

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ В ПОЛЕ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ВО ВРЕМЕНИ ЧАСТОТОЙ

В. Н. Луговой и В. Н. Стрельцов

Рассматривается возможность селективного возбуждения заданного колебательного уровня молекул газа при взаимодействии многоуровневой колебательной системы с внешним электромагнитным полем, частота которого адиабатически изменяется во времени, и исследуются его особенности в зависимости от параметров отдельной молекулы.

1. В последнее время все больший интерес приобретает проблема селективного возбуждения колебаний и последующей диссоциации молекул, что определяется возможностью их широкого практического использования (например, в лазерной химии при разделении изотопов и во многих других областях). В работе авторов [1] предложен принципиально новый метод селективного возбуждения произвольно заданного колебательного уровня молекул путем воздействия на газ внешнего электромагнитного поля, частота которого непрерывно адиабатически изменяется во времени, проходя (т. е. сканируя) по частотам колебательных переходов, отвечающих различным состояниям определенной колебательной моды молекул. Вследствие расщепления колебательных уровней молекул газа на вращательные подуровни исследование динамики процесса состоит в исследовании взаимодействия внешнего поля с многоуровневой колебательно-вращательной системой. Настоящая работа посвящена развитию последовательной теории указанного возбуждения колебательных уровней и выяснению его особенностей в зависимости от соотношения параметров отдельной молекулы.

2. Рассмотрим колебания молекул газа в линейно поляризованном электромагнитном поле \mathcal{E} , частота которого плавно уменьшается во времени

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos [\omega(t) t]; \quad \frac{d\omega}{dt} < 0 \quad (1)$$

от значения, превышающего частоту основного колебательного перехода $0 \rightarrow 1$. В дальнейшем будем предполагать, что давление газа относительно невелико, так что наименьшее из характерных времен релаксации $\tau_{\text{рел.}}$ (обычно — время вращательной релаксации) в системе больше длительности $\tau_{\text{имп.}}$ возбуждающего импульса

$$\tau_{\text{рел.}} \gg \tau_{\text{имп.}} \quad (2)$$

В этих условиях газ можно рассматривать как ансамбль невзаимодействующих частиц, т. е. исследовать независимо взаимодействие с полем каждой отдельной молекулы. Состояние этой молекулы будем описывать матрицей плотности $\hat{\rho}$, диагональные матричные элементы которой будут определять интересующие нас заселенности отдельных уровней. Гамильтониан \hat{H} молекулы в поле \mathcal{E} имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{d}\mathcal{E}$$

Здесь \hat{d} — оператор дипольного момента, \hat{H}_0 — полный гамильтониан невозмущенной молекулы.

Собственные функции ψ_{nJm} оператора \hat{H}_0 будем характеризовать набором трех квантовых чисел: колебательным числом (отвечающим рассматриваемому нормальному колебанию n), полным моментом молекулы J и проекцией m полного момента на направление вектора поляризации поля. Значения энергии $E(n, J, m)$ гамильтониана \hat{H}_0 образуют по числу n не эквидистантную в силу ангармонизма колебаний систему уровней, при этом частота $\omega_{n, n+1} = [E(n+1, J, m) - E(n, J, m)]/\hbar$ перехода между соседними колебательными уровнями уменьшается с ростом номера уровня n и может быть представлена в виде

$$\omega_{n, n+1} = \omega_{01} (1 - 2x_e n), \quad (3)$$

где ω_e частота основного перехода, x_e — параметр ангармонизма, который вообще имеет слабую зависимость от J .

