

- [1] В. В. Анциферов, Г. В. Кривошеков, К. Г. Фолин. ЖЭТФ, 56, 526, 1969.  
 [2] А. М. Ратнер. Квантовые генераторы света с большим угловым расхождением. Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.  
 [3] Б. Л. Лифшиц. Усп. физ. наук, 98, 383, 1969.  
 [4] С. L. Tang, H. Stutz. Phys. Rev., 136A, 1, 1964.  
 [5] К. Г. Фолин. Автореф. канд. дисс., ИФП СО АН СССР, Новосибирск, 1969.  
 [6] А. В. Пуговкин. Автореф. канд. дисс. ТИРиЭТ, Томск, 1968.  
 [7] Ф. В. Карпушко. ПТЭ, № 3, 186, 1974; E. A. Gerber, E. R. Ahlstrom. IEEE Journal of Quantum Electronics, 5, 403, 1969.  
 [8] В. Е. Зуев, В. П. Лопасов, М. М. Макогон. ДАН СССР, 199, 1041, 1971.  
 [9] В. П. Лопасов, М. М. Макогон. Опт. и спектр., 28, 543, 1970.

Поступило в Редакцию 22 мая 1972 г.

УДК 539.184.01

## ПОЛЕВОЙ СДВИГ ЦЕНТРА ЛЭМБОВСКОГО ПРОВАЛА ПРИ УЧЕТЕ ЭФФЕКТА ОТДАЧИ

Е. В. Бакланов

1. В [1, 2] сообщалось о достижении воспроизводимости частоты  $\sim 10^{-14}$ . В связи с этим необходим более детальный анализ таких физических явлений, как квадратичный эффект Доплера, ударный сдвиг частоты, эффект отдачи, которые по оценкам дают относительное смещение частоты  $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ . Температурный сдвиг частоты, обусловленный квадратичным эффектом Доплера, измерен в [2]; в [1] обнаружено аномально малое значение ударного сдвига центра лэмбовского провала; сдвиг линии в поле, обусловленный ангармонизмом молекулы, оценен в [3]. В этой работе теоретически рассмотрено влияние эффекта отдачи на зависимость сдвига центра лэмбовского провала от поля и констант релаксации.

При учете изменения импульса атома при поглощении (излучении) фотона соответствующее изменение энергии есть  $\Delta\varepsilon = \hbar\Delta$ , где  $\Delta = \hbar q^2/2M$ ,  $q$  — волновой вектор фотона,  $M$  — масса атома. [В случае работы [1]:  $M = 16 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24}$  г,  $\lambda = 3.39$  мкм ( $q = 2\pi/\lambda$ )  $\Delta \approx 1$  кгц]. Возникновение сдвига лэмбовского провала связано с тем, что благодаря отдаче контур линии поглощения и контур линии излучения оказываются сдвинутыми на  $2\Delta$ . С ростом поля возрастает когерентность между уровнями, которая уменьшает роль отдачи в коэффициенте поглощения, что эквивалентно сдвигу центра лэмбовского провала от величины интенсивности. Вычисления коэффициента поглощения поля стоячей волны в газе с точностью до квадратичных по полю членов с учетом отдачи было проведено в [4]. Для нахождения полевого сдвига провала от поля необходимо провести соответствующие вычисления с точностью до четвертой степени поля.

2. Пусть газ атомов или молекул находится в поле стоячей волны

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\mathbf{r}} + e^{-i\omega t - i\mathbf{q}\mathbf{r}}) + \text{к. с.},$$

