

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342 : 539.196

Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий*

С.Д. Творогов

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 4.12.2008 г.

Обсуждается отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул при выводе выражения для коэффициента поглощения. В выражении для коэффициента поглощения появляются при этом дополнительные операторы, связанные с волновым вектором поля и с координатами центра масс. Их наличие приводит к возникновению соотношений между коэффициентами поглощения и смещенными частотами, называемых правилами сумм. Для них получены выражения через коммутаторы дополнительных операторов с гамильтонианом поглощающей свет молекулы. Изложена гипотеза «дрейфа», объясняющая появление «длинных» траекторий, выходящих за пределы элементарного объема.

Ключевые слова: длинноволновое приближение, коэффициент поглощения, правила сумм.

Введение

В данной статье речь пойдет о молекулярном газе при давлениях, когда в уширении спектральных линий преобладают столкновения молекул.

Прежде всего, надо напомнить о принципиальной многочастичности проблемы, и связано это с самим определением спектрального (для частоты ω) коэффициента поглощения κ . Действительно, по правилам электродинамики $\kappa \approx \text{Im} \epsilon$, где диэлектрическая проницаемость ϵ соотношением $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ связывает спектральные компоненты напряженности поля \mathbf{E} и индукции $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ с \mathbf{P} — дипольным моментом единицы объема. Последнее означает, что \mathbf{P} надобно вычислять для элементарного объема ΔV , который, уже в силу его определения в макроскопической электродинамике (точка в макроскопической электродинамике) и статистической физике, содержит «достаточно большое число молекул» (число последних должно гарантировать применение статистических закономерностей, что, собственно, и составляет фактическое содержание молекулярной оптики).

В проблеме контура спектральных линий господствует мнение, что все события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV . Формальным олицетворением этого убеждения будет, конечно же, длинноволновое приближение для центров масс — ведь размеры ΔV существенно меньше длины световой волны λ .

Поэтому в операторе H_{0R} взаимодействия молекул и поля последнее полагается пространственно

однородным — то, что именуется длинноволновым приближением для всех степеней свободы, включая и координаты центров масс. Тогда, после перехода к бинарному приближению, статистическая проблема упрощается до усреднения по начальным условиям одного соударения, а многочастичный аспект сводится лишь к элементарному подсчету числа столкновений в единицу времени.

Однако вполне логично предположить, что столь принципиальный элемент задачи, как многочастичность, может (а скорее всего, должен) иметь нетривиальные последствия, не сводящиеся к поправкам «в каком-то знаке после запятой». Тем более что длинноволновое приближение для центров масс отнюдь не обязательно — отказ от него не привносит в общую часть задачи никаких дополнительных технических проблем. (Разумеется, для внутримолекулярных степеней свободы длинноволновое приближение абсолютно бесспорно.)

Конечно же, надобно некое предварительное разъяснение тому, почему прежде не возникало сомнений в эффективности простейшего учета многочастичности. Дело, наверное, в том, что предмет многочисленных работ по линейной и нелинейной спектроскопии часто оказывалось резонансное поглощение кванта — процесс, когда динамика центров масс не столь существенна. При описании же периферии контура начинает играть видную роль потенциал, управляющий движением центров масс. Поэтому необходимые свидетельства надо, скорее всего, искать в спектральных интервалах, соответствующих крыльям линий и полос.

По существу, уже обозначилась принципиальная часть программы, и прием ее реализации можно классифицировать как «апостериорное доказательство от противного». Нужно снова провести

* Статья подготовлена к печати Ольгой Борисовной Родимовой (rod@iao.ru).

расчет спектрального коэффициента поглощения, но уже без длинноволнового приближения для центров масс. Затем выяснятся качественно новые последствия, приносимые этим «нетрадиционным» элементом.

1. Формула для коэффициента поглощения без длинноволнового приближения для центров масс

Положим, что в газе, необязательно состоящем из одинаковых молекул, выбран некий элементарный объем ΔV . Молекулы, заполняющие ΔV , трактуются как единая квантовая система с полностью квантовым гамильтонианом

$$H = H_0(x_0) + \sum_{\mu} H_{\mu}(x_{\mu}) + K_0(\mathbf{r}_0) + \sum_{\mu} K_{\mu}(\mathbf{r}_{\mu}) + \sum_{\mu} U_{0\mu}(x_0, x_{\mu}, \mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{\mu}). \quad (1)$$

Здесь $H_0(x_0)$ — гамильтониан внутримолекулярных степеней свободы (переменные x_0) некоторой «активной» молекулы; $H_{\mu}(x_{\mu})$ — то же самое для «буферных» молекул; K_{μ} и K_0 — операторы кинетической энергии центров масс (переменные \mathbf{r}_{μ} и \mathbf{r}_0) буферных и выбранной активной молекул; $U_{0\mu}$ — кулоновская энергия взаимодействия молекул с соответствующими индексами. Избранная «активная» молекула и есть динамическая подсистема; диссипативной объявляется ее «окружение» — второе—четвертое слагаемые (1); последнее слагаемое — описание взаимодействия подсистем.