Будем исходить из уравнения движения матрицы плотности с полным гамильтонианом \hat{H}

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H} \hat{\rho}]. \quad (4)$$

В соответствии с (2) здесь опущен релаксационный член. Равенство (4) в представлении взаимодействия выглядит так:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n; J; m | \hat{\rho} | n'; J'; m' \rangle = -\mathcal{E}_0 \cos[\omega(t)t] \times \\ & \times \left\{ \sum_{\substack{n''=n\pm 1 \\ J''=J, J\pm 1}} \langle n; J; m | \hat{d} | n''; J''; m'' \rangle \langle n''; J''; m'' | \hat{\rho} | n'; J'; m' \rangle \times \right. \\ & \times \exp[-i\hbar^{-1}t(E(n''; J''; m'') - E(n; J; m))] - \text{к. с.} \left. \right\}, \\ & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n; J; m | \hat{\rho} | n''; J''; m'' \rangle = -\mathcal{E}_0 \cos[\omega(t)t] \times \\ & \times \left\{ \sum_{\substack{n'''=n\pm 1 \\ J'''=J, J\pm 1}} \langle n; J; m | \hat{d} | n'''; J'''; m''' \rangle \langle n'''; J'''; m''' | \hat{\rho} | n'; J'; m' \rangle \times \right. \\ & \times \exp[-i\hbar^{-1}t(E(n'''; J'''; m''') - E(n; J; m))] - \\ & - \sum_{\substack{n''=n'\pm 1 \\ J''=J', J'\pm 1}} \langle n; J; m | \hat{\rho} | n''; J''; m'' \rangle \langle n''; J''; m'' | \hat{d} | n'; J'; m' \rangle \times \\ & \times \exp[-i\hbar^{-1}t(E(n''; J''; m'') - E(n'; J'; m'))] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

При выводе (5) учтены строгие правила отбора для матричных элементов оператора дипольного момента \hat{d} , определяемые из условий: $\Delta J = \pm 1, 0$, $\Delta m = 0$, и приближенные правила отбора $\Delta n = \pm 1$, справедливые для колебательных переходов молекул. Будем предполагать, что до включения поля газ находился в термодинамическом равновесии. Тогда начальные условия для матричных элементов $\hat{\rho}$ имеют вид

$$\langle n; J; m | \hat{\rho} | n'; J'; m' \rangle(0) = \frac{\exp[-E(n; J; m)/kT]}{\sum_{n, J, m} \exp[-E(n; J; m)/kT]} \delta_{nn'} \delta_{JJ'} \delta_{mm'}. \quad (6)$$

Система уравнений (5), (6) описывает временную эволюцию в рассматриваемой многоуровневой колебательно-вращательной системе (в том

числе интересующую нас эволюцию заселенностей уровней) под действием электромагнитного поля произвольного вида (1).

3. Исследование полученной системы проведем при относительно низких интенсивностях электромагнитного поля, когда в каждом колебательном уровне хорошо разрешена вращательная структура невозмущенной молекулы, т. е. при условии

$$d_{n, n\pm 1} \frac{\mathcal{E}_0}{\hbar} \ll \Delta\omega_{\text{вр}}, \Delta\omega_{\text{анг.}}, \quad (7)$$

где

$$d_{n, n\pm 1} = \langle n; J; m | \hat{d} | n \pm 1; J \pm 1, J; m \rangle, \\ \Delta\omega_{\text{вр.}} = [E(n; J+1; m) - E(n; J; m)]/\hbar; \Delta\omega_{\text{анг.}} = 2x_e\omega_0.$$

Будем предполагать также

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| \ll \left| d_{n, n\pm 1} \frac{\mathcal{E}_0}{\hbar} \right|^2. \quad (8)$$

Применительно к системе двух уровней неравенство (8) означает адиабатическое [2-4] уменьшение частоты возбуждающего излучения.

Правая часть системы уравнений (5) состоит из слагаемых с переменными во времени коэффициентами. При условии (7) эти коэффициенты являются быстро осциллирующими на полной длительности импульса $\tau_{\text{имп.}}$, за исключением отдельных (определенных для каждого из коэффициентов) интервалов времени в окрестности момента прохождения поля через частоту перехода соответствующей пары уровней. Поэтому заметное влияние на эволюцию в рассматриваемой многоуровневой системе внешнее поле будет оказывать лишь в эти интервалы. Тем самым весь процесс взаимодействия молекулы с возбуждающим полем сводится к взаимодействию поля с различными парами уровней при разрешенных переходах в указанные временные интервалы (исключение составляют особые случаи, отмеченные ниже). При условии (8) решение соответствующей задачи для системы двух уровней, например $E(n, I, m) \rightarrow E(n+1; J+1; m)$, известно и имеет вид

