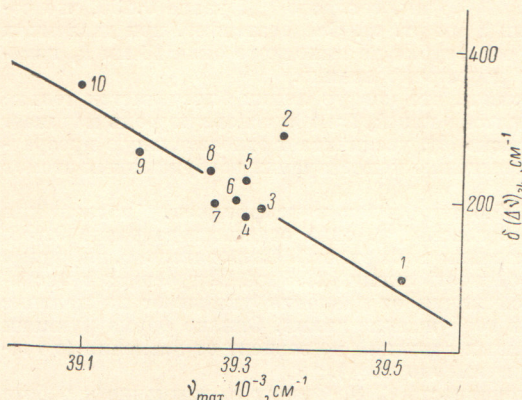


Как видно из рисунка, построенного по данным [1], корреляция между шириной $\delta(\Delta\nu)_{3/4}$ наиболее интенсивной электронно-колебательной компоненты этой полосы (на уровне отсчета $\frac{3}{4}$) и ее положением ν_{\max} действительно имеет место (остальные



Зависимость ширины $\delta(\Delta\nu)_{3/4}$ полосы бензола в растворах от положения ν_{\max} этой полосы.

Растворитель: 1 — перфторпентан, 2 — вода, 3 — н-гексан, 4 — метиловый спирт, 5 — фреон-113, 6 — этиловый спирт, 7 — ацетон, 8 — циклогексан, 9 — бензол (жидкость), 10 — CCl_4 .

о том, что флуктуационный механизм играет, по-видимому, более существенную роль в размытии молекулярных (в том числе электронных) спектров, чем это принято считать в настоящее время. В связи с этим следует еще раз особо подчеркнуть, что последнее заключение относится преимущественно не к тем спектральным полосам, ширина которых определяется в основном внутримолекулярными факторами (см., например, [5]).

Литература

- [1] О. В. Свердлов. Опт. и спектр., сб. № 2, 31, 1963; Канд. дисс. Л., 1963.
- [2] A. D. Вискингам. Proc. Roy. Soc., A255, 32, 1960; Trans. Farad. Soc., 56, 753, 1960.
- [3] R. G. Gordon. J. Chem. Phys., 39, 2788, 1963.
- [4] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. Опт. и спектр., 26, 75, 1969.
- [5] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951; Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533, 1951.

Поступило в Редакцию 19 мая 1969 г.

УДК 535.2.01

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ И СВЕТОВОЕ ЭХО

В. В. Самарцев

Световые индукция [1] и эхо [2] могут служить мощным средством изучения релаксационных процессов, протекающих в веществах. В работах [3, 4] обсуждалась возможность наблюдения этих сигналов в газах, которая была впервые экспериментально осуществлена Пателом и Слушером.

Рассмотрим систему N частиц с неэквидистантным энергетическим спектром $E_1 < E_2 < \dots < E_m$ (E_m — энергия уровня m). Развитие такой системы под действием поля световой волны с компонентами напряженности

$$E_1^l = E \cos[\omega t + \mathbf{k}_n \mathbf{r}^l(t)]; \quad E_2^l = E \sin[\omega t + \mathbf{k}_n \mathbf{r}^l(t)],$$

(где E — амплитуда напряженности; \mathbf{k}_n и ω — волновой вектор и частота световой волны, \mathbf{r}^l — радиус-вектор l -й частицы) с хорошим приближением [6] может быть

описано с помощью эффективного спина $R = \frac{1}{2}$ с компонентами: R_1, R_2, R_3 , подчиняющимися правилам коммутации: $[R_1, R_2] = iR_3$; $[R_2, R_3] = iR_1$; $[R_3, R_1] = iR_2$. Среднее значение оператора эффективного спина может быть найдено из решения уравнений типа уравнений Блоха