Элементарность объема позволяет объявить его равновесную матрицу плотности $\rho^{(0)}$ гиббсовской (локальное термодинамическое равновесие), т.е.

$$\rho^{(0)} = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{H}{k\Theta}} \quad (2)$$

с множителем нормировки Ξ ($\text{Tr}\rho^{(0)} = 1$), постоянной Больцмана k и температурой Θ .

Прекрасно известна последующая вычислительная процедура, именуемая полуклассической электродинамикой. К (1) добавляется оператор H_{0R} взаимодействия электромагнитного поля и вещества, и в дипольном приближении $H_{0R} = -\sum_{\alpha} e_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \mathcal{E}(\mathbf{r}_{\alpha}, t)$;

решается в первом порядке теории возмущений по H_{0R} уравнение $i\hbar \partial \rho / \partial t = [H + H_{0R}, \rho]$ для матрицы плотности ρ ($\rho(0) = \rho^{(0)}$); вычисляется квантовое среднее $\mathbf{p}(\mathbf{r}', t) = \text{Tr} \rho(t) \mathbf{p}_0(\mathbf{r}')$ оператора дипольного момента единицы объема $\mathbf{p}_0(\mathbf{r}') = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha})$ и $\mathbf{p}(\mathbf{r}', t)$ фигурирует далее в уравнениях Максвелла.

К уже введенным обозначениям здесь добавлены: \mathcal{E} — напряженность электрического поля, e_{α} и \mathbf{r}_{α} — заряд и координата частицы с соответствующим индексом.

Итогом, с точностью до множителя

$$\kappa_0(\omega) = (4\pi\omega / c\hbar) (1 - \exp(-\hbar\omega / k\Theta)), \quad (3)$$

в длинноволновом приближении является выражение [1,2]:

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} p S(t) \rho^{(0)} p S^{-1}(t), \quad (4)$$

где $S(t)$ — оператор эволюции, отвечающий гамильтониану (1); c — скорость света; p — проекция дипольного момента активной молекулы на орт поляризации поля.

Если повторять вывод выражения для $\kappa(\omega)$, не прибегая к длинноволновому приближению для центров масс молекул, нужно учесть следующие моменты. Во-первых, написать H_{0R} как $\sum_{\mu} \mathbf{p}_{\mu} \mathbf{E}(\mathbf{r}_{\mu}, t)$.

Здесь \mathbf{p}_{μ} — оператор дипольного момента молекулы с индексом μ ; \mathbf{r}_{μ} — координаты ее центра масс; \mathbf{E} — напряженность поля (прежде \mathbf{E} полагалась не зависящей от \mathbf{r}_{μ}). Во-вторых, оператор плотности дипольного момента (в точке \mathbf{r} среды) следует вводить соотношением $\sum_{\mu} \mathbf{p}_{\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu})$.

Итогом нового расчета станет выражение для спектрального коэффициента [по-прежнему с точностью до множителя (3)]

$$\kappa(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} S(t) p D \rho S^{-1}(t) p D^{-1} A \quad (5)$$

с теми же обозначениями, что в (4).

Последствием отказа от длинноволнового приближения для центров масс оказываются операторы

$$D = e^{i\frac{\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})}, \quad A = \int_{(\Delta V)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (6)$$

с пространственной переменной \mathbf{x} , ортом \mathbf{k}_0 волнового вектора поля и координатой центра масс \mathbf{r} активной молекулы. Переход от (6) к традиционному варианту (4) обеспечивают приближения

$$D = 1, \quad A = 1, \quad (\omega / c) |\mathbf{k}_0 \mathbf{r}| \ll 1. \quad (7)$$

Собственно, (7) только формализует представленную прежде традиционную идею по поводу «снятия многочастичности» ($\mathbf{r} \in \Delta V$ и $\sqrt[3]{\Delta V} \ll$ длины волны).

