится к известной задаче о поведении двухуровневой системы в монохроматическом поле [2, § 40]. Разница заключается в том, что в рассматриваемом случае термы двухуровневой системы медленно меняются со временем. Очевидно, что для вычисления вероятности перехода существенной является малая окрестность точки $R_0(\omega)$, в которой термы можно аппроксимировать прямыми. В результате для амплитуд состояний возникает система уравнений:

$$\begin{aligned} i\dot{a}_1 &= \left[U_1(R_0) + v \left(\frac{\partial U_1}{\partial R} \right)_0 t \right] a_1 + \mathbf{d}_0 \mathcal{E} a_2 \cos \omega t; \\ i\dot{a}_2 &= \left[U_2(R_0) + v \left(\frac{\partial U_2}{\partial R} \right)_0 t \right] a_2 + \mathbf{d}_0 \mathcal{E} \cos \omega t a_1, \end{aligned} \quad (4)$$

где \mathbf{d}_0 — матричный элемент дипольного момента квазимолекулы между состояниями 1 и 2 (мы предполагаем эти состояния дипольно-связанными, что имеет место, например, в случае перезарядки).

Система уравнений (4) после фазового преобразования

$$a_1 = A_1 \exp \{-iU_1(R_0)t\}; \quad a_2 = A_2 \exp \{-iU_2(R_0)t\}$$

сводится к системе, хорошо известной в теории атомных столкновений. Она совпадает с уравнениями задачи Ландау — Зинера [1, 2]. Вероятность перехода при прохождении точки R_0 равна*

$$P = e^{-\delta} (1 - e^{-\delta}); \quad \delta \sim (\mathbf{d}\mathcal{E})^2 / v_R(R_0) |U'_1 - U'_2|_{R=R_0}. \quad (5)$$

* При вычислении полной вероятности перехода при столкновении следует учитывать двукратное прохождение критической точки и изменение ориентации оси квазимолекулы относительно вектора \mathcal{E} [5].

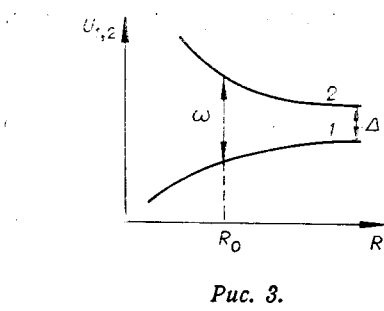


Рис. 3.

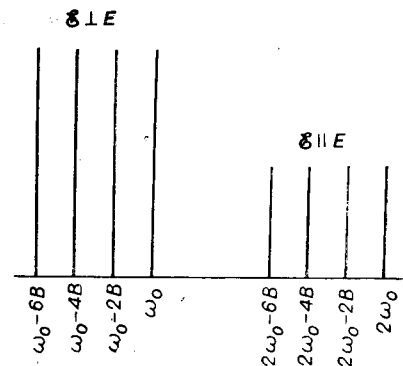


Рис. 4.

Скорость v и интенсивность E^2 входят в формулу (5) довольно сложным образом. Квазистатический ответ получится, если $\delta \ll 1$, что соответствует решению задачи в первом порядке теории возмущений. При этом, естественно, получается $P \ll 1$. Вероятности перехода порядка единицы достигаются в нелинейной по E^2 области, граница которой находится из соотношения $\delta \sim 1$. Например, при $\Delta \sim 3$ эВ, $v \sim 10^4$ см/с нелинейность становится существенной при плотностях потока 10^9 Вт/см².

Как ясно из изложенного, общий случай неупругого столкновения в поле сильной световой волны должен описываться формулой типа Ландау—Зинера. В разных конкретных ситуациях будет меняться лишь параметр δ . В частности, d_0 входит во всех случаях перезарядки, но вероятности некоторых столкновений, сопровождающихся спиновым обменом или обменом возбуждением, могут определяться другими мультипольными моментами.

Положение, однако, существенно изменится, если ни при каких R не выполняется условие резонанса $\hbar\omega = U_2 - U_1$. При слишком малых или слишком больших частотах ($\hbar\omega < \min(U_2 - U_1)$, $\hbar\omega > \max(U_2 - U_1)$) точки R_0 не существует, процесс остается нерезонансным и его вероятность по-прежнему может быть оценена по критерию Мессе

$$P \sim \exp\{-\hbar|\Omega|/v p_e\}, \quad (6)$$

где Ω — расстройка резонанса, т. е. $\hbar\Omega = \hbar\omega - \min(U_2 - U_1)$ либо $\hbar\Omega = \hbar\omega - \max(U_2 - U_1)$; p_e — величина порядка импульса электрона в атоме.