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle R^l \rangle = & \frac{\sqrt{2} p}{\hbar} \left\{ i \left[-\langle R_2^l \rangle \frac{\hbar \Delta \omega^l}{\sqrt{2} p} - \langle R_3^l \rangle E_1^l \right] + \right. \\ & + j \left[\langle R_3^l \rangle E_2^l + \frac{\hbar \Delta \omega^l}{\sqrt{2} p} \langle R_1^l \rangle \right] + k \left[\langle R_1^l \rangle E_2^l - \langle R_2^l \rangle E_1^l \right] - \\ & - \frac{\langle R_1^l \rangle}{T_2} i - \frac{\langle R_2^l \rangle}{T_2} j + \frac{\langle R_{03}^l \rangle - \langle R_3^l \rangle}{T_1} k, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta \omega^l = \omega_0^l - \omega$; $\langle R_{03}^l \rangle = \text{th} \left(\frac{\hbar \omega_0^l}{2k_B T} \right)$; $\hbar \omega_0^l$ — расщепление уровней l -й частицы;

k_B — постоянная Больцмана; T — температура; T_1 и T_2 — времена продольной и поперечной необратимой релаксации; i, j, k — орты лабораторной системы координат; $p = |2 \langle \mathbf{p} | 1 \rangle|$; $\langle 2 | \mathbf{p} | 1 \rangle$ — дипольный момент перехода между рассматриваемыми уровнями. Как известно [1], под действием световой волны система может перейти в «сверхизлучательное» (коллективное) состояние. Когерентная часть спонтанного излучения (в направлении \mathbf{k} , в единицу телесного угла) может быть найдена из формулы [6]

$$I(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \sum_j \sum_{l \neq j} e^{i\mathbf{k}[\mathbf{r}^j(t) - \mathbf{r}^l(t)]} \text{Sp} [\rho_0^j u^{-1} R_{\pm}^l u] \text{Sp} [\rho_0^l u^{-1} R_{\pm}^l u], \quad (2)$$

где $I_0(\mathbf{k})$ — интенсивность спонтанного излучения изолированной частицы (в направлении \mathbf{k} , в единицу телесного угла); u — оператор развития системы; ρ_0 — матрица плотности системы в момент времени $t=0$; $\langle R_{\pm}^l \rangle = \text{Sp} [\rho_0 u^{-1} R_{\pm}^l u]$; $R_{\pm} = R_x \pm iR_y$. В газах в силу интенсивного внутреннего движения расщепление уровней является некоторой случайной функцией времени, которую можно записать как $E_2^l - E_1^l = \hbar \omega_0^l + \Delta \omega_0^l + \Delta \omega^l(t)$, где $\Delta \omega_0^l$ — изменение расщепления, обязанное обратимым процессам релаксации; $\Delta \omega^l(t)$ — зависящее от времени изменение расщепления, обязанное процессам внутреннего движения. Кроме того, вследствие поступательной диффузии радиусы-векторы $\mathbf{r}^l(t)$ являются также случайными функциями времени. Вращательная диффузия будет случайным образом менять углы, задающие в лабораторной системе координат положение дипольного момента перехода, и поэтому должно быть проведено усреднение по этому случайному процессу. С помощью выражений (1) и (2) можно показать, что

$$I(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \sum_j \sum_{l \neq j} T_{\pm}^j(t) T_{\pm}^l(t) \text{th}^2 \left[\frac{\hbar \omega_0}{2k_B T} \right]. \quad (3)$$

Здесь функции T_{\pm} для сигнала эхо записываются таким образом:

$$\begin{aligned} T_{\pm}^l(t) = & \pm i e^{-\frac{t}{T_2}} \sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm i \Delta \omega_0^l(t-2\tau)} g(\Delta \omega_0^l) d(\Delta \omega_0^l) \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm i [2\eta_{\tau}^l - \eta_{\tau}^l]} P(\eta_{2\tau}^l, 2\tau; \eta_{\tau}^l, \tau) P(\eta_{\tau}^l, \tau; \eta_0^l, 0) \times \\ & \times P(\eta_0^l, 0) d\eta_{2\tau}^l d\eta_{\tau}^l d\eta_0^l \int_{\mathbf{d}} \int_{\mathbf{d}} \int_{\mathbf{d}} e^{\pm i [\mathbf{k}_1 \mathbf{r}^l(0) - 2\mathbf{k}_2 \mathbf{r}^l(\tau) + \mathbf{k} \mathbf{r}^l(2\tau)]} \times \\ & \times P(\mathbf{r}_{2\tau}, 2\tau; \mathbf{r}_{\tau}, \tau) P(\mathbf{r}_{\tau}, \tau; \mathbf{r}_0, 0) P(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_{2\tau} d\mathbf{r}_{\tau} d\mathbf{r}_0, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}$ — соответственно волновые векторы первого, второго импульсов и сигнала эхо, $\eta_{\Delta t}^l = \int_0^{\Delta t} \Delta \omega^l(t) dt$; τ — длительность между импульсами, $\theta_{\eta} = \hbar^{-1} \Delta t_{\eta} E \langle 2 | \mathbf{p} | 1 \rangle$, Δt_{η} — длительность импульсов ($\eta = 1, 2$), $g(\Delta \omega_0^l)$ — распределе-