Теперь уточним, применительно к теперешней задаче, обозначения квантовых индексов. Как и ранее, применительно к гамильтониану H_0 внутри-

молекулярных переменных активной молекулы для нумерации собственных функций и собственных значений используются буквы n, m . Диссипативную же подсистему сейчас имеет смысл разделить на две части: сумме $H' = \sum H_\mu$ гамильтонианов внутримолекулярных степеней свободы буферных молекул будут соответствовать индексы a , а сумме $K = K_0 + \sum K_\mu$ операторов кинетической энергии центров масс всех молекул – индекс α (K_0 относится к активной молекуле, а K_μ – к буферной). В базисе $|n\alpha\rangle$ выражение (5) можно, как и прежде, написать в виде суммы спектральных линий (с центрами ω_{nm}):

$$\kappa(\omega) = \sum_{(n,m)} \kappa_{nm}(\omega), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{nm}(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum'_{(n,m)} \langle n a_1 \alpha_1 | S | n a_2 \alpha_2 \rangle \times \\ \times \langle n a_2 \alpha_2 | p D \rho | n a_3 \alpha_3 \rangle \langle n a_3 \alpha_3 | S^{-1}(t) | n a_4 \alpha_4 \rangle \times \\ \times \langle n a_4 \alpha_4 | D^{-1} p A | m a_1 \alpha_1 \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\sum'_{(n,m)}$ означает суммирование по всем повторяющимся индексам, кроме n, m .

2. Правила сумм

Перейдем в выражении для коэффициента поглощения (5) к матричным элементам в базисе собственных функций полного гамильтониана H системы молекул. Обозначим через $|j\rangle, E_j$ квантовые индексы, собственные функции и собственные значения гамильтониана H , $\omega_{jj'} = (1/\hbar)(E_j - E_{j'})$. В этом базисе подынтегральная функция в (5) обретает вид

$$\sum_{j,j'} e^{(t/i\hbar)E_j} \langle j | p D \hat{\rho} | j' \rangle e^{-(t/i\hbar)E_{j'}} \langle j' | p D^{-1} A | j \rangle.$$

Вещественность комбинации $\langle j | p D \hat{\rho} | j' \rangle \times \langle j' | p D^{-1} A | j \rangle$ показана в [1], и поэтому

$$\operatorname{Re} \int_0^\infty e^{i(\omega - \omega_{jj'})t} dt = \pi \delta(\omega - \omega_{jj'}).$$

Итогом окажется

$$\kappa(\omega) = \sum_{jj'} \kappa_{jj'}(\omega), \quad (10)$$

$$\kappa_{jj'}(\omega) = \pi \langle j | p D \rho | j' \rangle \langle j' | p D^{-1} A | j \rangle \delta(\omega - \omega_{jj'}), \quad (11)$$

откуда с учетом $x^s \delta(x) = 0$ ($s = 1, 2, \dots$) следует, что

$$\sum_{jj'} \kappa_{jj'}(\omega) (\omega - \omega_{jj'})^s = 0, \quad s = 1, 2, \dots \quad (12)$$

После возвращения к инвариантной форме появится соотношение (следует принять во внимание

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \langle j | [H, K] | j' \rangle &= \frac{1}{\hbar} \langle j | HK - KH | j' \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar} (E_j K_{jj'} - K_{jj'} E_{j'}) = \omega_{jj'} K_{bj'} \end{aligned}$$

для произвольного оператора K)

$$\begin{aligned} \sum_{s'=0}^s C_s^{s'} (-1)^{s'} \omega^{s-s'} \frac{1}{\hbar^{s'}} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \operatorname{Tr} \hat{S}(t) p D \hat{\rho} S^{-1}(t) \times \\ \times [\dots [p D^{-1} A, \hat{H}], \hat{H} \dots \hat{H}] = 0, \\ s = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (13)$$

с биномиальными коэффициентами $C_s^{s'}$; при $s' = 0$ надо вместо коммутатора писать $p D^{-1} A$. Стоит отметить, что кажущееся более детальным $\kappa_{jj'}(\omega) (\omega - \omega_{jj'}) = 0$ фактически бесполезно, ибо от него нельзя вернуться к форме с инвариантной относительно базиса операцией Tr .

Хотя при последующих преобразованиях (13) приближений не избежать, они столь просты и надежны, что скорее их можно классифицировать как упрощения.