О форме линии радиационных столкновений. Рассмотренные выше процессы допускают еще и другую, оптическую интерпретацию. Неупругое соударение и поглощение или испускание фотона в ходе радиационного столкновения неотделимы друг от друга. Поэтому фактически мы имеем дело с некоторым механизмом поглощения или излучения света, и, следовательно, возникает вопрос о форме линии, которая соответствует этим процессам. Существенно, что характерная полоса частот, вообще говоря, не совпадает с резонансными частотами атомных переходов или с полосами поглощения устойчивых молекул. Форма линии определяется частотной зависимостью поглощаемой мощности:

$$Q(\omega) = \hbar\omega \langle \sigma(\omega, v) v \rangle N, \quad (7)$$

где N — число пар активных атомов. Из формул (5) и (7) следует, что Q — весьма медленная функция ω в области

$$\min(U_2 - U_1) < \hbar\omega < \max(U_2 - U_1),$$

так как в этом интервале частот выполняется условие резонанса и вероятность перехода в достаточно сильном поле становится порядка единицы (конкретные выражения для $\sigma(\omega)$ в различных предельных случаях содержатся в работе [5]). Таким образом, в указанном интервале частот имеется широкое плато в коэффициенте поглощения, которое на краях сменяется резкими экспоненциальными спадами согласно (6). Зависимость $Q(\omega)$ в области плато содержит информацию о виде молекулярных термов, поскольку сечение зависит от величины $R(\omega)$ — корня уравнения $\hbar\omega = U_2(R) - U_1(R)$. Таким образом, исследование частотной зависимости коэффициента поглощения света при радиационных столкновениях является прямым методом восстановления молекулярных термов как функций межъядерного расстояния.

Другим возможным применением рассматриваемых процессов является оптическое стимулирование химических реакций. Преимущество использования радиационных столкновений заключается в том, что лазерное излучение должно попасть в довольно широкий (порядка $-0,1-1$ эВ) интервал частот, в то время как по обычной схеме необходимо попасть в гораздо более узкую полосу поглощения атома, чтобы возбудить его в нужное для реакции состояние. Наконец, по той же причине (большая ширина линии поглощения) радиационные столкновения существенно расширяют возможности выборочного заселения атомных уровней с помощью оптической накачки. Это, в свою очередь, дает возможность получать новые линии генерации, в том числе и коротковолновые.

Упругие столкновения атомов в сильном световом поле [6]. Адиабатический сбой фазы при упругих столкновениях атомов дает вклад в ударное уширение и сдвиг спектральной линии. В газовых средах вплоть до весьма высоких давлений этот процесс определяется дальнедействующей частью межатомного потенциала. Оказывается, что сильное световое поле изменяет взаимодействие атомов на далеких расстояниях. Проще всего убедиться в этом на следующем примере. Пусть два атома различной природы, находящиеся в S -состояниях, сталкиваются в нерезонансном линейно-поляризованном электромагнитном поле \mathcal{E} частоты ω . Тогда в атомах наводятся дипольные моменты $\alpha_A(\omega)\mathcal{E}_0 \cos \omega t$ и $\alpha_B(\omega)\mathcal{E}_0 \cos \omega t$; $\alpha_{A,B}$ — поляризуемости атомов (предполагается, что атомы сблизились на расстояние R , намного меньшее длины волны света*). Очевидно, дальнедействующая часть взаимодействия атомов, усредненная по периоду поля, имеет вид

$$U = \alpha_A \alpha_B \mathcal{E}_0^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) / (2R^3), \quad (8)$$

где θ — угол между векторами \mathcal{E}_0 и R . В отсутствие поля взаимодействие атомов обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами, т. е. $U_6 = C_6 R^{-6}$. Таким образом, взаимодействие (8) становится главным при $R > (C_6 / \alpha_A \alpha_B \mathcal{E}_0^2)^{1/3}$.

Будем считать, что атом A находится в нормальном состоянии, атом B возбужден. Тогда для оценки можно принять (в атомных единицах) $\alpha_A \sim 10$ а. е., $\alpha_B \sim 10^2$ а. е.; константу C_6 можно оценить по формуле Слетера — Кирквуда [7]: $C_6 \sim 10^2$ а. е. В полях $\mathcal{E}_0 \sim 10^{-2}$ а. е. взаимодействие (8) превышает ван-дер-ваальсово при $R > 10$ а. е.