$$\begin{aligned} & |a_{n+1, J+1, m}|^2 - |a_{n, J, m}|^2 = \\ & = \frac{\hbar [\omega(t) - \omega_{n+1, J+1, m}; n, J, m]}{d_{n, J, m; n+1, J+1, m} \mathcal{E}_0} \frac{|\bar{a}_{n+1, J+1, m}|^2 - |\bar{a}_{n, J, m}|^2}{\sqrt{1 + \frac{\hbar^2 [\omega(t) - \omega_{n+1, J+1, m}; n, J, m]^2}{d_{n, J, m; n+1, J+1, m}^2 \mathcal{E}_0^2}}}, \quad (9) \end{aligned}$$

где $|a_{n, J, m}|^2$ — заселенность уровня $E(n; I; m)$ в произвольный момент времени t ; $|\bar{a}_{n, J, m}|^2$ — заселенность того же уровня до включения поля.

Формула (9) относится к случаю, когда начальная частота поля превосходит частоту рассматриваемого перехода (в противоположном случае правая часть (9) должна быть взята с отрицательным знаком).

Из равенства (9) видно, что прохождение частоты внешнего поля через рассматриваемый резонанс сопровождается инвертированием начальных заселенностей в соответствующей двухуровневой системе. В частности, если начальная заселенность одного из уровней равна нулю, то после прохождения частоты поля через резонанс происходит практически полный переход молекул на этот уровень. Применительно к соответствующим двухуровневым системам из исследуемой многоуровневой системы эти результаты сохраняют силу при условии (7), поскольку при этом характерные времена переходов $\tau_x \sim d\mathcal{E}_0/\hbar\dot{\omega}$ [см. (9)] вообще намного меньше временных промежутков между резонансами в примыкающих друг к другу парах уровней. Ниже мы предполагаем, что до включения поля заселенность возбужденных колебательных состояний равна нулю, и, следовательно, изменение колебательного состояния молекулы будет сопровождаться практически полными переходами в соответствующих двухуровневых системах. При нормальной температуре газа в термодинамическом

равновесии обычно заселено около 10 вращательных подуровней основного колебательного уровня. В этих условиях для основной доли молекул можно считать, что вращательные подуровни образуют квазиэквидистантную систему с интервалом $\hbar \Delta \omega_{\text{вр.}}$, слабо зависящим от вращательного квантового числа J .

4. В соответствии с вышеизложенным исследование эволюции в системе сводится к определению хронологической последовательности возникновения резонансов в соответствующих парах уровней. Ниже предположим

$$B_e \ll \Delta \omega_{\text{анг.}}$$

где B_e — вращательная постоянная молекулы. При этом последовательность возникновения резонансов зависит от начального соотношения величин $\Delta \omega_{\text{вр.}}$ и $\Delta \omega_{\text{анг.}}$, т. е. от начального значения J . При этом можно выделить три различных случая.

С л у ч а й 1. Рассмотрим начальные вращательные состояния молекул, для которых выполнено условие

$$\Delta \omega_{\text{анг.}} < \Delta \omega_{\text{вр.}} \quad (10)$$

В этом случае переход из начального колебательного состояния ($n=0$) с заданным значением J в первое возбужденное колебательное состояние ($n=1$) произойдет с изменением полного момента $\Delta J = +1$.¹

Последующий переход произойдет на колебательный уровень $n=2$ при том же условии $\Delta J = +1$. Как видно, в целом рассматриваемый процесс сводится к последовательным переходам в системе на вышележащий колебательный уровень с изменением полного момента $\Delta J = +1$. Схематически эта ситуация отображена в виде диаграммы переходов (с вращательного уровня $J=n$) на рис. 1.