причем частота поля  $\omega$  близка к частоте атомного перехода  $\omega_0$  между уровнями  $m$  и  $n$  (уровень  $m$  имеет большую энергию),  $|\mathbf{q}| = q$ . При учете эффекта отдачи движение атома необходимо описывать квантовомеханически с помощью матрицы плотности  $\rho_{\nu\mathbf{k}, \nu'\mathbf{k}'}$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор движения центра инерции,  $\nu = m, n$ . Если ввести обозначения  $\rho_{m\mathbf{k}, m\mathbf{k}'} = f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, F(\mathbf{k}_\perp)$ ,  $\rho_{n\mathbf{k}, n\mathbf{k}'} = \varphi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, F(\mathbf{k}_\perp)$ ,  $\rho_{m\mathbf{k}, n\mathbf{k}'} = \rho_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, F(\mathbf{k}_\perp) \times G e^{-i\omega t}$ , где  $\mathbf{k}$  — проекция  $\mathbf{k}$  на направление поля,  $F(\mathbf{k}_\perp)$  — функция распределения в отсутствие поля в поперечном направлении,  $G = i(\mathbf{d}_{mn}\mathbf{E})/\hbar$ ,  $\mathbf{d}_{mn}$  — матричный элемент оператора дипольного момента перехода, то в стационарном случае кинетические уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \left[ i \frac{\hbar(k^2 - k'^2)}{2M} + \gamma_m \right] f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= |G|^2 (\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+q} + \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'-q} + \rho_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-q}^* + \rho_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+q}^*), \\ \left[ i \frac{\hbar(k^2 - k'^2)}{2M} + \gamma_n \right] \varphi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= -|G|^2 (\rho_{\mathbf{k}-q, \mathbf{k}'} + \rho_{\mathbf{k}+q, \mathbf{k}'} + \\ &+ \rho_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+q}^* + \rho_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-q}^*) + \gamma_n \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \\ \left[ -i\Omega + i \frac{\hbar(k^2 - k'^2)}{2M} + \Gamma \right] \rho_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \varphi_{\mathbf{k}-q, \mathbf{k}'} + \varphi_{\mathbf{k}+q, \mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+q} - f_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'-q} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$



Здесь  $\gamma_m$  и  $\gamma_n$  — обратные времена жизни верхнего и нижнего уровней,  $\Gamma$  — однородная полуширина линии,  $\Omega = \omega - \omega_0$ ; в отсутствие поля возбужден лишь уровень  $n$ , распределение на уровне считается независимым от  $k$ , так как мы рассматриваем случай, когда доплеровская ширина линии много больше однородной ширины. Коэффициент поглощения стоячей волны равен

$$\alpha(\Omega) = \alpha_0 \operatorname{Re} \left\{ \frac{M}{qh\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \rho_{k, k-g} \right\}, \quad (2)$$

где  $\alpha_0$  — насыщенный коэффициент поглощения.  $\rho_k, k-g$  из системы (1) было найдено по теории возмущений с точностью до  $|G|^4$ .

После выполнения интегрирования по  $k$  в (2) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\alpha(\Omega)}{\alpha_0} = & 1 - \frac{|G|^2}{\Gamma} \left[ \frac{1}{\gamma_n} (1 + L_-) + \frac{1}{\gamma_m} (1 + L_+) \right] + \frac{|G|^4}{2\Gamma^2} \left\{ \frac{1}{\gamma_n^2} [6 + 2L_+ + 8L_- + \right. \\ & \left. + \frac{1 - 2\delta\Omega_+}{1 + 4\delta^2} L_+ + \frac{1 + 2\delta\Omega_-}{1 + 4\delta^2} L_- + 4(1 - \Omega_-^2)L_-^2 + (1 - \Omega_+^2)L_+^2] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\Gamma\gamma_n} \left[ \frac{\beta_n}{\beta_n^2 + \Omega_+^2} + \frac{\beta_n}{\beta_n^2 + \Omega_-^2} + \frac{\beta_n - \Omega_-^2(2 + \beta_n) + 4\Omega_- \delta}{\beta_n^2 + (\Omega_- - 2\delta)^2} L_-^2 + \frac{\beta_n - \Omega_+^2(2 + \beta_n)}{\beta_n^2 + \Omega_+^2} L_+^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2(\beta_n - \Omega_-^2)}{\beta_n^2 + \Omega_-^2} L_- + \frac{\beta_n - \Omega_+^2}{\beta_n^2 + \Omega_+^2} L_+ + \frac{\beta_n(1 + 2\delta\Omega_-) - (\Omega_- - 2\delta)^2}{[\beta_n^2 + (\Omega_- - 2\delta)^2](1 + 4\delta^2)} L_- \right] + \left( \begin{matrix} \delta \rightarrow -\delta \\ n \rightarrow m \end{matrix} \right) \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\delta = \Delta/\Gamma$ ,  $\Omega_{\pm} = \Omega/\Gamma \pm \delta$ ,  $L_{\pm} = (1 + \Omega_{\pm}^2)^{-1}$ ,  $\beta_n = 1 + (\gamma_n/2\Gamma)$ . Член, пропорциональный  $|G|^2$ , описывает провал в коэффициенте поглощения по частоте с учетом эффекта отдачи [4]. Члены  $\sim |G|^4$  учитывают влияние поля на провал. В интересующем нас случае  $\Delta \ll \gamma_n, \gamma_m$ ,  $\Gamma$  сдвиг центра провала относительно центра линии  $\Omega_{\min}$  определяется из решения уравнения  $\partial\alpha(\Omega)/\partial\Omega = 0$ . Сдвиг центра провала относительно центра линии оказался равным