Все почти тривиально при $s = 1$. Для гамильтониана (1)

$$\begin{aligned} [p D^{-1} A, H] &= \left[p D^{-1} A, H_0 + K_0 + \sum_{\nu} (K_{\nu} + H_{\nu}^*) + U \right] = \\ &= [p D^{-1} A, H_0 + K_0]. \end{aligned} \quad (14)$$

В $p D^{-1} A$ входят только переменные активной молекулы, на которые оператор $\sum_{\nu} (K_{\nu} + H_{\nu})$ не

действует; U и $p D^{-1} A$ – только функции своих переменных, и коммутатор таких величин естественно нуль. Далее, из (6) и определения K_0 следует, что $[A, K_0]$ есть интеграл по ΔV от производных δ -функций и он равен нулю при совершенно естественном утверждении, что молекула – «точка» – пребывает либо внутри ΔV , либо вне его. Величина p – функция только внутримолекулярных координат, и поэтому $[p, K_0]$. Остается

$$[D^{-1}, \hat{K}_0] = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\Delta_{\mathbf{r}}, e^{-i\frac{\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})} \right] = D^{-1} \left(\frac{\hbar \omega}{mc} \mathbf{k}_0 \hat{\mathbf{p}} - \frac{\omega^2 \hbar^2}{2mc^2} \right)$$

с оператором импульса $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{r}} = -i\hbar \operatorname{grad}_{\mathbf{r}}$, массой молекулы m и оператором Лапласа $\Delta_{\mathbf{r}}$. Вторым слагаемым можно пренебречь – его отношение к первому есть $0(\hbar \omega / mc) = 0(\lambda / \lambda) \ll 1$, где v – скорость центра

масс; $\lambda = 2\pi\hbar / mv$ – длина волны Де Бройля поступательного движения; λ – длина световой волны. Итак:

$$[pD^{-1}A, \hat{H}] = [pD^{-1}A, H_0] + \frac{\hbar\omega}{mc} pD^{-1}A(\mathbf{k}_0\mathbf{p}). \quad (15)$$

При $s'=2$ подстановка (15) в $[[pD^{-1}A, H], H]$ вместо внутреннего коммутатора позволяет вычеркнуть $\sum_v (K_v + H_v)$ из второго H . Потенциал U войдет в комбинацию

$$[[pD^{-1}A, H_0], U] + \left[\frac{\hbar\omega}{mc} pD^{-1}A(\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r), U \right]. \quad (16)$$

Второе слагаемое (16) пропорционально $\text{grad}_r U$, и, игнорируя (под знаком Tr) для несомненно классических центров масс их квантовые флуктуации, можно заменить $U \rightarrow V$, где V – классический потенциал. Понятно, что $\text{grad}_r V$ пропорционален ускорению молекул, которое, конечно же, есть нуль на участке свободного пробега – а ведь только здесь и могут заявить о себе центры масс молекул. Более того, оценивая коммутатор с H_0 как $0(pD^{-1}A\omega_0\hbar)$ с $\omega_0 = 0(\omega)$ и полагая $\text{grad}_r U = 0(U/R)$ с межмолекулярным расстоянием R , увидим, что отношение второго слагаемого (16) к первому будет $0(\lambda/R)(v/c) \ll 1$.

В свою очередь, первое слагаемое (16) равно $[pD^{-1}A, [H_0 U]]$, а $[H_0 U] = [K_\xi + \tilde{U} U] = [K_\xi U]$, ибо $[\tilde{U} U] = 0$ для \tilde{U} – потенциальной энергии частиц активной молекулы; через $K_\xi = -\hbar^2(2\tilde{m})\Delta_\xi$ обозначен оператор кинетической энергии одной из таких частиц с массой \tilde{m} . Для кулоновского потенциала $\Delta_\xi U = 0$, $\text{grad}_\xi U = \text{grad}_r U$, $[\Delta_\xi U] \rightarrow 2\text{grad}_r U \text{grad}_\xi$, и оценка последнего коммутатора сводится к $0(D^{-1}A(\hbar^2/m) \times \text{grad}_r U \text{grad}_\xi p)$. Уже можно сослаться на прежнее примечание по поводу ускорения, дополнив тем соображением, что $\text{grad}_\xi p$ направлен по орту поляризации поля \mathbf{l} , но (6) гласит о движении молекул вдоль \mathbf{k}_0 , а $(\mathbf{l}\mathbf{k}_0) = 0$.