Таким образом, в условиях (7), (8) при изменении частоты внешнего поля от значения, превышающего частоту основного перехода $0 \rightarrow 1$, до частоты перехода $N-1 \rightarrow N$ происходят последовательные полные (в рассматриваемых приближениях) переходы молекул с предыдущего уровня на соседний вышележащий колебательный уровень, так что к концу процесса все молекулы, для которых выполнено начальное соотношение (10), оказываются сосредоточенными на заданном колебательном уровне с номером N . При этом, очевидно, распределение молекул по вращательным подуровням становится тоже неравновесным: в колебательном уровне с номером N будут заселены лишь подуровни с полным моментом $J > N$.²

С л у ч а й 2. Рассмотрим начальные вращательные состояния молекул, для которых

$$\Delta \omega_{\text{вр.}} < \Delta \omega_{\text{анг.}} < 2\Delta \omega_{\text{вр.}} \quad (11)$$

В этом случае кинетика заселенностей существенно различается в зависимости от правил отбора для дипольных переходов, отвечающих условию $\Delta J = 0$. Если эти переходы запрещены (как, например, это имеет место в двухатомных молекулах), то общий характер эволюции заселенностей в системе совпадает с описанным выше в случае 1. Для разрешенных переходов при $\Delta J = 0$ (с матричными элементами, имеющими тот же порядок величин, что и для переходов $\Delta J = \pm 1$) эволюция выглядит следующим образом. Первоначально происходит переход из колебательного состояния $n=0$ (с заданным значением J) в первое возбужденное колеба-

¹ Заметим сразу, что в рассматриваемом случае переходы из начальных состояний с различными значениями J происходят практически одновременно и независимо друг от друга. Вследствие этого эволюция в рассматриваемой системе фактически определяется эволюцией от какого-либо отдельного начального вращательного подуровня.

² Здесь обратим внимание, что такая неравновесность распределения молекул по вращательным подуровням в конечном колебательном состоянии N (с наличием незаселенных более низких вращательных подуровней) может быть использована для усиления и генерации электромагнитных волн на вращательных переходах молекул в заданном колебательном состоянии.

тельное состояние $n=1$ с изменением полного момента $\Delta J=+1$. Последующий переход будет обратным на колебательный уровень $n=0$ при условии $\Delta J=0$. Затем вновь произойдет переход с колебательного уровня $n=0$ на первый возбужденный уровень $n=1$ с изменением момента $\Delta J=-1$. При этом результирующий вращательный подуровень колебательного состояния $n=1$ отвечает тому же значению J , что и начальное вращательное состояние в колебательном уровне $n=0$. Следующий переход будет на колебательный уровень $n=2$ без изменения J (более ранний резонанс на переходе $1 \rightarrow 2$, отвечающий требованию $\Delta J=+1$, не участвует в кинетике процесса, поскольку в соответствующий интервал времени практически все молекулы находятся на колебательном уровне $n=0$). Дальнейшая кинетика состоит в рекуррентном повторении описан-

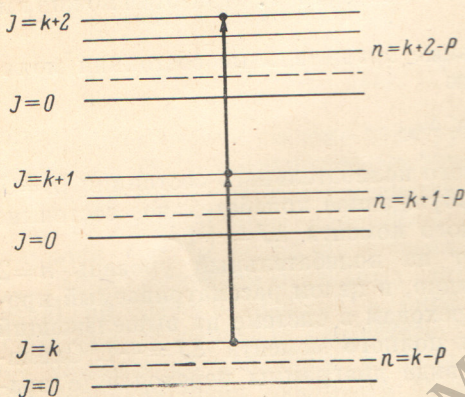


Рис. 1.

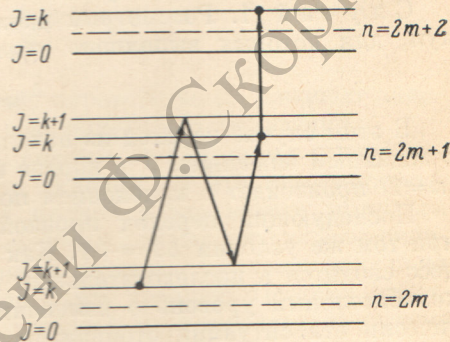


Рис. 2.