Перестройка взаимодействия оказывается существенной при значительно меньших полях, если частота поля близка к резонансной частоте одного из атомов (например, атом A). Пусть поле находится в резонансе с переходом между основным и первым возбужденным уровнями

* Именно такие расстояния существенны во всех рассматриваемых задачах о столкновениях.

атома A . Тогда этот атом можно описывать матрицей плотности для двухуровневой системы с учетом спонтанных переходов в основное состояние. При этом существенным моментом является соотношение между временем пролета атома сквозь световой пучок T и временем жизни возбужденного состояния $1/\gamma$. В реальной ситуации распределение интенсивности поля по сечению пучка имеет один характерный размер, поэтому время включения поля должно быть порядка времени пролета через пучок. Для тепловых скоростей при диаметре пучка 0,1—1 см всегда можно считать выполненным условие $\gamma T \gg 1$. Последнее означает, что двухуровневая система описывается только вынужденным решением уравнений движения для матрицы плотности. Как хорошо известно, это решение имеет вид (см., например, [8])

$$\rho_{12} = -\frac{V}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \frac{\varepsilon - i\gamma_{12}}{\varepsilon^2 + \gamma^2} e^{i\omega t}; \quad (9)$$

$$\rho_{11} - \rho_{22} = \frac{\varepsilon^2 + \gamma_{12}^2}{\varepsilon^2 + \gamma_{12}^2 + \gamma_{12}V^2/\gamma}, \quad \rho_{11} + \rho_{22} = 1.$$

Здесь $V = \mathcal{E}_0 d_A^0$, d_A^0 — дипольный момент перехода; γ_{12} — ширина линии люминесценции атома A ; ε — частота поля, отсчитанная от центра линии атомного перехода ω_0 .

Средний дипольный момент атома A в присутствии поля выражается через недиагональный элемент матрицы плотности

$$d_A(t) = 2d_A^0 \operatorname{Re} \rho_{12} = \frac{d_A^0 V (-\varepsilon \cos \omega t + \gamma_{12} \sin \omega t)}{\varepsilon^2 + \gamma_{12}^2 + \gamma_{12}V^2/\gamma}. \quad (10)$$

По отношению к атому B поле нерезонансно, поэтому его дипольный момент по-прежнему определяется линейной поляризуемостью $d_B = \alpha_B \mathcal{E}_0 \cos \omega t$.

Отсюда для усредненного по времени взаимодействия атомов получаем диполь-дипольный закон:

$$U_3 = C_3(V) R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta);$$

$$C_3(V) = -\frac{\alpha_B}{2} \frac{\varepsilon V^2}{\varepsilon^2 + \gamma_{12}^2 + \gamma_{12}V^2/\gamma}. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует, что величина d_A , а следовательно, и энергия взаимодействия достигают максимального значения при частотах

$$\varepsilon_{\max} = \pm (\gamma_{12}^2 + \gamma_{12}V^2/\gamma)^{1/2}.$$

Константа C_3 в экстремальных точках при $V^2 \gg \gamma\gamma_{12}$ линейна по полю в отличие от (8) и имеет порядок $C_3(V) \sim \alpha_B d_A^0 \mathcal{E}_0$.

В присутствии электромагнитного поля изменяется также ван-дер-ваальсова часть взаимодействия. В [6] показано, что в отличие от диполь-дипольной константы $C_3(V)$ величина $C_6(V)$ не так критично зависит от поля и расстройки частоты от резонанса. По порядку величины C_6 остается примерно равным значению ван-дер-ваальсовой постоянной в отсутствие поля. Другое отличие заключается в том, что C_6 не зависит от угла θ между векторами \mathcal{E}_0 и R .