ние $\Delta\omega_0^l$; $P(x_t, t; x_{t'}, t')$ — вероятность того, что случайная величина x в момент времени t имеет значение x_t , если в момент времени t' она имела значение $x_{t'}$, $P(x_0, 0)$ — начальное распределение величин x_0 (следуя [7] мы возьмем его в виде δ -функции Дирака), d — диаметр частиц, l — линейные размеры резервуара с газом.

Влияние необратимых процессов релаксации на интенсивность светового эхо

К необратимым процессам релаксации в газах в первую очередь следует отнести столкновения частиц, которые случайным образом меняют расщепление рассматриваемых уровней частиц. Как видно из (4), задача усреднения по случайным процессам, меняющим расщепление, сводится к нахождению среднего значения функции — $\exp(\pm i\eta_{\Delta t})$

$$\Phi_{\Delta t} = \langle \exp(\pm i\eta_{\Delta t}) \rangle. \quad (5)$$

Значения $\Phi_{\Delta t}$ могут быть найдены в различных ситуациях несколькими методами.

а. Ударная теория Андерсона [8]. Используя ударную модель получаем, что вклад столкновений в интенсивность светового эхо может быть учтен путем умножения обычных выражений для интенсивности эхо в кристаллах [3] на фактор

$$B_A = \exp[-4\tau N v \sigma], \quad (6)$$

где N — число частиц в см³, v — относительная скорость частиц,

$$\sigma = 2\pi \int_a^l [1 - \cos \eta(\rho)] \rho d\rho, \quad \eta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\omega(t') dt',$$

$\Delta\omega(t') = \frac{C_n}{r(t')^n}$, C_n — константа взаимодействия, n — целое число, характерное для каждого вида взаимодействия, $r(t) = \sqrt{v^2 t^2 + v_0^2}$, ρ — прицельное расстояние. Условие применимости теории [8] записывается как [9]

$$\sigma^{3/2} \ll N^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, эта теория применима для разреженных газов.

б. Статистическая теория Хольтцмарка—Куна—Маргенау [10]. Исходя из этой теории, вклад столкновений определяется фактором

$$B_c = \exp\left\{-2Ng_n(2\tau)^{\frac{3}{n}}\right\}, \quad (8)$$

где $g_n = \frac{4\pi}{3} C_n^{\frac{3}{n}} \sin\left[\left(1 - \frac{3}{n}\right)\frac{\pi}{2}\right] \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)$, $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Статистическая теория применима при условии [11]

$$\frac{n}{v^{n-1}} C_n^{-\frac{1}{n-1}} \ll \Delta\omega. \quad (9)$$

в. Общая теория Андерсона—Талмена [12] (в которой делается попытка получить соответствие между [8] и [10]) приводит к следующему учитываемому столкновения фактору:

$$B_0 = \exp\left\{-2h\psi\left(\frac{v}{r_0} 2\tau\right)\right\}, \quad (10)$$

где

$$r_0 = \left(\frac{C_n}{v}\right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad h = Nr_0^3, \quad \psi\left(\frac{v}{r_0} 2\tau\right) = 2\pi \int_0^{\infty} r dr \int_{-\infty}^{\infty} dz (1 - e^{i\theta}),$$

$$r = \frac{\rho}{r_0}, \quad \theta = \int_0^{\frac{v}{r_0} 2\tau} [(z+u)^2 + r^2]^{-\frac{n}{2}} du, \quad z = \frac{x_0}{r_0},$$

x_0 — координата частицы вдоль оси x при $t=0$ (вследствие независимости и изотропности столкновений движение возмущающих частиц рассматривается в одном направлении — вдоль оси x). Константы взаимодействия C_n рассчитываются с помощью формул для потенциалов взаимодействий, приведенных в обзоре [12].