$$\Omega_{\min} = \Omega_0 \left\{ 1 - \frac{|G|^2}{2\Gamma^2(\gamma_m - \gamma_n)} \left[ \frac{(2 - \beta_n)\gamma_m}{\beta_n^2} - \frac{(2 - \beta_m)\gamma_n}{\beta_m^2} \right] \right\}. \quad (4)$$

При сильно различающихся временах жизни уровней, когда  $\gamma_m \gg \gamma_n$  ( $\gamma_m \ll \gamma_n$ ),

$$\Omega_{\min} = \Omega_0 \left( 1 - \frac{|G|^2}{2\Gamma^2} \right). \quad (5)$$

Если времена жизни отличаются мало, т. е.  $\gamma_m - \gamma_n \ll \gamma_n \approx \gamma_m = \gamma$ , то

$$\Omega_{\min} = \Omega_0 \left\{ 1 - \frac{|G|^2}{2\Gamma^2} \left[ \frac{1 + \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\Gamma} - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma}{\Gamma} \right)^2}{\left( 1 + \frac{\gamma}{2\Gamma} \right)^3} \right] \right\}. \quad (6)$$

Для  $\Gamma = \gamma$

$$\Omega_{\min} = \Omega_0 \left( 1 - \frac{8}{27} \frac{|G|^2}{\gamma^2} \right). \quad (7)$$

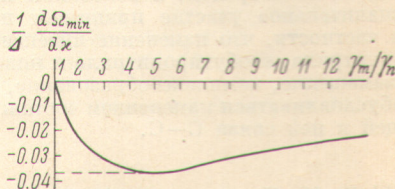
3. Формулы (4)–(7) показывают, что поле приводит к уменьшению сдвига  $\Omega_0$ . Экспериментально более удобно контролировать не интенсивность поля, а параметр насыщения  $\kappa = (2|G|^2/\Gamma)(1/\gamma_n + 1/\gamma_m)$ , через который нетрудно выразить поле в (4)–(7). Величина эффекта определяется производной  $d\Omega_{\min}/d\kappa$ .  $d\Omega_{\min}/d\kappa$  сильно зависит от констант релаксации, стремясь к нулю, как для близких (6), (7), так и для сильно отличающихся  $\gamma_m$  и  $\gamma_n$ . Когда  $\Gamma = (\gamma_m + \gamma_n)/2$ ,

$$\frac{d\Omega_{\min}}{d\kappa} = \begin{cases} \frac{-\Delta}{27} \left( \frac{\gamma_m}{\gamma_n} - 1 \right) & \text{при } \frac{\gamma_m}{\gamma_n} - 1 \ll 1, \\ -\Delta \frac{\gamma_n}{2\gamma_m} & \text{при } \frac{\gamma_m}{\gamma_n} \gg 1. \end{cases}$$

Из рисунка видно, что максимальное значение  $d\Omega_{\min}/d\kappa \approx 0.04$  при  $\gamma_m/\gamma_n \approx 5$ . Полуточные формулы справедливы при  $\kappa \ll 1$ , однако качественно они справедливы и при  $\kappa \sim 1$ . Это позволяет для  $\Delta = 1$  кгц,  $\kappa = 1$  получить  $\Omega_{\min} \approx 40$  гц ( $\gamma_m/\gamma_n = 5$ ).

Физическая причина появления сдвига провала от поля была выяснена при проведении вычислений. Оказалось, что эффекты насыщения, которые дают вклад в коэффициент поглощения по параметру  $\kappa$ , не приводят к сдвигу лэмбовского провала. Сдвиг обусловлен когерентными эффектами, которые определяются параметром  $2\gamma_n\gamma_m/\Gamma(\gamma_n + \gamma_m)$  [5]. Их учет в этой задаче оказывается принципиально необходимым.

Автор благодарит В. П. Чеботаева за обсуждение работы.