Адиабатический сбой фазы, обусловленный суммарным взаимодействием атомов, в приближении прямолинейной траектории $R = \rho + vt$ определяется формулой

$$\eta(\rho, v) = -3\pi C_6/8v\rho^5 - 2C_3 \sin^2 \Psi \cos 2\varphi, \quad (12)$$

где Ψ — угол между относительной скоростью атомов v и направлением поля \mathcal{E}_0 ; φ — азимутальный угол в плоскости, перпендикулярной v . Используя (12), по известным формулам [9] можно найти сечение уширения σ' и сдвига σ'' . Как видно из (12), существует характерное значение константы C_3 (а следовательно, поля V и его частоты ϵ), при котором сравниваются вклады двух слагаемых в фазе η . Это значение находится из соотношения

$$C_3 C_6^{-2/5} v^{-3/5} \equiv \lambda \sim 1. \quad (13)$$

В области малых полей ($|\lambda| \ll 1$) получается

$$\sigma''(V)/\sigma''(0) = 1 - \text{const } \lambda^2. \quad (14)$$

В противоположном предельном случае ($|\lambda| \gg 1$)

$$\sigma''(V)/\sigma''(0) = \text{const } |\lambda|^{-1} \quad (15)$$

(численные коэффициенты см. в [6]). Ван-дер-ваальсов сдвиг линии в отсутствие поля отрицателен. Рассмотренное здесь диполь-дипольное взаимодействие в сильном электромагнитном поле дает сдвиг противоположного знака. Поэтому с ростом поля полный столкновительный сдвиг линии уменьшается по модулю и стремится к нулю в пределе больших полей как $1/V$, если частоту поля перестраивать так, чтобы она все время находилась вблизи экстремальных значений $\epsilon = \epsilon_{\text{max}}$. Характерное значение поля, соответствующее $\lambda \sim 1$, составляет примерно 10^{-4} а. е. При плотности потока 10^8 Вт/см², скорости атомов $\sim 10^4$ см/с и при давлении 10^{-2} тор сдвиг линии за счет диполь-дипольного взаимодействия равен по порядку 10^2 Гц*.

Для сечения σ' столкновительного уширения линии получаются следующие результаты:

$$\begin{aligned} \sigma'(V)/\sigma'(0) &= 1 + \text{const } \lambda^2, & |\lambda| \ll 1; \\ \sigma'(V)/\sigma'(0) &= \text{const } |\lambda|, & |\lambda| \gg 1. \end{aligned} \quad (16)$$

При тех же, что и выше, значениях давления, плотности потока и скорости атомов зависящая от поля часть столкновительной ширины оказывается одного порядка со сдвигом и составляет примерно 300 Гц.

Изложенное выше относится к подавляющему большинству атомов, кинетическая энергия которых порядка тепловой. Малая доля атомов с кинетической энергией относительного движения $\leq |U_3|$ может образовать связанный молекулярный комплекс AB^* . Мы имеем в виду ту область энергий связи E , в которой связанные состояния формируются в основном за счет диполь-дипольной части полного взаимодействия. Разумеется, и в отсутствие поля возможны связанные состояния за счет ван-дер-ваальсовых сил. Соответствующие уровни лежат глубже по энергии, т. е. при больших значениях $|E|$ ($E < 0$).

Величину E , разграничивающую эти две области, можно найти, вычислив плотность связанных уровней $\nu(E)$ в квазиклассическом приближении (для этого необходимо, чтобы полное число уровней было велико). В результате оказывается, что при $|E| \ll C_3^2/4C_6$ связанные состояния имеют диполь-дипольное происхождение, а плотность уровней (при любом знаке ϵ) дается формулой

$$\nu(E) = \frac{\sqrt{6}}{27} \mu^{3/2} |C_3| |E|^{-1/2}, \quad (17)$$

* Заметим, что не рассматриваемый здесь динамический штарковский сдвиг равен $-\alpha_B \mathcal{E}_0^2/4$ и не зависит от давления.

где μ — приведенная масса атомов A и B . Оценки показывают, что число связанных уровней будет велико, если при $\mu \sim 20$ протонных масс плотность потока много больше 10^8 Вт/см². Образование связанных комплексов AB^* должно проявиться в структуре спектра поглощения слабого сигнала, резонансного с собственным переходом атома B . На фоне контура линии поглощения появляются сателлиты от молекулярных комплексов — аналог колебательно-вращательной структуры молекул.

Оценим параметры этой структуры. Плотность уровней (17) в смысле зависимости от E соответствует одномерной потенциальной яме. Если пронумеровать все уровни сверху вниз подряд, т. е. без учета квантового числа z -проекции момента, то из (17) следует

$$E_n = 3^3 (n + q)^2 / 8\mu^3 C_3^2, \quad 0 < q < 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18)$$

Эта формула дает в квазиклассическом приближении относительное расположение термов молекулярной структуры. Характерная частота, определяющая интервалы между молекулярными сателлитами электронного перехода, равна по порядку $10^2 \mu^{-3} (\alpha_B d_A^0 \mathcal{E}_0)^{-2}$ и составляет (для использованных выше значений μ и α_B) $\sim 10^8$ Гц при плотности потока $\sim 10^9$ Вт/см². Таким образом, зависящее от сильного поля диполь-дипольное взаимодействие дает структуру, расположенную гораздо ближе к центру линии, чем обычное ван-дер-ваальсово взаимодействие ($\sim 10^{11}$ Гц).