Наконец, при оценке порядка величины обсуждаемого слагаемого вместо $|\text{grad}_\xi p|$ напишем p/d с размером молекул d , и закон сохранения энергии при оптически активном столкновении предоставляет возможность заменить U на $\hbar\Delta\omega$ со смещенной частотой $\Delta\omega$. Итогом окажется $0(pD^{-1}A\hbar^2\Delta\omega/\Delta t)$ – здесь, имея в виду колебательно-вращательный спектр, полагаем $0(\hbar/\tilde{m}vd) = 0(1)$ и вводим время столкновения $\Delta t = R/v$. Такое слагаемое надо сравнить с оставшимся без изменения $[[pD^{-1}A, H_0], H_0]$ – оно, при явном занижении, будет $0(pD^{-1}A\hbar^2\Delta\omega^2)$.

Отношение предыдущего к последнему окажется $0(\tilde{\Delta}t/\Delta t)$, где $\tilde{\Delta}t = 1/\Delta\omega$ – время взаимодействия молекулы и поля. Неравенство $\Delta t \gg \tilde{\Delta}t$, применительно к периферии контура, уже неоднократно цитировалось.

Еще одно слагаемое

$$[[pD^{-1}A, H_0], K_0] = -[[K_0, pD^{-1}A], H_0],$$

и вычисление внутреннего коммутатора уже комментировалось; другой член $\left[\frac{\hbar\omega}{mc} pD^{-1}A(\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r), H_0 \right]$ просто удваивает предыдущий. Аналогично, после применения очевидного $[(\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r), K_0] = 0$, преобразуется коммутатор $\left[\frac{\hbar\omega}{mc} pD^{-1}A(\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r), K_0 \right]$.

Итак:

$$[[pD^{-1}A, H], H] = [[pD^{-1}A, H_0], H_0] + 2[[pD^{-1}A, H_0] \frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) + pD^{-1}A \left(\frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right)^2].$$

Во время оценок слагаемых с $s' > 2$ новых проблем не появляется, и далее просто выписана еще одна итерация:

$$[[[pD^{-1}A, H], H], H] = [[[pD^{-1}A, H_0], H_0], H_0] + 3[[pD^{-1}A, H_0], H_0] \left(\frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right) + 3[[pD^{-1}A, H_0] \left(\frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right)^2 + pD^{-1}A \left(\frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right)^3].$$

Последующее обобщение «по индукции» почти очевидно:

$$[[[...[[pD^{-1}A, H], H]...], H] = \sum_{s''=0}^{s'} C_s^{s''} (...[[pD^{-1}A, H_0], H_0]...], H_0] \left(\frac{\hbar\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right)^{s''}.$$

Здесь коммутатор с H берется s' раз, а коммутатор с H_0 – $(s' - s'')$ раз. По-прежнему $s' - s'' = 0$ значит «написать $pD^{-1}A$ ».

Подстановка последнего выражения в (13) дает

$$\sum_{nm} \kappa_{nm}(\omega)(\omega - \omega_{nm})^s = \sum_{s'=1}^s C_s^{s'} (-1)^{s'+1} \sum_{nm} (\omega - \omega_{nm})^{s-s'} \eta_{nm}^{(s')}, \quad s=1, 2, \dots, \quad (17)$$

$$\eta^{(s)}(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr} S(t) p D S^{-1}(t) p D^{-1} A \left(\frac{\omega}{mc} (\mathbf{k}_0\hat{\mathbf{p}}_r) \right)^s. \quad (18)$$

Функции $\eta_{nm}^{(s)}$ в (17) получаются из (18) так же, как (9) из (5).

3. Следствия из правил сумм

Обсуждение (17) и (18) имеет смысл начать с варианта, когда обсуждающиеся новые элементы в определении коэффициента поглощения игнорируются. Принципиальную сторону (17) и (18) подчеркивает некоммутативность операций: если в (17) и (18) прибегнуть к приближению (7), то это не будет совпадать с тем, что получилось бы, если бы (7) было бы изначально использовано при выводе (5). В последнем случае вместо (17) получится

$$\sum_{nm} \kappa_{nm}^{(0)}(\omega) (\omega - \omega_{nm})^s = 0, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (19)$$

и $\kappa_{nm}^{(0)}$ есть (9) в приближении (7). Результат (19) почти очевиден — ведь в коммутаторах, которые фигурировали при выводе правил сумм, после приближения (7) не будет величин, «зацепляющихся» за K_0 , и на месте (18) окажутся нули.

