Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXVIII, № 4

ФИЗИКА

И. И. СОБЕЛЬМАН

ШИРИНА ЛИНИИ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ В ГАЗЕ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 3 XII 1952)

Спектральный состав релеевского рассеяния света в жидкости, как известно, определяется кинетикой флуктуаций диэлектрической постоянной. Аналогичное положение имеет место и в газе при давлениях в несколько десятков атмосфер, когда длина свободного пробега $l \ll \lambda$ — длины световой волны. При малых давлениях ($l > \lambda$; $l \sim \lambda$) форма линии существенно зависит от спектрального состава рассеяния на отдельной молекуле.

Этот вопрос неоднократно дискутировался [1], однако не может считаться решенным. Так, в рамках классических представлений ширина линии релеевского рассеяния не зависит как от радиационного, так и от ударного затухания собственных колебаний рассеивающей молекулы [1]. Наоборот, наглядные квантово-механические представления приводят к противоположному результату.

Действительно, энергия молекулы, находящейся в состоянии с конечным временем жизни τ, определена с точностью до $1/\tau$. Поэтому энергии падающего и рассеянного квантов также могут отличаться на $\Delta E \sim 1/\tau$. Именно к такому выводу и приходит Вейскопф [2]. В настоящей работе проводится детальное квантово-механическое рассмотрение рассеяния отдельной молекулой в случае радиационного (§ 1) и ударного (§ 2) затухания ее собственных колебаний.

В обоих случаях это затухание не сказывается на ширине линии релеевского когерентного рассеяния в согласии с классическими представлениями. Наоборот, линии некогерентного комбинационного рассеяния, как смещенного, так и несмещенного, которое может появиться вследствие переходов между вырожденными состояниями [3], будут иметь ширину $1/\tau$. Таким образом, зависимость ширины линии релеевского когерентного рассеяния в газе от давления целиком исчерпывается некоторым косвенным эффектом, генетически связанным с допплеровским уширением [1].

§ 1. Рассмотрим систему молекула + поле излучения, описываемую функцией Гамильтона $H = H_0 + V$; V — взаимодействие, рассматриваемое как возмущение.

Обозначим индексами n и m возбужденное и нормальное состояние молекулы, соответственно, а N_i — числа фотонов с частотой ω_i в поле излучения.

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ молекула находится в возбужденном состоянии; в поле имеются фотоны частоты ω_σ. Вследствие взаимодействия с полем излучения молекула может, излучив квант $\hbar\omega_\lambda$, перейти в нормальное состояние. Одновременно молекула принимает участие в рассеянии — поглотив квант $\hbar\omega_\sigma$, испускает $\hbar\omega_\mu$, не меняя своего состояния. Таким образом, для $t>0$ возможны следующие состояния системы:

$$\begin{array}{rllllll}
\text{I.} & n; & N_1=0; & N_2=0;\ldots; & N_\sigma=1; & N_\mu=0;\ldots; & N_\lambda=0\ldots\\
\text{II.} & n; & N_1=0; & N_2=0;\ldots; & N_\sigma=0; & N_\mu=1;\ldots; & N_\lambda=0\ldots\\
\text{III.} & m; & N_1=0; & N_2=0;\ldots; & N_\sigma=1; & N_\mu=0;\ldots; & N_\lambda=1\ldots\\
\text{IV.} & m; & N_1=0; & N_2=0;\ldots; & N_\sigma=0; & N_\mu=1;\ldots; & N_\lambda=1\ldots\\
\text{V.} & m; & N_1=0; & N_2=0;\ldots; & N_\sigma=0; & N_{\mu'}=1;\ldots; & N_\lambda=1\ldots
\end{array}$$

Обозначим амплитуды вероятности состояний I, II, III, IV и V через $C_{n\sigma}$; $C_{n\mu}$; $C_{m\sigma\lambda}$; $C_{m\mu\lambda}$ и $C_{m\lambda\mu'}$, соответственно. Два конечные $(t\to\infty)$ состояния IV и V соответствуют различной последовательности актов испускания и рассеяния (I → II → IV и I → III → V). Вероятность излучения кванта $\hbar\omega_\lambda$ и рассеяния кванта $\hbar\omega_\mu$ будет

$$|C_{m\mu\lambda}(t=\infty)+C_{m\lambda\mu}(t=\infty)|^2=W. \tag{1}$$

Распределение интенсивности в линии рассеяния получим, усредняя $W\rho(\omega_\lambda)\rho(\omega_\mu)\hbar^4\omega_\lambda\omega_\mu\,d\omega_\lambda\,d\omega_\mu$ по всем направлениям распространения и поляризации фотонов $\hbar\omega_\mu$ и $\hbar\omega_\lambda$, а также по всем возможным значениям частоты испущенного кванта ω_λ. $\rho(\omega)$ — плотность осцилляторов поля.

Может показаться, что, поскольку нормальный уровень не уширен, при исследовании зависимости ширины линии рассеяния от ширины уровня достаточно просто взять $|C_{m\mu\lambda}(t=\infty)|^2$, выделив тем самым излучение рассеяния молекулой в возбужденном состоянии. Однако при этом мы пренебрегаем интерференционным членом в выражении (1), что совершенно незаконно для когерентного рассеяния. Именно учет этого члена позволяет получить правильный результат, в отличие от ([2]).