Следует, однако, заметить, что экспериментальное обнаружение этой структуры сопряжено, по-видимому, с большими трудностями из-за малого числа связанных пар AB^* .

Столкновение молекул [10]. Изменение дальнедействующей части взаимодействия в сильном световом поле имеет место также и для молекул, причем для молекул кубических или тетраэдрических групп результаты предыдущего раздела применимы буквально, так как тензор поляризуемости вырождается в скаляр. В случае менее симметричных молекул угловая зависимость взаимодействия усложняется, но сохраняется закон R^{-3} .

Рассмотрим теперь другой эффект, возникающий в сильном электромагнитном поле (ЭМП) и специфичный именно для молекул. Речь идет о вращательном спектре и столкновительном уширении вращательных линий. Частота поля ω предполагается далекой от всех резонансов, т. е. $\omega_e > \omega \gg \omega_e, \omega_r$, где $\omega_e, \omega_v, \omega_r$ — соответственно электронная, колебательная, вращательная частоты молекулы. Отношение ω_e/ω также может быть заметно больше единицы, поскольку электронные частоты многих молекул соответствуют ультрафиолетовому диапазону, а ω существующих мощных лазеров относится к красному диапазону.

Энергия взаимодействия молекул с ЭМП, усредненная по электронным переменным, может быть представлена в виде ряда по степеням электрического поля волны

$$V = -dE \cos \omega t - 1/2 \alpha_{ik} e_i e_k E^2 \cos^2 \omega t + \dots \quad (19)$$

Здесь d, α_{ik} — соответственно дипольный момент и электронная поляризуемость молекулы на частоте ω в основном электронном состоянии, e_i — компоненты вектора поляризации ЭМП. Следующие члены разложения учитывают зависимость поляризуемости от поля и в рассматриваемой ситуации ими можно пренебречь, поскольку поле считается много меньшим атомного.

Предполагая выполненными неравенства $dE \ll \omega, \alpha E^2 \ll \omega$, можем также не учитывать быстроосциллирующие члены в (19). Тогда формула (19) приобретает вид

$$V = -1/4 \alpha_{ik} e_i e_k E^2.$$

Это выражение соответствует энергии взаимодействия при неподвижных ядрах, т. е. оно относится к неколеблущейся и невращающейся молекуле. Поэтому α_{ik} зависит от углов ориентации молекулы относительно неподвижных осей и от внутренних колебательных координат. Поскольку смещения ядер при колебаниях относительно малы, мы можем в главном порядке считать ядра покоящимися в положениях равновесия и на этом этапе решить задачу о вращении молекулы в присутствии ЭМП. Последующий учет зависимости α от колебательных координат приведет к появлению малых поправок, хорошо известных из теории молекул и учитывающих нежесткость ротатора, взаимодействия колебания и вращения и т. п. Если вырожденные колебания в молекуле не возбуждены, то эти эффекты не представляют особого интереса и в дальнейшем рассматриваться не будут. Таким образом, можно считать, что симметрия тензора α_{ik} совпадает с симметрией равновесной конфигурации молекулы.

Рассмотрим линейную молекулу в состоянии $^1\Sigma$ в линейно-поляризованном ЭМП. В этом случае легко найти

$$V = -1/2\alpha_{\parallel}E^2 + A \sin^2\theta; \quad A \equiv 1/4(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E^2, \quad (20)$$

где α_{\parallel} , α_{\perp} — главные значения тензора поляризуемости соответственно в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси молекулы; θ — угол между осью молекулы и электрическим вектором волны. Мы видим, что в присутствии ЭМП свободное вращение ротатора заменяется движением в потенциале (20). Если $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$, то имеются два устойчивых положения равновесия: $\theta = 0$, $\theta = \pi$. При $\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$ существует одно устойчивое положение равновесия $\theta = \pi/2$.