Теперь при $s=1$ из (19) следует, что

$$\sum_{nm} \kappa_{nm}^{(0)}(\omega) (\omega - \omega_{nm}) = 0. \quad (20)$$

(Впервые на существование соотношений вида (20) обратили внимание авторы [3] при анализе кинетического уравнения). Вывод (13) свидетельствует, что за (20) стоит фактически закон сохранения энергии при поглощении кванта. Еще одно условие

$$\kappa_{nm}^{(0)}(\omega) > 0 \quad (21)$$

показано в [1], и эта положительная определенность — следствие стационарности динамических процессов в обстановке статистического равновесия.

Совершенно очевидна явная несовместимость (20) и (21) для крыла полосы, где все величины $(\omega - \omega_{nm})$ одного знака. Однако, как мы видели, за (20) и (21) стоят совершенно непререкаемые физические принципы, что, собственно, и следует трактовать как своего рода «знак предупреждения», и знак, конечно же, очень серьезный.

Обязательно надо сделать еще одно примечание. Казалось бы, что для ω внутри полосы, когда знаки у разностей $(\omega - \omega_{nm})$ различны, можно представить исполнение (20) или (19). Формально (19) можно рассматривать как систему уравнений относительно $\kappa_{nm}^{(0)}$, выбрав то число s , которое соответствует количеству линий полосы. Но существование решения подобной однородной системы регламентирует определитель Ван-дер-Монда, и из его свойств [4] будет явствовать, что $\kappa_{nm}^{(0)}(\omega) \neq 0$ лишь тогда, когда $\omega = \omega_{nm}$, т.е. контур линии отсутствует (?!).

Возвращение к точным выражениям (17), (18) сразу же устраняет возникшую коллизию. Несложно представить, что i в определении $\hat{\mathbf{p}}_r$ приведет (при $s=1$) в (18) к смене Re на Im , а это, в соответствии с правилами электродинамики [5], — к по-

явлению показателя преломления. Последний, синхронно с левой частью (9) — конечно же, при $\kappa_{nm}^{(0)} \rightarrow \kappa_{nm}$ — меняет знак при переходе от одного крыла полосы к другому. Порождаемое «преждевременным» приближением (7) противоречие сразу же снимается.

Последствие уже состоявшегося анализа представляется вполне однозначным. Понятая роль операторов (6) и приближения (7) гласит, что гамильтониан (1) надобно писать для молекул из объема $\Delta V'$, превосходящего, и значительно, элементарный объем. В подобном случае в электродинамике говорят о пространственной дисперсии [5, 6], и сейчас речь идет об этом качестве у мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ .

Очень часто в электродинамике изучается пространственная дисперсия $\text{Re}\epsilon$ при отсутствии поглощения света ($\text{Im}\epsilon=0$). Вариант этот вообразить значительно проще, нежели пространственную дисперсию только у $\text{Im}\epsilon$, и поэтому заявление о таком качестве у $\text{Im}\epsilon$ неизбежно ставит вопрос об аналогичном свойстве на соответствующих частотах у $\text{Re}\epsilon$.

Ответ на него дает повод уже конкретно обратить внимание на некоторые особенности периферии контура. Действительно, положим, что в крыле полосы есть пространственная дисперсия коэффициента поглощения (т.е. $\text{Im}\epsilon$). Но показатель преломления ($\sim \text{Re}\epsilon$) через дисперсионные соотношения определен коэффициентом поглощения для центра линии, поэтому в крыле полосы $\text{Re}\epsilon$ соответствует обычной локальной связи между дипольным моментом и полем.

Другой, и тоже естественный, вопрос — те эффекты, которые порождает именно пространственная дисперсия $\text{Im}\epsilon$. Очень кратко остановимся на этой проблеме.

Одно из принципиальных последствий пространственной дисперсии $\text{Im}\epsilon=0$ — нарушение локального термодинамического равновесия в крыльях полос [1], и есть экспериментальные данные [7, 8] (см. их сравнение в [9]), демонстрирующие этот эффект.

Еще одну возможность обнаружить пространственную дисперсию $\text{Im}\epsilon$ предоставляет нелинейная лазерная спектроскопия [10–12]. Экспериментально наблюдались [10–12] нелинейное поглощение лазерного излучения в крыле вращательной полосы паров воды, изотопические вариации эффекта (разное поглощение изотопами сильного поля и одинаковое — слабого) и диаметрально противоположная зависимость времени релаксации от поля при резонансом и нерезонансом взаимодействиях.

Предыдущие рассуждения складываются в логическую цепочку: точные правила сумм (17), (18) — принципиальная значимость операторов (6) — надобность вводить в (19) объем, значительно превышающий элементарный, — пространственная дисперсия $\text{Im}\epsilon$ — экспериментальные последствия этого.