Значение амплитуд вероятности C_i будет определяться обычной системой уравнений теории возмущений, точное решение которой при начальных условиях $t=0$; $C_{n\sigma}=1$; $C_{n\mu}=C_{m\sigma\lambda}=C_{m\mu\lambda}=C_{m\lambda\mu'}=0$ можно найти методом, аналогичным применяемому в ([4]). Для распределения интенсивности в линии рассеяния получено выражение:

$$I(\omega_\mu)\,d\omega_\mu=\frac{\gamma}{2\pi}\left(1+\frac{A+B}{\Gamma}\right)\frac{\hbar\omega_\mu\,d\omega_\mu}{(\gamma/2)^2+(\omega_\sigma-\omega_\mu)^2}+\frac{\alpha_0\hbar\omega_\mu\,d\omega_\mu}{\pi\{\Gamma^2+(\omega_\sigma-\omega_\mu)^2\}}, \tag{2}$$

где Γ — полная вероятность перехода молекулы из возбужденного состояния в нормальное, т. е. радиационная ширина уровня

$$\gamma=\frac{2\pi}{\hbar}\int\rho(\omega_\sigma)\,|V_{m\sigma\lambda;\,m\lambda\mu}|^2\,d\Omega; \tag{3}$$

вероятность акта рассеяния в нормальном состоянии

$$\alpha_0=\frac{2\pi}{\hbar}\int|V_{n\sigma;\,n\mu}-V_{m\sigma\lambda;\,m\lambda\mu}|^2\,\rho(\omega_\sigma)\,d\Omega; \tag{4}$$

$$A+iB=\frac{2\pi}{\hbar}\int V_{m\sigma\lambda;\,m\lambda\mu}(V^*_{n\sigma;\,n\mu}-V^*_{m\sigma\lambda;\,m\lambda\mu})\,\rho(\omega_\sigma)\,d\Omega. \tag{5}$$

В (3), (4) и (5) матричные элементы V, обозначение которых соответствует обозначению амплитуд вероятности, берутся при $\omega_\mu=\omega_\sigma$; $d\Omega$ — элемент телесного угла. Выражение (2) получено в предположении, что процессы излучения (однофотонные) много интенсивнее процессов рассеяния (двухфотонных), т. е.

$$\Gamma\gg\gamma. \tag{6}$$

Далее,

$$a = a_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial q^2}\right) q^2, \tag{7}$$

где a, a_0 — поляризуемости возбужденного и нормального состояния q — нормальная координата колебания; $a_0 \sim 10^{-24}$ см³; $\partial^2 a / \partial q^2 \sim 10^{-8}$ см $q^2 \sim 10^{-18}$ см². Следовательно, для $V_{n\sigma;\, n\mu}$ и $V_{m\sigma\lambda;\, m\lambda\mu}$, определяющих амплитуды рассеяния в возбужденном и нормальном состоянии соответственно, выполняется соотношение:

$$V_{n\sigma;\, n\mu};\ V_{m\sigma\lambda;\, m\lambda\mu} \gg (V_{n\sigma;\, n\mu} - V_{m\sigma\lambda;\, m\lambda\mu}). \tag{8}$$

Таким образом,

$$\gamma \gg A; \quad B \gg \alpha_0. \tag{9}$$

Как видно из (2), (6), (9), уширенная на величину Г часть линии возникает вследствие разницы поляризуемостей нормального и возбужденного состояний и содержит лишь ничтожную часть полной интенсивности. Если пренебречь α_0 по сравнению с γ, то

$$I(\omega_\mu)\, d\omega_\mu = \frac{\gamma I_0\, d\omega_\mu}{(\gamma / 2)^2 + (\omega_\sigma - \omega_\mu)^2}, \tag{10}$$

и форма линии рассеяния вообще не зависит от Г. Вместе с тем, ширина линии, согласно (10), определяется вероятностью самого акта рассеяния γ. Практически это уширение несущественно, так как $\gamma \ll \Gamma \approx 10^{-6} \div 10^{-7}$ см⁻¹ для возбужденных колебательных состояний молекулы.

§ 2. Молекулу, подвергающуюся ударам, нельзя описать полно, например набором a_n (где a_n — коэффициенты разложения произвольной Ψ-функции по стационарным состояниям). Переход к неполному описанию, как известно, осуществляется заменой $a_m a_n^*$ матрицей плотности ρ_{mn} [5]. Система молекула + поле излучения будет при этом описываться совокупностью величин $R_{m\sigma;\, n\lambda}$, соответствующих $C_{m\sigma} C_{n\lambda}^*$ при полном описании.

Возможность решения интересующей нас задачи о форме спектральной линии при описании молекулы матрицей плотности выясним сначала на примере комбинационного рассеяния — молекула поглощает квант $\hbar\omega_\sigma$ и излучает $\hbar\omega_\mu$, переходя из состояния (n) в состояние (m).