Обратимые процессы релаксации и форма эхо в газах

Из выражений (3), (4) видно, что именно обратимые процессы релаксации определяют форму сигналов индукции и эхо, в то время как необратимые процессы релаксации — их амплитуду.

В случае газов основным источником обратимых процессов релаксации является эффект Доплера [1]. Поэтому постоянный во времени разброс ларморовых частот $\Delta\omega_0$ можно расписать как [11] $\Delta\omega_0^l = \frac{v}{c} \omega_0^l$. Если предварительно предположить, что эффект Доплера и столкновения частиц статистически независимы и усреднить функцию $\exp\{\pm i\Delta\omega_0^l(t-2\tau)\}$ с максвелловским распределением, то можно получить, что форма светового эхо определяется экспонентой

$$C = \exp\left\{-\frac{\omega_0^2}{c^2} \frac{k_B T}{m} (t-2\tau)^2\right\}, \quad (14)$$

где m — масса частиц, c — скорость света.

Поскольку столкновения замедляют перемещение частиц, то форма сигнала эхо при учете влияния на нее взаимодействий должна сужаться. В случае модели броуновского движения (достаточно хорошо описывающей «слабые» столкновения), следуя [13], получаем, что форма эхо будет определяться как

$$C' = \exp\left\{-2k^2 \frac{D^2 m}{k_B T} \left[\frac{k_B T}{Dm} (t-2\tau) - 1 + e^{-\frac{k_B T}{Dm} (t-2\tau)}\right]\right\}, \quad (11a)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ — длина волны генерируемого света, D — коэффициент поступательной диффузии.

Более общий учет влияния столкновений на форму светового эхо может быть проведен методом решения кинетических уравнений для функций распределения частиц по скоростям, радиус-векторам и фазам [14].

Проведем оценки вклада необратимых процессов релаксации в интенсивность светового эхо и сравним их с результатами эксперимента [5]. Поскольку эксперимент проводился при $N \sim 10^{14}$ см⁻³, а значение $\sigma \sim 10^{-15}$ см² [15], то условие (7) выполняется. Тогда поведение фактора (6) хорошо согласуется с кривой, полученной в [5] ($v \sim 10^6$ см/сек.).

В заключение автор признателен В. Р. Нагибарову за обсуждение работы и ценные советы.

Литература

- [1] R. H. Dicke. Phys. Rev., 93, 99, 1954.
- [2] У. Х. Коцвиллем, В. Р. Нагибаров. ФММ, 15, 313, 1963; I. D. Abella, N. A. Kurnit, S. R. Hartmann. Phys. Rev., 141, 391, 1966.
- [3] В. Р. Нагибаров, В. В. Самарцев. Матер. Всесоюз. конф. по физике жидкого состояния. Киев, 1967; В. Р. Нагибаров, В. В. Самарцев. Матер. Всесоюз. семинара по вопросам природы спектр. уширения линий излучения конденсированных, активных сред ОКГ. Киев, 1968.
- [4] M. Scully, M. F. Stephen, D. C. Burnham. Phys. Rev., 171, 213, 1968.
- [5] C. K. N. Patel, R. E. Slusher. Phys. Rev. Lett., 20, 1087, 1968.
- [6] В. Р. Нагибаров, У. Х. Коцвиллем. ЖЭТФ, 52, 936, 1967.
- [7] S. K. Ghosh, S. K. Sinha. Ind. J. Phys., 34, 339, 1960.
- [8] P. Anderson. Phys. Rev., 76, 647, 1949.
- [9] M. Baranger. Phys. Rev., 111, 495, 1958.
- [10] H. Margenau. Phys. Rev., 82, 156, 1951.
- [11] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [12] Ш. Чен, М. Такео. УФН, 66, 391, 1958.
- [13] М. И. Подгорецкий, А. В. Степанов. ЖЭТФ, 40, 561, 1961.
- [14] С. Г. Раутиан, И. И. Собельман. УФН, 90, 209, 1966.
- [15] Справочник химика, т. 1. Госхимиздат, М.—Л., 1962.