

ЛЕКЦИЯ #16

ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ - 2

§ 16.1 Переходы и продольная релаксация

◆ Если подсистема S есть двухуровневая система, то итогом преобразований становится система уравнений для компонент вектора Блоха

$$\frac{du}{dt} + \Gamma_2 u = 0, \quad \frac{dv}{dt} + \Gamma_2 v = 0, \quad \frac{d\omega}{dt} + \Gamma_1 (\omega - \omega_0) = 0. \quad (1)$$

Скорость продольной релаксации Γ_1 равна сумме скоростей перехода между уровнями системы, $\Gamma_1 = \dot{W}_{12} + \dot{W}_{21}$, и определяется величиной спектральных компонент оператора взаимодействия на частоте перехода:

$$\dot{W}_{12} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |U_{12}|^2 S(\omega_{12}) \quad (2)$$

(см. § 5.2). Равновесная разность населенностей W_0 определяется выражением

$$W_0 = \frac{\dot{W}_{12} - \dot{W}_{21}}{\dot{W}_{12} + \dot{W}_{21}}. \quad (3)$$

Процессы перехода между уровнями подсистемы дают также вклад в поперечную релаксацию. Величина соответствующего вклада равна $\Gamma'_2 = \Gamma_1/2$.

◆ Рассмотренный подход к описанию релаксации точнее того, который получается в предположении воздействия на подсистему заданного широкополосного поля. Для последней модели всегда $S(\omega_{21}) = S(\omega_{12})$. В итоге устанавливается равновесие, при котором двухуровневая система будет с равными вероятностями находиться на верхнем и нижнем уровнях. В построенном выше приближении проявляется то, что система $(S + E)$ автономна, а взаимодействие между ее частями слабое. Поэтому приближенно сохраняются парциальные энергии подсистем. Если термостат E находится в состоянии термодинамического равновесия при температуре T , то из условий равенства матричных элементов перехода получаем

$$\frac{S(\omega_{21})}{S(\omega_{12})} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{21}}{kT}\right). \quad (4)$$

В итоге подсистема S за счет продольной релаксации приходит к термодинамическому равновесию при температуре термостата: равновесная разность населенностей ω_0 равна

$$\omega_0 = -\text{th}\left(\frac{\hbar\omega_{21}}{kT}\right). \quad (5)$$

Если $T \rightarrow 0$, то продольная релаксация переводит систему в основное состояние.

§ 16.2 Поперечная релаксация, однородное и неоднородное уширения

◆ Скорость поперечной релаксации складывается из двух слагаемых:

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_1}{2} + A. \quad (6)$$

Первое слагаемое учитывает вклад резонансных спектральных компонент, дающих также вклад в продольную релаксацию. Второе слагаемое учитывает вклад низкочастотных флуктуаций матричных элементов взаимодействия системы с термостатом. Динамика поперечной релаксации существенно зависит от двух параметров - характерного частотного сдвига $\delta \approx U/\hbar$, определяющего силу взаимодействия системы с окружением, и характерного времени корреляции матричных элементов взаимодействия системы с термостатом θ . Соотношение между произведением $\delta\theta$ и единицей определяет тип процесса, приводящего к поперечной релаксации. По предположению 5 скорость затухания корреляций велика в сравнении со скоростью эволюции элементов матрицы плотности. Последняя может быть оценена как δ : в результате приходим к условию $\delta\theta \ll 1$ и оценке

$$A \approx \delta^2\theta. \quad (7)$$

В этом случае невозможно экспериментально разделить ансамбль на части с разными частотами перехода. Спектральная полоса должна рассматриваться как свойственная каждому атому. Такое *уширение* называется *однородным*.

◆ Если $\delta\theta \gg 1$, то *уширение* называется *неоднородным* (ср. § 15.2) и величина Γ_2 по порядку равна спектральному сдвигу:

$$\Gamma_2 \approx \delta. \quad (8)$$

В этом случае можно говорить о мгновенном значении частоты перехода и экспериментально отделить ансамбль систем, у которого частоты переходов лежат в некотором интервале Δ , малом по сравнению с шириной полосы δ . Однородное и неоднородное уширения составляют предельные случаи, между которыми возможен непрерывный переход.

★ Рассмотрим важный пример доплеровского уширения. Характерная величина частотного сдвига равна $\delta \sim \frac{v}{c}\omega$, где v - скорость теплового движения молекул. Время корреляции спектрального сдвига может быть оценено как время свободного пробега молекул: $\theta \sim (v\sigma n)^{-1}$, где n - число молекул в единице объема, σ - газокинетическое сечения рассеяния молекул. В итоге для величины $\delta\theta$ получаем **не зависящее** от скорости теплового движения выражение

$$\delta\theta \sim \frac{\omega}{c\sigma n}. \quad (9)$$

Взяв типичные значения $\omega = \omega_s = 1.77 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\sigma = 10a_0^2 = 2.80 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $n_L = 2.69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (концентрация молекул газа при нормальных условиях), получаем $\delta\theta = 7.5 \gg 1$. Таким образом, при нормальных условиях доплеровское уширение в видимом диапазоне является **неоднородным**. Однако достаточно перейти в ближний инфракрасный диапазон ($\omega = 0.1\omega_s$) и повысить плотность газа на порядок ($n = 10n_L$), чтобы получить **однородное** доплеровское уширение с $\delta\theta = 0.075 \ll 1$. Таким образом, изменение параметров может непрерывно переводить один тип уширения в другой.