ной последовательности переходов с участием более высоких колебательных уровней. Она отображена диаграммой на рис. 2.

Таким образом, мы видим, что независимо от правил отбора для переходов с $\Delta J=0$ в данном случае, так же как и в случае 1, возможно селективное возбуждение любого заданного, возбужденного колебательного состояния молекул. Обратим также внимание, что переходы из начальных состояний с различными значениями J в данном случае обычно можно считать практически независимыми друг от друга.

Случай 3. Для остальной доли начальных вращательных состояний выполнено условие

$$\Delta\omega_{\text{внг.}} > 2\Delta\omega_{\text{вр.}}$$

При термодинамически равновесном распределении молекул по этим состояниям их последующая эволюция под влиянием поля вообще оказывается более запутанной, чем в двух предыдущих случаях, что в свою очередь обусловлено интерференцией переходов с различными начальными значениями J . Поэтому мы не будем рассматривать эволюции из этих начальных состояний при их термодинамически равновесном распределении. Отметим при этом, что для большинства газов доля начальных состояний молекул, удовлетворяющих условию (12), не превышает 20%.

Представляет интерес тем не менее рассмотреть эволюцию из этих начальных состояний при специальном неравновесном их распределении, когда заселен лишь один из таких уровней. В этом случае ситуация существенно зависит от правил отбора для переходов с $\Delta J=0$. Если последние запрещены, то полная эволюция заселенностей в системе (при заданном начальном значении J) сводится к двум последовательным переходам: $n=0 \rightarrow n=1$ при $\Delta J=+1$ и $n=1 \rightarrow n=0$ при $\Delta J=-1$. Таким образом, конечное колебательное состояние системы совпадает с ее начальным колебательным состоянием и весь процесс сводится к перераспределению заселенностей вращательных подуровней молекул (рис. 3). При этом воз-

буждение колебательных уровней с $n > 1$ оказывается практически невозможным.

При разрешенных переходах с $\Delta J = 0$ эволюция в системе имеет принципиально иной характер. Первоначально происходят три последовательных перехода: $n=0 \rightarrow n=1$ при $\Delta J = +1$; $n=1 \rightarrow n=0$ при $\Delta J = 0$; $n=0 \rightarrow n=1$ при $\Delta J = -1$, в результате чего молекулы оказываются в первом возбужденном состоянии, причем результирующий вращательный подуровень отвечает тому же значению J , что и начальное вращательное состояние в колебательном уровне $n=0$. Дальнейшая кинетика процесса состоит в рекуррентном повторении этой последовательности переходов с участием более высоко возбужденных колебательных состояний (рис. 4).

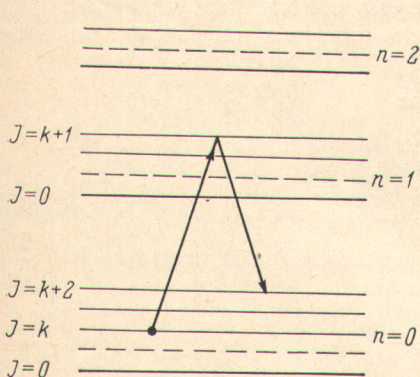


Рис. 3.

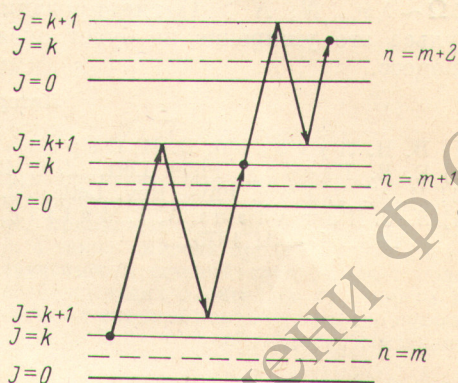


Рис. 4.

