

В.П. Лопасов

ВОЗМОЖНОСТЬ АКТИВАЦИИ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЕ ПОЛЕМ ОПТИЧЕСКОЙ БИГАРМОНИКИ

Решение проблемы активации электронного спин-орбитального взаимодействия в молекуле в основном электронно-колебательно-вращательном (ЭКВ) состоянии внешним полем открывает принципиально новые возможности управления физико-химическими свойствами газовой среды и рассеянного ею излучения, эффективностью метода диагностики среды и ее разделения по изотопическому составу, формированием и устойчивостью плазмы. Прямой путь решения этой проблемы связан с изменением соотношения величин ядерного (\mathbf{R}) и электронных (\mathbf{l}, \mathbf{s}) угловых моментов молекулы [1] при их сложении, например, с суммарным спином фотонных (\mathbf{J}_φ) возбуждающего поля в полный механический вращательный момент $\mathbf{F}' = \mathbf{J}' + \mathbf{J}_\varphi = \mathbf{R} + \mathbf{l} + \mathbf{s} + \mathbf{J}_\varphi$ (без учета ядерного спина \mathbf{I}) за счет параметрических резонансов (см. ниже).

Возможность прямого пути решения проблемы вытекает из физической симметрии. Для высоких состояний молекулы величина собственных угловых моментов электронов и возбуждающих молекул фотонов мала $|\mathbf{F}'| = |\mathbf{J}' + \mathbf{J}_\varphi| \approx |\mathbf{J}'| \gg |\mathbf{s}|, |\mathbf{J}_\varphi|, \hbar$ и их квантовые флуктуации не оказывают существенного влияния на процесс поглощения и испускания света; \hbar – постоянная Планка. Если молекула стартует из низкого вращательного состояния ($|J=1, M\rangle$) и $|\mathbf{J}'| \approx \hbar$ – угловой момент фотона) и девозбуждается в нижайшее состояние ($|J=0, M=0\rangle$) при нестационарности (суперпозиции M -подуровней) оберточного (вырожденного по проекциям углового момента \mathbf{J}') состояния $|J, M\rangle$, то значимость квантовых флуктуаций угловых моментов $\mathbf{s}, \mathbf{J}_\varphi$ повысится, и этот факт можно использовать; J и M – вращательное и магнитное квантовые числа.

Предлагается исследовать возможность активации электронного спин-орбитального взаимодействия в 2-атомной молекуле и ее фазового перехода из основного ЭКВ состояния в метастабильное спиновое-супермультиплетное состояние в поле оптической бигармоники

$$E(t) = E_1 \exp[i(\omega_1 t + \psi_1)] + E_2 \exp[i(\omega_2 t + \psi_2)] \equiv A'' \left(\frac{E_1}{E_2}, \frac{\Delta\omega}{2}, \frac{\Delta\psi}{2}, t \right) \exp \left[i\Phi'' \left(\frac{E_1}{E_2}, \omega_s, \psi_s, t \right) \right]; \quad (1)$$

$$H(t) = H_1 \exp[i(\omega_1 t + \psi_1)] + H_2 \exp[i(\omega_2 t + \psi_2)] \equiv A' \left(\frac{H_1}{H_2}, \frac{\Delta\omega}{2}, \frac{\Delta\psi}{2}, t \right) \exp \left[i\Phi' \left(\frac{H_1}{H_2}, \omega_s, \psi_s, t \right) \right], \quad (2)$$

напряженности E_1, E_2 и H_1, H_2 которого имеют линейную поляризацию, а полуразность $\Delta\omega/2 = (\omega_1 - \omega_2)/2$ и полусумма $\omega_s = (\omega_1 + \omega_2)/2$ оптических частот ω_1, ω_2 находятся в пределах «столкновительно-полевого» резонансных контуров со стартовым–основным $|J=1, M\rangle$ и оберточным $|J, M\rangle$ вращательными состояниями молекулы в отсутствие поля; $\Delta\psi/2, \psi_s$ и ψ_1, ψ_2 – полуразность, полусумма и начальные фазы волн бигармоники. Угловые скорости вращения 2-атомной молекулы как целого в состояниях $|J=1, M\rangle$ и $|J, M\rangle$ равны $\omega_0 = 2B_0$ и $\omega_j = 2B_0 J(J+1)/2$ соответственно; $B_0 = \hbar/(4\pi I_b)$ и I_b – изначальные ($t < 0$) вращательная постоянная и момент инерции молекулы.