§ 16.3 Механизмы продольной релаксации

◆ Энергия кванта оптических частот $\hbar\omega_{21}$ обычно значительно больше тепловой энергии на степень свободы kT . Поэтому для большинства термостатов продольная релаксация имеет характер потери энергии системой. Важнейшим механизмом продольной релаксации является *спонтанное излучение*. Для него скорость продольной релаксации дается выражением

$$\Gamma_1^{sp} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{d}^2 \omega^3}{\hbar c^3} = \frac{1}{2} \Gamma_2^{sp}, \quad (10)$$

а равновесная разность населенностей $\omega_0 = -1$. В типичных условиях $\Gamma_1^{sp} \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$.

◆ Воздействие на двухуровневую систему заданного широкополосного внешнего поля может быть описано как релаксация. При воздействии заданного поля спектральная плотность является четной функцией частоты. В этом случае

$$\Gamma_1^{ir} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{12}|^2 S(\omega_{12}) = \frac{1}{2} \Gamma_2^{ir}. \quad (11)$$

★ Напомним: для солнечного света и стандартной двухуровневой системы (см. §5.2) $\Gamma_1^{ir} \approx 6 \text{ с}^{-1}$. Если в качестве источника поля используется лазер с несинхронизованными модами и стандартной (среднеквадратичной) частотой Раби, $V/\hbar = \Omega_s \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$, то при ширине спектральной полосы излучения $\Delta\omega \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \approx 100 \text{ см}^{-1}$ скорость индуцированной релаксации $\Gamma_1^{ir} \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ близка к пределу, устанавливаемому приближением ⑤ в § 16.1.

◆ Релаксация описывает необратимое поведение системы. Поэтому всякое необратимое поведение системы можно рассматривать как один из видов релаксации. Примером может служить поведение системы, обладающей как дискретным, так и непрерывным энергетическими спектрами и находящейся во внешнем гармоническом поле. В такой системе возможны необратимые процессы фотоионизации (см. § 3.2): роль окружения - термостата играет континуум энергетического спектра системы. Константу скорости перехода с

данного уровня в континуум можно рассматривать как скорость продольной релаксации, свойственной модели *ионизационного уширения*:

$$\Gamma_1^{ib} \approx [\alpha] a_0^2 \frac{I}{\hbar \omega} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (12)$$

Это уширение может быть обнаружено в экспериментах по рассеянию слабого резонансного излучения в присутствии сильного (ионизирующего) излучения.

☆ Чему равны температуры термостатов в приведенных трех примерах?

§ 16.4 Механизмы поперечной релаксации: неоднородное уширение

◆ Оценим значения констант поперечной релаксации для основных ее механизмов. Начнем со случаев "медленного термостата", приводящих к неоднородному уширению линий. Первым примером служит рассмотренный в предыдущей лекции доплеровский механизм уширения. В стандартных условиях для него мы получили

$$\Gamma_2 \sim \frac{v}{c} \omega \sim 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (13)$$

◆ Пусть система двухуровневых атомов образована атомами примеси, внедренными в кристаллическую решетку (модель рабочего вещества твердотельных лазеров). Оценим величину уширения линии перехода из-за взаимодействия атомов примеси между собой. Взаимодействие можно считать диполь-дипольным, $U \approx d^2/r^3$. Характерная величина частотного сдвига

$$\delta \sim \frac{\bar{U}}{\hbar} \sim \frac{d^2}{\hbar r^3} \sim \frac{nd^2}{\hbar}. \quad (14)$$

В типичных условиях ($n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) получаем $\delta \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$. Время корреляции частотного сдвига θ порядка времени релаксации кристаллической решетки. Это время чрезвычайно велико (например, у стекол превосходит сотни лет): $\theta \geq 10^9 \text{ с}$. Таким образом, уширение за счет взаимодействия атомов примеси является неоднородным ($\delta\theta \geq 10^{18}$), и его величина

$$\Gamma_2 \sim \delta \sim 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (15)$$

Близость численных значений двух констант поперечной релаксации Γ_2 (13) и (15) является случайной.

★ Тот же порядок величины имеет неоднородное уширение, возникающее из-за взаимодействия атома с дефектами решетки ионного кристалла.

§ 16.5 Механизмы поперечной релаксации: столкновительное уширение

◆ Обратимся теперь к моделям "быстрых термостатов", приводящих к однородному уширению линий. Пусть система двухуровневых атомов образована атомами, движущимися в газообразной среде (модель рабочего вещества газовых лазеров). Оценим величину уширения линии излучения из-за взаимодействия атомов с окружающим - движущимися молекулами (столкновительное уширение). Во многих случаях потенциал взаимодействия молекул на больших расстояниях можно считать степенным:

$$U(r) = \frac{C}{r^k}. \quad (16)$$

Показатель степени k может принимать различные значения в зависимости от свойств молекул газа. Важнейшими случаями являются ван-дер-Ваальсово взаимодействие ($k = 6$), резонансное диполь-дипольное взаимодействие одинаковых атомов ($k = 3$) и квадруполь-квадрупольное взаимодействие ($k = 5$). Сдвиг частоты перехода в данный момент времени есть

$$\delta(t) \approx \frac{C}{\hbar r(t)^k}. \quad (17)$$

★ Оценить значение $\overline{r(t)^{-k}}$ так, как это было сделано в параграфе § 16.4, нельзя: расстояния между молекулами меняются со временем, а величина спектрального сдвига частоты перехода сильно зависит от значения $r(t)$.

Оценку для константы поперечной релаксации можно получить из соображений размерности, приняв

$$\Gamma_2 = nF(A, v), \quad (18)$$

где n - концентрация молекул, а $A = C/\hbar$. Тогда

$$\Gamma_2 \sim n A^{\frac{2}{k-1}} v^{\frac{k-3}{k-1}}. \quad (19)$$

Эту величину можно записать в виде

$$\Gamma_2 \sim n v \sigma_r. \quad (20)$$

Правая часть представляет обратное время "спектроскопического свободного пробега", а σ_r есть сечение "спектроскопического рассеяния".