5. Вообще заметим, что, строго говоря, значения $\Delta \omega_{\text{анг.}}$ и $\Delta \omega_{\text{вр.}}$ зависят не только от J , но и от n , хотя в рассматриваемых условиях эти зависимости являются слабыми. Тем не менее при больших изменениях n , J в процессе возбуждения колебательных уровней значения $\Delta \omega_{\text{анг.}}$ и $\Delta \omega_{\text{вр.}}$ также могут заметно измениться. В последнем случае возможны две ситуации: 1) первоначальное неравенство [одно из условий (10), (11)] остается неизменным; 2) первоначальное неравенство нарушается. Проведенное выше рассмотрение относится фактически лишь к первой ситуации. При реализации второй ситуации кинетика заселенностей может существенно усложниться по сравнению с описанной, поскольку переход через границу соответствующего условия не рассматривался.

Заметим, однако, что, если первоначально выполнено неравенство (10), то с увеличением $J \sim n$ это неравенство лишь усиливается. Тем самым в данном случае заведомо реализуется первая ситуация. В остальных случаях для высоко возбужденных колебательных уровней, например, находящихся вблизи порога диссоциации, строго говоря, имеется возможность второй ситуации. Однако мы не будем подробнее на этом останавливаться из-за ограниченности данных по константам ангармонизма для высоко возбужденных колебательных состояний.

Заметим также, что, изменяя начальное распределение молекул по вращательным подуровням в основном колебательном состоянии (например, изменяя начальную температуру или создавая специальное неравновесное начальное распределение по этим подуровням³), можно за-

³ Неравновесное распределение в основном колебательном состоянии может быть получено, например, при взаимодействии СВЧ поля (с адиабатически меняющейся во времени частотой) с вращательной системой подуровней этого колебательного состояния. При этом на характер неравновесной заселенности вращательных подуровней в возбужденных колебательных состояниях вообще будут оказывать влияние два фактора: распределение молекул по вращательным подуровням в основном колебательном состоянии (перед началом возбуждения колебательных уровней) и последующий процесс селективного возбуждения колебательных уровней молекул.

данным образом изменять для наибольшего числа этих молекул начальное соотношение величин $\Delta\omega_{\text{анг.}}$ и $\Delta\omega_{\text{вр.}}$.

Рассмотрим теперь численный пример. Примем значение дипольного момента $d=0.3D$ (для всех значений nJ) $\Delta\omega_{\text{анг.}} \sim \Delta\omega_{\text{вр.}} = 10 \text{ tg}^{12} \text{ рад/с}$, давление газа $P=10^{-2}$ тор при этом можно положить $\tau_{\text{рел.}} \sim 10^{-6}$ с [3], $\tau_{\text{имп.}} = 0.3 \cdot 10^{-6}$ с. Тогда для селективного возбуждения колебательного уровня с номером N [в условиях (2), (7), (8)] достаточно следующее значение интенсивности $\mathcal{E}_0^2 = 3N \cdot 10^3 \text{ CGSE}$ при $|d\omega/dt| \sim \Delta\omega_{\text{анг.}} N / \tau_{\text{имп.}}$. Например, при $N=10$ находим $\mathcal{E}_0^2 = 3 \cdot 10^3 \text{ CGSE}$ (т. е. $I = 3 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$), $|d\omega/dt| = 3 \cdot 10^{19} \text{ рад/с}$.

Что касается доплеровского уширения контура линий поглощения газа, то благодаря предполагаемому широкому диапазону $\Delta\Omega$ ($\Delta\Omega \sim \Delta\omega_{\text{анг.}} N$, $N > 1$) сканирования частоты поля возбуждающего импульса это уширение не будет оказывать влияния на рассматриваемый процесс.

Литература

- [1] В. Н. Луговой, В. Н. Стрельцов. Письма ЖЭТФ, 21, 442, 1975.
- [2] E. V. Treacy. Phys. Lett., 27A, 421, 1968.
- [3] M. M. T. Loy. Phys. Rev. Lett., 32, 814, 1974.
- [4] S. M. Hamadani, A. T. Mattick, N. A. Kurnit, A. Javan. App. Phys. Lett., 27, 21, 1975.

Поступило в Редакцию 4 августа 1975 г.