Пусть в $t = t_0$ произошел удар, устанавливающий больцмановское распределение по состояниям молекулы:

$$\rho_{mn}(t_0) = \rho_n^0\, \delta_{mn} = Ce^{-E_n / kT}\, \delta_{mn}, \tag{11}$$

соответственно чему

$$R_{m\sigma;\, n\lambda}(t_0) = R^0_{m\sigma;\, m\lambda}\, \delta_{mn}. \tag{12}$$

Пренебрегая возможностью вторичного рассеяния кванта $\hbar\omega_\mu$, можно считать, что при $t = t_0$ в поле содержатся лишь кванты $\hbar\omega_\sigma$. Тогда

$$R^0_{m\mu;\, m\mu} = 0, \tag{13}$$

и $R_{m\mu;\, m\mu}(t)$ будет определять вероятность перехода в состояние $(m\mu)$ к моменту времени t. Усреднив $R_{m\mu;\, m\mu}(t)$ по всем возможным временам $\theta = t - t_0$, прошедшим с момента удара, и разделив на τ (среднее время между двумя столкновениями), получим среднюю вероятность, отнесенную к единице времени, или интенсивность процесса $I(\omega_\mu)$.

Поведение $\widehat{R}$ (оператора, соответствующего $R_{m\sigma;\, n\lambda}$) со временем определяется уравнением [5]

$$\dot{\widehat{R}} = -\frac{i}{\hbar}\{\widehat{H}\widehat{R} - \widehat{R}\widehat{H}\}. \tag{14}$$

Переписав его в матричной форме, в представлении, где диагонально H_0, и принимая во внимание, что $V_{n\sigma;\, m\mu}$ — малая величина и что $\widehat{R}(t) - \widehat{R}(t_0)$ также мало (это справедливо для $\tau \ll 1/W$, где W — вероятности возможных радиационных процессов в системе, что практически всегда выполняется), заменим в правой части (14) $R_{m\mu;\, m\mu}$ и $R_{n\sigma;\, n\sigma}$ на $R^0_{m\mu;\, m\mu}$ и $R^0_{n\sigma;\, n\sigma}$. Учитывая (13), получим

$$R_{m\mu;\, m\mu} = \frac{2\,|V_{n\sigma;\, m\mu}|^2 R^0_{n\sigma;\, n\sigma}}{\hbar^2(\omega_{mn} + \omega_\mu - \omega_\sigma)^2}\{1 - \cos(\omega_{mn} + \omega_\mu - \omega_\sigma)\,\theta\}; \tag{15}$$

$$I(\omega_\mu) = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\theta}{\tau}} R_{m\mu;\, m\mu}(\theta)\, d\theta = \frac{2\,|V_{n\sigma;\, m\mu}|^2 R^0_{n\sigma;\, n\sigma}\frac{1}{\tau}}{\hbar^2\{(\omega_{mn} + \omega_\mu - \omega_\sigma)^2 + 1/\tau^2\}}; \tag{16}$$

$$I(\omega_\mu)\, d\omega_\mu = \frac{I_0 \frac{1}{\tau}}{(\omega_{mn} + \omega_\mu - \omega_\sigma)^2 + 1/\tau^2} \tag{17}$$

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{18}$$

— дисперсионное распределение с шириной $1/\tau$.

Аналогичное рассмотрение легко провести для любого радиационного процесса, при котором меняется состояние молекулы. Во всех этих случаях излучение после t_0 (момент удара) можно рассматривать независимо от всего предшествующего, так как в момент удара, в общем случае, меняется фазовый множитель Ψ_n и, следовательно, фаза излучения.

Иначе обстоит дело для релеевского рассеяния. Вероятность процесса $\sim \sum_{n;\, m} R_{n\mu;\, m\mu}$ является монотонно возрастающей функцией времени, начиная с $t = 0$ — момента включения взаимодействия молекулы и поля, так как в этом случае фаза рассеянной волны не зависит от фазы Ψ_n (разницей в поляризуемостях различных состояний пренебрегаем согласно § 1).

Рассматривая члены $\sum_{n,\, m} R_{n\mu;\, m\mu}$, можно найти

$$\sum_{n,\, m} R_{n\mu,\, m\mu} \sim \frac{1 - \cos(\omega_\mu - \omega_\sigma)\, t}{(\omega_\mu - \omega_\sigma)^2}, \tag{22}$$

что дает для формы линии при $t \gg \tau$

$$I(\omega_\mu)\, d\omega_\mu = I_0 \delta(\omega_\mu - \omega_\sigma)\, d\omega_\mu. \tag{23}$$

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Г. С. Ландсбергу за постоянное внимание к работе. Я очень благодарен также проф. В. Л. Гинзбургу за неоднократные дискуссии по затронутым в работе вопросам и ценные указания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Гинзбург, ДАН, 30, 397 (1941). [2] V. Weisskopf, Z. f. Phys., 85, 451 (1933). [3] Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, 1935. [4] V. Weisskopf, E. Vigner, Z. f. Phys., 63, 54 (1930). [5] Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика., М., 1951.