Уравнение Шредингера, описывающее движение ротатора в потенциале (20), было исследовано в работе [11], где рассматривалось рассеяние мощного света молекулой. Мы рассмотрим здесь случай столь сильных полей, что выполняется условие $A \gg B$, где B — вращательная постоянная молекулы (для определенности полагаем $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$, т. е. $A > 0$). Тогда существенна лишь малая область углов θ вблизи нуля или π и уравнение Шредингера сводится к уравнению для двумерного изотропного осциллятора с частотой $\omega_0 = 2(AB)^{1/2}$. Уровни энергии с точностью до членов порядка B имеют вид

$$W(N, M) = -1/4\alpha_{\parallel}E^2 + (2(AB)^{1/2} - B)N + 1/2B[(N-1)^2 - M^2], \quad (21)$$

где $N = 1, 2, \dots$ — главное квантовое число двумерного осциллятора, M — квантовое число проекции момента на направление поля: $M = 0, \pm 2, \pm 4, \dots, \pm(N-1)$ при нечетном N , $M = \pm 1, \pm 3, \dots, \pm(N-1)$ при четном N .

Формула (21) относится к начальному участку вращательного спектра, где влияние сильного ЭМП наиболее существенно. Число уровней, правильно описываемых формулой (21), определяется из соотношения $N_{\max} \sim (A/B)^{1/2}$.

Если молекула обладает собственным дипольным моментом, то между найденными уровнями возможны оптические переходы (аналог инфракрасного вращательного спектра). Правила отбора для этих переходов зависят от направления электрического вектора \mathcal{E} испускаемой или поглощаемой волны (слабого поля). При $\mathcal{E} \parallel \mathbf{E}$ возможны переходы с $\Delta M = 0$, $\Delta N = \pm 2$. Частоты последовательных линий этой серии равны $2\omega_0 - 2Bn$, $n = 0, 1, 2, \dots$, интенсивности их пропорциональны $\omega_0^3 c^{-3} (\mathcal{E}d)^2 \times B/A$. В случае $\mathcal{E} \perp \mathbf{E}$, $\Delta M = \pm 1$, $\Delta N = \pm 1$ частоты равны $\omega_0 - 2Bn$, интенсивности линий пропорциональны $\omega_0^3 c^{-3} (\mathcal{E}d)^2 (B/A)^{1/2}$. Качественно структура спектра показана на рис. 4. Появление малых множителей B/A и $(B/A)^{1/2}$ в выражениях для интенсивностей означает, что в ЭМП

уменьшается дипольный момент оптического перехода. Физически это связано с тем, что вращение молекулы захватывает лишь малый телесный угол вблизи $\theta=0$ и $\theta=\pi$. Это обстоятельство оказывается существенным и при вычислении сечений упругих и неупругих столкновений, определяющих ширину вращательной линии.

Как известно [12], вращательные линии дипольных молекул характеризуются большими столкновительными ширинами; соответствующие сечения порядка $(1\div 3)\cdot 10^{-14}$ см². Это связано с дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием.

Рассмотрим столкновения дипольных молекул в сильном ЭМП. Главная часть потенциала, описывающая взаимодействие дипольных молекул при парном столкновении, имеет вид

$$U = -d_1 d_2 / R^3 + 3(d_1 R)(d_2 R) / R^5, \quad (22)$$

где R — относительный вектор положения молекул. Мы считаем поступательное движение молекул классическим и прямолинейным, так что $R = \rho + vt$.

Поскольку в сильном ЭМП существенны малые отклонения осей молекул от направления E , потенциал (22) следует разложить по θ (или $\pi - \theta$). Удобно перейти к декартовым координатам: $q_{1,2} = \theta_{1,2} \cos \varphi_{1,2}$, $p_{1,2} = \theta_{1,2} \sin \varphi_{1,2}$. В первом приближении по параметру B/A выражение (22) приобретает вид

$$U = -d^2/R^3 + 3d^2z^2/R^5 + 3d^2z[x(q_1+q_2) + y(p_1+p_2)]/R^5, \quad (23)$$

x , y , z — декартовы координаты R . Таким образом, задача о столкновении двух дипольных молекул в сильном ЭМП сводится к следующей: имеются два двумерных осциллятора, изотропных и гармонических, на которые наложено зависящее от времени возмущение вида (23).