Ключевая идея рабочей гипотезы состоит в создании процессом возбуждения молекул в поле оптической бигармоники (1), (2) такой амплитудно-фазовой согласованности динамик трех вращательных состояний $|J=1, M\rangle, |J=0, M=0\rangle, |J, M\rangle$ в любой момент времени t , при которой возникнет и накопится за определенный интервал времени T_d мультиплетное расщеп-

ление M -подуровней их оберточного состояния $|J, M\rangle$ до величины, кратной вращательной постоянной молекулы B_0 в отсутствие поля.

Реализация идеи базируется на когерентном возбуждении ансамбля молекул по каналу

$$|J=1, M=0\rangle \rightarrow |J=0, M=0\rangle \rightarrow |J, M\rangle \quad (3)$$

за полупериод

$$T_d = 1/(2\omega_0) = 1/(4B_0) = K'T_j/2 \text{ с} \quad (4)$$

их вращения в состоянии $|J=1, M=0\rangle$ амплитудно-фазовыми модуляциями [2] результирующей напряженности бигармоники (РНБ) в условиях «локального» синхронизма, не зависящего от давления газовой среды; $K' = \Sigma k$, $k = 0, 1, 2, \dots J$; $T_j = 1/\omega_j$.

Предполагается, что «локальный» синхронизм РНБ (1), (2) относительно вращательных состояний молекулы $|J, M\rangle$ и $|J=1, M\rangle$ по динамической несущей частоте

$$\omega(t) = d\Phi''(t)/dt = d\Phi'(t)/dt = \omega_s + \Omega(t)$$

в момент времени $t'_k = kT_j/2$ и ее асимметричной во времени «девиации» $\Omega(t)$ между соседними моментами $t'_k = (k + 1/2)T_j/2$ обеспечивается квадратичными штарковским и зеемановским колебаниями положений нижайшего $|0, 0\rangle$ и оберточного $|J, M\rangle$ вращательных состояний. Как следствие, смещаются и увеличиваются электронные орбиты с изменением кинетической энергии и ориентации орбит электронов относительно межъядерной оси R' молекулы, что приводит к усилению орбитального и спинового токов в молекуле с соответствующей активацией в ней электронного спин-орбитального взаимодействия.

Точнее, в условиях «локального» синхронизма между медленной и быстрой частями гамилтониана взаимодействия молекулы с полем (1), (2) возникнет параметрическая связь, а между молекулами среды и волнами оптической бигармоники самосформируется амплитудно-фазовый параметрический резонанс (АФПР). При АФПР компоненты РНБ (1), (2) регулярно воздействуют в момент времени t'_k, t''_k на начальную амплитуду, фазу процесса возбуждения молекул по каналу (3) и гасят сигналы вращательного КР на каждом четвертьпериоде $T_j/4$ полупериода T_d (4), но активируется резонансная передача энергии и момента импульса от бигармоники молекулам с накоплением мультиплетного расщепления M -подуровней состояния $|J, M\rangle$. В частности, амплитудные модуляции $A''(t)$ электрической РНБ (1) на частоте $\Delta\omega/2$ дефазировывают вращение молекул среды в стартовом состоянии $|J=1, M\rangle$ штарковским колебанием положения нижайшего состояния $|0, 0\rangle$ между соседними моментами времени t'_k и расщепляют штарковским полем оберточное состояние $|J, M\rangle$ на $\pm M$ -уровни, а фазовые модуляции $\Phi''(t)$ на несущей частоте, равной частоте оберточного состояния $|J, M\rangle$

$$\omega(t'_k) = \omega_j, \quad (5)$$

корректируют в моменты времени t''_k (k – четное) скорость дефазировки и направление движения штарковского поля. Фазовые модуляции $\Phi'(t)$ магнитной РНБ (2) на частоте (5) наводят в моменты t''_k (k – нечетное) динамическую память между низко- и высоковозбужденными M -подуровнями оберточного состояния $|J, M\rangle$, а асимметричная «девиация» $\Omega(t)$ несущей частоты $\omega(t)$ между соседними моментами времени t'_k корректирует величины этого мультиплетного расщепления, возникающего за счет амплитудно-фазовых модуляций: $A'(t), A''(t)$ и $\Phi'(t), \Phi''(t)$.