Обычно за пространственной дисперсией стоят дальнедействующие силы (как, например, в плазме

или кристалле) либо специфичная симметрия (типа присущей, скажем, молекулам оптически активной жидкости). Однако нет ничего подобного в «обычной» молекулярной среде, и не видно иной возможности, кроме как объявить о появлении (и значимости) длинных, превосходящих длину световой волны (или, по крайней мере, с нею сравнимых), траекторий активных молекул. Они, будучи «длиннее» размеров элементарного объема, и станут «механизмом» обсуждаемого вида пространственной дисперсии.

Преыдушие логические построения, точные вычисления и цитированные экспериментальные данные можно полагать доказательством («от противного», «на физическом уровне строгости» и т.п.) «теоремы существования»: «длинные траектории активных молекул должны быть».

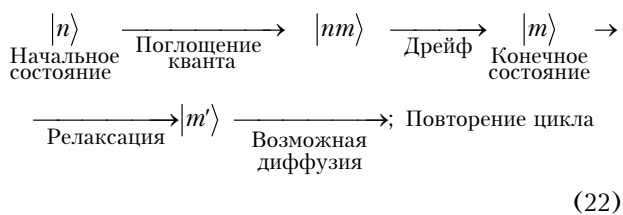
Возникает, однако, одно обстоятельство, и столь существенное, что оно вынуждает далее говорить о некоем парадоксе «длинных траекторий».

Действительно, нет никакой надежды на конструктивный анализ проблемы в терминах динамического сценария. И дело просто в том, что коэффициенты точных кинетических уравнений относительно величин (9) и аналогичных слагаемых (18) по-прежнему имеют структуру (6), но с подынтегральной функцией, отличной от нуля только на интервале соударения. А золотое правило Ферми (множитель $\exp(i\omega t)$ — формальная его предпосылка) «выберет» только те оптически активные столкновения, которые, собственно, и вносят вклад в коэффициент поглощения. И это, казалось бы, вообще снимает вопрос о какой-либо предыстории, не говоря уже о «длинных траекториях».

Возникшая ситуация, несомненно, требует некоего разъяснения на уровне «гипотезы» с последующей ее аргументацией.

4. Гипотеза о «дрейфе»

Суть версии, призванной разъяснить происхождение длинных траекторий активных молекул, представлена схемой



Здесь $|nm\rangle$ — возбужденное (нерезонансным поглощением кванта) состояние активной молекулы, не совпадающее с некоей собственной функцией ее гамильтониана; индекс m регламентируется правилами отбора. Разумеется, если молекула изолирована и для поглощения кванта необходим поэтому точный резонанс, проблемы $|nm\rangle$ нет: $|nm\rangle \equiv |m\rangle$ сразу же. Но контур линии существует всегда, и, строго говоря, вопрос о форме функции $|nm\rangle$ неизбежен.

Эвристический элемент версии обозначен термином «дрейф» — это тот самый этап эволюции молекулы, когда $|nm\rangle$ превращается серией последовательных столкновений в $|m\rangle$, что и завершает начатый поглощением света квантовый переход $n \rightarrow m$. А он обязательно должен состояться — об этом гласят незыблемые законы сохранения квантовой механики [13]. И мы, конечно же, ориентируемся на один из главных элементов квантовой теории [14] — приоритет распада «приготовленно-го» ($|nm\rangle$ в нашем случае) состояния.

Центральный пункт версии — утверждение, что при дрейфе явно нехаотическое движение активной молекулы появляется из-за корреляции между смещением центра масс и направлением его скорости. Фактически это означает, что стимулированный межмолекулярными соударениями внутримолекулярный перенос $|nm\rangle \rightarrow |m\rangle$ оказывается источником обратной связи, регламентирующей траекторию активной молекулы.

Разумеется, надо все время иметь в виду «теорему о существовании длинных траекторий» и фактическое отсутствие разумной альтернативы дрейфу. И сейчас мы приведем некоторые дополнительные доводы, высвечивающие разные стороны схемы (22).

Прежде всего отметим, что шансы спасти обязательность длинных траекторий оставляет лишь негиббсовская, зависящая от \mathbf{r} [и «цепляющаяся» поэтому за множители (6)] матрица плотности объема $\Delta V'$. В противном случае не увидим ничего иного, кроме эффекта Доплера в присутствии столкновений. К этому надо добавить, что дрейф — отнюдь не перераспределение по частотам интенсивности линии (вследствие наличия контура), а уменьшение коэффициента поглощения: по существу, молекула на время дрейфа буквально выбывает из взаимодействия с полем, т.е. лишается возможности поглотить квант — возникает своего рода «эффективное» $N' < N$ число активных молекул в единице объема.