- [1] С. Н. Багаев, Е. В. Бакланов, В. П. Чеботаев. Письма в ЖЭТФ, 16, 344, 1972.  
 [2] С. Н. Багаев, В. П. Чеботаев. Письма в ЖЭТФ, 16, 614, 1972.  
 [3] Е. В. Бакланов. Тр. СНИИМ, вып. 9, 88, Новосибирск, 1971.  
 [4] А. П. Кольченко, С. Г. Раутиан, Р. И. Соколовский. ЖЭТФ, 55, 1864, 1968.  
 [5] Е. В. Бакланов, В. П. Чеботаев. ЖЭТФ, 62, 541, 1972.

Поступило в Редакцию 28 мая 1973 г.

УДК 539.194.01

## О ФОРМЕ КОЛЕБАНИЯ В ОБЛАСТИ 2240 $\text{см}^{-1}$ ПИВАЛОНИТРИЛА

В. М. Барышев и Р. Ш. Френкель

В качестве низкомолекулярных моделей нитрильной группы бутадиенитрильного каучука часто используют ацетонитрил, изобутиронитрил и пивалонитрил. При изучении системы методами колебательной спектроскопии (ИКС, СФР) вопрос об отнесении полос в колебательном спектре приобретает первостепенное значение, поскольку от решения этого вопроса во многом зависит успех интерпретации изменений спектральных характеристик во всевозможных химических превращениях.

Часто колебательную полосу при 2240  $\text{см}^{-1}$  в низкомолекулярных нитрилах относят к колебанию только тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ . В работе [1] на основе теоретического анализа убедительно показана ошибочность такой интерпретации для ацетонитрила. Авторы [1] показали, что в колебании с частотой 2240  $\text{см}^{-1}$  ацетонитрила наряду с колебанием связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  значительное участие (~60% относительно связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) принимает связь  $\text{C}-\text{C}$ , примыкающая к связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Такой же результат в рамках решения механической задачи был получен нами для изобутиронитрила [2]. Однако для пивалонитрила такой результат не очевиден, поэтому в настоящей работе вычислена форма колебания в области 2240  $\text{см}^{-1}$  пивалонитрила.

Молекула пивалонитрила относится к группе симметрии  $C_{3v}$ . Для расчета введена 41 естественная координата, между которыми существует пять дополнительных соотношений. Геометрические параметры взяты из [3].

Использовались силовые коэффициенты ацетонитрила [1] и парафинов [4] и в процессе расчета не уточнялись, поскольку авторы не ставили цели максимально приблизить рассчитанные частоты к экспериментальным. Крутильные колебания групп не учитывались. Ангармоничность колебаний учитывалась введением «спектроскопической массы» водорода.

Из векового уравнения 41-й степени с учетом дополнительных соотношений было выделено уравнение 9-й степени для симметричных колебаний (к этому типу симметрии относятся валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{N}$  и связей  $\text{C}-\text{C}$ ).

Вычисленное значение интересующей нас частоты оказалось равным 2255  $\text{см}^{-1}$ . Форма колебания такова, что если коэффициент, обусловленный колебанием связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , принять за 1, то коэффициент формы, обусловленный колебанием прилежащей связи  $\text{C}-\text{C}$ , равен -0.661. Остальные коэффициенты пренебрежимо малы. Все вычисления производились по методике, описанной в [4].

Таким образом, в колебании при 2240  $\text{см}^{-1}$  пивалонитрила, кроме связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , значительное участие принимает прилежащая связь  $\text{C}-\text{C}$ . Такой вывод означает, в частности, что изменение интенсивности колебательной полосы при 2240  $\text{см}^{-1}$  ацетонитрила, изобутиронитрила и пивалонитрила во всевозможных модельных реакциях (замещение, комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и т. д.) может обуславливаться изменением состояния не только тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , но и прилежащей к ней связи  $\text{C}-\text{C}$ .

### Литература

- [1] Е. М. Попов, В. П. Рошупкин. Опт. и спектр., сб. 2. Молекулярная спектроскопия, 166, 1963.  
 [2] В. М. Барышев, Р. Ш. Френкель. Опт. и спектр., 1975.  
 [3] R. L. Livingston, C. N. Ramachandra Rao. J. Am. Chem. Soc., 81, 3584, 1959.  
 [4] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.

Поступило в Редакцию 9 августа 1973 г.