Согласно гипотезе, вероятность комбинационного перехода (3), содержащая, как обычно [3], динамический и угловой сомножители, должна рассматриваться на интервале (4) не только с учетом угловых моментов молекулы $\mathbf{J}' = \mathbf{R} + \mathbf{I} + \mathbf{s}$, но и суммарного спина фотонов \mathbf{J}_ϕ возбуждающего поля: $\mathbf{F}' = \mathbf{J}' + \mathbf{J}_\phi$. Дипольный момент перехода (3), обусловленный электронно-ядерным движением молекулы, должен прецессировать и нутировать относительно направления момента \mathbf{J}' , а вектор \mathbf{J}' – повернуться за время (4) на угол d ; $\mathbf{J}' \rightarrow \mathbf{F}'$. При этом связь вращательного момента молекулы \mathbf{R} с ее межъядерной осью R' должна динамически уменьшаться на каждом $T_j/4$ путем компенсации \mathbf{R} суммарным спином фотонов бигармоники \mathbf{J}_ϕ так,

что $|\mathbf{R} - \mathbf{J}_\phi| = 0$ и тогда $|\mathbf{F}'| = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$; $\mathbf{L} = \Sigma\mathbf{l}$, $\mathbf{S} = \Sigma\mathbf{s}$. Другими словами, АФПР молекулы и оптической бигармоники «приготавливает под себя» за время (4) симметрию тензора момента инерции и вращательную поляризуемость $\alpha_{\text{rot}}(F' = L + S, M)$ молекулы в состоянии $|J, M\rangle$ со снятым вырождением по проекциям углового момента \mathbf{F}' . Молекулы среды совершают при этом фазовый переход в системы «молекула+поле» со свойствами гироскопа относительно направления вектора \mathbf{F}' . Газовая среда из систем «молекула+поле» анизотропна. У сформированных систем «молекула+поле» вращательный момент молекулы $|\mathbf{R}|$ скомпенсирован суммарным спином фотонов $|\mathbf{J}_\phi|$, а стартовая кинетическая энергия вращения ядер – суммой из K' штарковских сдвигов $\delta k'$ состояния $|0, 0\rangle$.

Процесс взаимодействия оптической бигармоники и молекулы, трансформированной в систему «молекула+поле» за время (4), качественно изменяется. Каждая система «молекула+поле» газовой среды резонансно преобразует за каждый период T_j временного интервала

$$T_d < t < T_b \ll T_g = (\delta\omega_1 \delta\omega_2)^{-1/2} \quad (6)$$

совокупность фотонов бигармоники в фотоны рассеянного излучения частоты (5) с поворотом их плоскости поляризации на угол d ; T_b и $\delta\omega_1 \approx \delta\omega_2$ – время фазовой релаксации вращательных состояний невозмущенной молекулы и спектральная ширина компонент бигармоники. Через $T_g(c)$ системы «молекула + поле» среды распадутся на «э/м фон» + молекулы в одном из стационарных ЭКВ состояний (распадутся на «э/м фон» + ионы + электроны) и газовая среда снова станет изотропной (станет плазмой).

Изложенная гипотеза активации электронного спин-орбитального взаимодействия в молекуле полем оптической бигармоники носит радикальный характер и нуждается в прямой экспериментальной проверке. Косвенное подтверждение гипотезы получено в 1971 г, когда экспериментально было обнаружено несколько слабых линий поглощения и аномально узкое распределение интенсивности в известной линии поглощения молекулы водяного пара при воздействии на среду бигармонического излучения рубинового лазера [4]. Позднее аналогичный результат был зарегистрирован и в линии переизлучения той же молекулы при исследовании атмосферного воздуха, помещенного в динамическую штарковскую ячейку многомодового ВРЛ-спектрометра на рубине [5].

Для прямой экспериментальной проверки гипотезы необходимо, кроме условия (6) и частот $\Delta\omega/2$, ω_s , подобрать соотношение и сумму мощностей компонент бигармоники так, чтобы сумма асимметричных на каждом полупериоде $T_j/2$ квадратичных штарковских колебаний положения нижайшего вращательного состояния молекулы за время (4) была порядка $2B_0$.

При этом полезный сигнал должен возникать на частоте (5) в направлении (прямом/обратном) распространения возбуждающей бигармоники.

Автор благодарен В.Е. Зуеву за всестороннюю поддержку работы и В.П. Кочанову, М.М. Макогону, В.И. Перевалову, С.Д. Творогову за ценные критические замечания.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант N 96-05-64283.

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 889 с.
2. Александров Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. Вып. 3. С. 436–438; 1965. Т. 19. Вып. 3. С. 452–455.
3. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. // УФН. 1990. Т. 160. Вып. 10. С. 73–122.
4. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макогон М.М. // ДАН СССР. 1971. N 5. С. 1041–1043.
5. Кочанов В.П., Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1985. Т. 49. N 3. С. 516–520.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
17 июля 1996 г.

ПРИМЕЧАНИЕ РЕДАКЦИИ

Материал публикуется как "Письмо в редакцию", в котором сугубо гипотетически излагается предполагаемый сценарий для молекулы в бигармоническом поле. Редакция резервирует свое право оценки достоверности после предоставления автором развернутой аргументации.

Возможность активации спин-орбитального взаимодействия в молекуле полем оптической бигармоники 1153