Надо еще подчеркнуть синергетический аспект — длинные траектории, несомненно, гласят о некоем упорядочении молекулярного хаоса. И не видно другой возможности появления такого упорядочения, кроме самоорганизации квантовых флуктуаций центров масс, обычно (и, конечно же, справедливо) трактуемых как классические. Впрочем, речь идет об уровне микроскопическом: $u + \mathbf{k}_0$ нет преимуществ и нет, следовательно, макроскопического перемещения газа.

В связи с синергетическим аспектом вполне определенным выглядит тезис о «приготовленном» нерезонансным поглощением кванта состоянии $|nm\rangle$ в схеме (22) как о «спусковом крючке» дрейфа. Иными словами, несовпадение $|nm\rangle$ с собственной функцией гамильтониана активной молекулы

лы будет тем самым локальным нарушением статистического равновесия, которое и инициирует появление негиббсовской матрицы плотности у $\Delta V'$.

Заключение

Итак, отказ от длинноволнового приближения для центров масс (7) означает, что в силу физических причин при нерезонансном поглощении играют роль перемещения активных молекул на расстояния, превосходящие длину световой волны. Чтобы перевести изложенные соображения на математический язык, необходимо рассмотреть следующие главные элементы.

1) При нерезонансном взаимодействии надо специально рассматривать «окончание перехода» [см. (22)]:

$$|n\rangle \rightarrow |nm\rangle \rightarrow |m\rangle, \quad (23)$$

$|n\rangle, |m\rangle$ — собственные функции активной молекулы; $|nm\rangle$ — возбужденное состояние активной молекулы после оптически активного столкновения, не совпадающее с каким-либо из ее собственных состояний.

2) Надо принять во внимание квантовые флуктуации в статистической динамике центров масс.

3) Надо рассмотреть направленное перемещение активной молекулы из-за корреляции между смещением и направлением скорости.

Эти три элемента связаны воедино: третий механизм возникает во время процесса (23), а второй — гарантирует это некое упорядочение хаоса.

Новизна состоит здесь в утверждении существования промежуточного этапа между обычно рассматриваемыми поглощением кванта и релаксацией. Для него вводится термин «дрейф», он как раз и разъясняется при аргументации пп. 1–3, и пункты эти относятся именно к дрейфу. Подчеркивается при этом, что дрейф — характерная черта именно нерезонансного поглощения, а при резонансном взаимодействии остается прежняя картина поглощения.

S.D. Tvorogov. Centre-of-mass problem in the spectral line shape task. I. Existence of long trajectories.

Refusal is discussed of long wave approximation for centres-of-mass of molecules in derivation of absorption coefficient expression. In this case, additional operators appear in the absorption coefficient expression, which are related with wave vector of the field and coordinates of centres-of-mass of molecules. Their presence results in gaining of relations between absorption coefficients and frequency detunings, which can be named sums's rules. Expressions for them are derived through the commutators of additional operators with Hamiltonian of the absorbing molecule. Hypothesis of the «drift» is formulated, explaining the existence of long trajectories exceeding the bounds of an elementary volume.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 08-05-00317.

1. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука. 1986. 216 с.
2. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V.102. N 22. P. 8736–8745.
3. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. Влияние взаимодействия молекул на форму колебательно-вращательных полос в спектрах газов. Свойства спектральной функции // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. Вып. 5. С. 801–806.
4. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Т. 3. Ч. 1. М.: Наука, 1974. 323 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
6. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высш. школа, 1963. 620 с.
7. Ludwig C.B., Ferriso C.E., Malkmus W., Boynton T.P. High-temperature spectra of the pure-rotational band of H₂O // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1965. V. 5. P. 697–714
8. Varanasi P., Chou S., Penner S.S. Absorption coefficients for water vapor in the 600–1000 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1968. V. 8. P. 1537–1541
9. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
10. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д., Чистякова Л.К. Влияние лазерного излучения на поглощение в далеких крыльях спектральных линий // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1105–1107.
11. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. Исследование нелинейных спектроскопических эффектов при взаимодействии СО₂-лазера с атмосферными газами // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1985. Т. 49. № 3. С. 459–465.
12. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение. 1987. 128 с.
13. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 491 с.
14. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М.: Мир. 1967. 824 с.