Квантовые переходы в осцилляторах под действием этого возмущения определяют вращательную релаксацию молекул при столкновениях. Как видно из (23), в рассматриваемой ситуации переменные полностью разделяются и возникает задача о переходах в осцилляторе под действием переменной внешней силы. Такая задача допускает точное решение (см., например, [12]). Следовательно, вероятности неупругих переходов могут быть найдены без использования традиционных приближений теории столкновений: борновского, импульсного или адиабатического. Единственным предположением является малость параметра B/A . Вычисления, содержащиеся в [12], показывают, что сечения неупругих процессов уменьшаются по сравнению со случаем отсутствия ЭМП в A/B либо в $(A/B)^{1/4}$ раз в зависимости от того, будет ли скорость столкновения много меньшей или много большей некоторой характерной скорости

$$v_0 = (A/B)^{1/4} \frac{1}{\hbar} (dB)^{2/3}.$$

Теперь относительно сечения сбоя фазы при упругом столкновении. Этот эффект связан с квадратичными по $q_{1,2}$, $p_{1,2}$ членами в разложении взаимодействия (22). Действительно, в главном порядке по B/A именно эти слагаемые определяют перенормировку частоты осцилляторов, а поскольку коэффициенты при них зависят от времени, с ними и связан сбой фазы при адиабатическом столкновении*.

Без учета взаимодействия (22) рассматриваемая система обладает четырехкратной частотой ω_0 (два одинаковых двумерных изотропных осциллятора). Взаимодействие снимет это вырождение, поэтому контур

* Легко видеть, что линейные по q и p члены возмущения (23) не приводят к изменению частоты, так как соответствуют сдвигу точки подвеса осциллятора.

линии вращательного перехода образуется наложением четырех дисперсионных контуров, ширина и положение которых определяются сечениями уширения и сдвига σ' , σ'' . Наличие двух эквивалентных положений равновесия при $\theta=0$ и $\theta=\pi$ приводит к тому, что с равной вероятностью сталкиваются молекулы при параллельной и антипараллельной ориентациях диполей. Поскольку знак взаимодействия (22) определяется знаком произведения $d_1 d_2$, средний сдвиг частоты обращается в нуль. Для σ' получаем

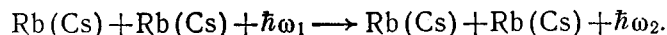
$$\sigma' = \text{const} (B/A)^{1/2} d^2 / v. \quad (24)$$

Таким образом, столкновительная ширина вращательных линий уменьшается с ростом интенсивности ЭМП. Это обусловлено действием двух факторов: во-первых, сужение области существенных углов приводит к эффективному уменьшению матричных элементов взаимодействия между молекулами; во-вторых, увеличение расстояния между уровнями в $(A/B)^{1/2}$ раз расширяет область скоростей, в которой справедливо адиабатическое приближение, что уменьшает вероятности неупругих переходов.

Для сплюснутой молекулы ($\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$, $A < 0$) влияние сильного ЭМП на вращательную релаксацию оказывается не столь существенным. В этом случае движение молекулы сводится к малым колебаниям вокруг $\theta = \pi/2$ и к свободному вращению по углу φ [10]. Иными словами, в асимптотическом пределе $|A|/B \rightarrow \infty$ сильное ЭМП превращает пространственный ротатор в плоский. Легко понять, что при этом эффективна вся область значений углов между дипольными моментами сталкивающихся молекул. Поэтому матричные элементы взаимодействия (22) имеют ту же характерную величину, что и в отсутствие ЭМП, и в главном порядке по B/A от напряженности поля не зависят. Спектр плоского ротатора (в дипольном приближении) состоит из эквидистантных линий с интервалом $2B$, т. е. также не зависит от E . Таким образом, в рассматриваемом случае столкновительное уширение не меняется с изменением интенсивности ЭМП и имеет тот же порядок величины, что и в отсутствие поля.

Приведем некоторые численные оценки. Для молекулы HCN $B = 4,4 \times 10^{10}$ Гц, $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 16$ а. е., $d = 2,9$ Дб, параметр A/B сравнивается с единицей в полях $E = 10^3$ а. е. При этом использовались статические значения α_{\parallel} , α_{\perp} , т. е. мы получили заведомо завышенную оценку E , поскольку при $\omega < \omega_e$ поляризуемость возрастает с ростом ω .

Эксперименты по радиационным столкновениям. Экспериментальных работ в обсуждаемой нами области пока еще очень мало. Мы обсудим здесь два эксперимента, результаты которых опубликованы в 1976 и 1977 гг. В первом из них [13] изучалось неупругое рассеяние света:



Частота лазерной подсветки ω_1 сильно ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$) отличалась от собственных частот атомов ω_2 . Тем не менее наблюдалась атомная флуоресценция на частоте ω_2 . Этот факт вместе с установленной в том же эксперименте зависимостью интенсивности флуоресценции от плотности газа свидетельствует о том, что нерезонансное возбуждение флуоресценции связано с атомными столкновениями. Показано также, что атомная флуоресценция не может объясняться передачей возбуждения от молекул к атомам. Наиболее интересным фактом, установленным в эксперименте [13], является нелинейная зависимость интенсивности флуоресценции от интенсивности подсветки. Нелинейность проявляется при плотности падающего излучения $10^9 - 10^{10} \text{ Вт/см}^2$, что по порядку вели-

чины согласуется с теоретической оценкой на основе формулы Ландау — Зинера. Таким образом, можно заключить, что в указанном эксперименте впервые наблюдался нелинейный оптико-столкновительный эффект.

В работе [14] изучалась передача возбуждений при неупругих столкновениях атомов Sr и Ca. Частота лазерной подсветки соответствовала разности энергий бесконечно удаленных атомов. Исследовались два процесса:

$$а) \text{Sr}(5p^1P^0) + \text{Ca}(4s^2^1S) + \hbar\omega(497,7 \text{ нм}) = \text{Sr}(5s^2^1S) + \text{Ca}(4p^2^1S);$$

$$б) \text{Sr}(5p^1P^0) + \text{Ca}(4s^2^1S) + \hbar\omega(471,1 \text{ нм}) = \text{Sr}(5s^2^1S) + \text{Ca}(5d^1D).$$

В условиях эксперимента тепловая скорость атомов составляла 10^5 см/с. Поскольку дефект резонанса равен приблизительно 2,5 эВ, то параметр Мессе составляет $\sim 10^2$, т. е. процесс практически запрещен. Найденное в [14] сечение $\sigma \sim 10^{-17}$ см² линейно зависит от мощности лазерной подсветки. Характерная величина плотности потока составляла 10^5 Вт/см². Сравнительно большая величина сечения свидетельствует о том, что в данном эксперименте действительно наблюдался нерезонансный обмен возбуждением при неупругом радиационном столкновении. Однако недостаточная мощность лазерного излучения не позволила наблюдать нелинейный эффект.

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время эксперимент в области радиационных столкновений существенно отстает от теории. Развитие работ в этом направлении было бы, безусловно, желательным, так как возникающие здесь задачи интересны с физической точки зрения и могут иметь разнообразные практические приложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zener C. Low velocity inelastic collisions.—“Phys. Rev.”, 1932, vol. 38, p. 277.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963, § 41, § 53.
3. Гудзенко Л. И., Яковленко С. И. Радиационные столкновения.—«ЖЭТФ», 1972, т. 62, с. 1686.
4. Лисица В. С., Яковленко С. И. Нелинейная теория уширения и обобщение формулы Карплуса — Швингера.—«ЖЭТФ», 1975, т. 68, с. 479.
5. Витлина Р. З., Чаплик А. В., Энтин М. В. Нерезонансная перезарядка в поле сильной световой волны.—«ЖЭТФ», 1974, т. 67, с. 1667.
6. Смирнов В. С., Чаплик А. В. Столкновения атомов в сильном электромагнитном поле.—«ЖЭТФ», 1976, т. 71, с. 1741.
7. Slater I. C., Kirkwood I. G. The van der Waals forces in gases.—“Phys. Rev.”, 1931, vol. 37, p. 682.
8. Раутиан С. Г. Некоторые вопросы теории газовых квантовых генераторов.—«Труды ФИАН», 1968, т. 43, с. 3.
9. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
10. Витлина Р. З., Чаплик А. В. Вращательный спектр и столкновительное уширение вращательных линий молекул в сильном световом поле.—«ЖЭТФ», 1976, т. 70, с. 2127.
11. Зон Б. А., Кацнельсон Б. Т. Нерезонансное рассеяние мощного света молекулой.—«ЖЭТФ», 1975, т. 69, с. 1166.
12. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р. Радиоспектроскопия. М., Гостехиздат, 1955, с. 200.
13. Бонч-Бруевич А. М., Пржибельский С. Т., Федоров А. А., Хромов В. В. Нерезонансное возбуждение атомной флуоресценции в парах щелочных металлов.—«ЖЭТФ», 1976, т. 71, с. 1733.
14. Falcone R. W., Green W. R., White J. C., Young I. F. and Harris S. E. Observation of laser-induced inelastic collisions.—“Phys. Rev. A”, 1977, vol. 15, p. 1333.

Поступила в редакцию 11 ноября 1977 г.