

ЛЕКЦИЯ #17 ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ - 3

§ 17.1 Механизмы поперечной релаксации: столкновительное уширение (продолжение)

◆ Для скорости поперечной релаксации при столкновениях взаимодействующих молекул в газе в предыдущей лекции была получена оценка

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

где n - концентрация молекул, $A = C/\hbar$ - константа, характеризующая степенной закон взаимодействия, а v - относительная скорость сталкивающихся молекул. Эту величину можно записать в виде

$$\Gamma_2 \sim n v \sigma_r. \quad (2)$$

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

◆ Конкретизируем задачу. Для атома примеси в буферном газе доминирующим является ван-дер-Ваальсово взаимодействие, $U \approx C/r^6$ ($k = 6$). При этом величина σ_r имеет порядок величины

$$\sigma_r \sim A^{2/5} v^{-2/5}. \quad (3)$$

Характерный поперечник спектроскопического столкновения,

$$L = \sqrt{\sigma_r} \sim a_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{1/5} \sim 6a_0, \quad (4)$$

намного превосходит размер атома - спектроскопические столкновения намного более вероятны, чем газокINETические. Соответствующая этому поперечнику величина частотного сдвига

$$\delta \sim \frac{A}{L^6} \sim 2 \cdot 10^{-5} \omega_a \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}. \quad (5)$$

Время корреляции взаимодействия можно оценить как типичное время, за которое молекула пролетит расстояние L :

$$\theta \sim \frac{L}{v} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ с}. \quad (6)$$

В обычных условиях $\delta\theta \approx 0.8$: уширение является промежуточным между однородным и неоднородным.

◆ Если газ состоит из идентичных атомов, то из-за вырождения уровней пары атомов доминирующим является диполь - дипольное взаимодействие

$$U \approx \frac{d^2}{r^3}. \quad (7)$$

В этом случае $k = 3$, и спектроскопическое сечение столкновения не зависит от скорости молекул (а значит, и от температуры газа). В этом случае

$$\sigma_r \sim Av^{-1}. \quad (8)$$

Поперечник спектроскопического столкновения

$$L = \sqrt{\sigma_r} \sim a_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{1/2} \sim 85a_0. \quad (9)$$

Соответствующая этому поперечнику величина частотного сдвига

$$\delta \sim \frac{A}{L^3} \sim 1.6 \cdot 10^{-6} \omega_a \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (10)$$

Время корреляции взаимодействия можно оценить как типичное время, за которое молекула пролетит расстояние L :

$$\theta \sim \frac{L}{v} \approx 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ с}. \quad (11)$$

В обычных условиях $\delta\theta \approx 1.0$: уширение является промежуточным между однородным и неоднородным. В результате вновь приходим к выражению

$$\Gamma_2 \approx \delta \approx \frac{nd^2}{\hbar} \approx 2.7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (12)$$

★ Выполнение условия $\delta\theta \sim 1$ для разных механизмов столкновительного уширения не случайно. Фактически расстояние L - радиус сечения спектроскопического рассеяния - есть граница области, внутри которой набег фазы поляризации $\delta\varphi \approx \delta\theta \sim 1$ из-за возмущения велик, а потому столкновение может рассматриваться как полностью сбивающее фазу колебаний поляризации.

§ 17.2 Механизмы поперечной релаксации: уширение колебаниями решетки

◆ Обсудим уширение спектральных линий атомов примеси, находящихся в кристаллической решетке, за счет колебаний этой решетки. Оценка снизу времени корреляции проста: оно не может быть меньше обратной дебаевской частоты, $\theta \leq \omega_D^{-1} \sim 10^{-13} \text{ с}$. Поэтому сразу же можно указать верхнюю границу для ширины однородной линии: $\Gamma_2 \leq 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Качественная картина этого механизма релаксации такова: смещение ионов решетки создает в месте нахождения рассматриваемого атома электрическое поле, вызывающие сдвиг частоты перехода. При данной амплитуде звуковых колебаний вклад смещений в локальное электрическое поле тем больше, чем выше частота волны.

◆ Потенциальная энергия взаимодействия электрона в атоме примеси с ионом решетки может быть записана в виде

$$U(\vec{r}, \vec{\rho}(t)) = \frac{Ze^2}{|\vec{R}_0 + \vec{r} + \vec{\rho}(t)|} \quad (13)$$

где \vec{R}_0 - равновесное расстояние от ядра примесного атома до иона решетки, $\vec{\rho}(t)$ - зависящий от времени радиус-вектор суммарного смещения ионов от равновесного положения, \vec{r} - радиус-вектор электрона относительно ядра. Разложим знаменатель в (13) по степеням отношения $|\vec{r} + \vec{\rho}(t)|/|\vec{R}_0|$. Основной (.) вклад в приводящее к релаксации взаимодействие дает член

$$\check{U} \approx \frac{Ze^2 \vec{\rho}(t) r^2}{R_0^4}. \quad (14)$$

Спектральный сдвиг частоты перехода имеет порядок $\delta \approx \langle \check{U}/\hbar \rangle$, где усреднение проводится по волновой функции примесного атома. Оценим скорость релаксации, считая ее однородной: $\delta\theta \ll 1$ и $\Gamma_2 \sim \delta^2\theta$. Тепловые колебания решетки можно представить как суперпозицию нормальных мод гармонических колебаний решетки. Если в кристалле распространяется плоская гармоническая волна - нормальная мода смещений $\vec{\rho}(t)$ вида $A_\omega \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$, то квадрат относительного смещения соседних атомов в среднем равен

$$\langle \vec{\rho}^2 \rangle \approx \frac{A_\omega^2}{2} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^2, \quad (15)$$

где ω_D - дебаевская частота - максимальная частота звуковых волн в твердом теле [ЛЛV, §66]. Кинетическая энергия атома T_ω по теореме о вириале равна половине его полной энергии:

$$T_\omega = \frac{MA_\omega^2\omega^2}{2} = \frac{E_\omega}{2}. \quad (16)$$

При температуре T средняя энергия E_ω нормальной моды колебаний решетки звуковой волны частоты ω равна, в соответствии с формулой Планка,

$$E_\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (17)$$

Это выражение позволяет определить значение A_ω^2 и, тем самым, среднеквадратичное значение смещения ионов $\langle \vec{\rho}^2 \rangle$. В результате получаем

$$\Gamma_2 \sim \left(\frac{Ze^2 a_0^2}{R_0^4 \hbar} \right)^2 \frac{\theta}{M\omega_D^2} \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} S(\omega) d\omega, \quad (18)$$

где $S(\omega)$ - спектральная плотность звуковых волн. Используем для нее приближение Дебая [ЛЛV, §66],

$$S(\omega) = 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (\omega \leq \omega_D), \quad S(\omega) = 0 \quad (\omega > \omega_D). \quad (19)$$

Основной вклад в интеграл (21) дают высокие частоты. Поэтому можно принять $\theta \approx \omega_D^{-1}$. В итоге приходим к оценке

$$\Gamma_2 \sim \left(\frac{Ze^2 a_0^2}{R_0^4 \hbar} \right)^2 \frac{\hbar}{M \omega_D^2} D_3 \left(\frac{T_D}{T} \right), \quad (20)$$

где функция $D_3(x)$ задана интегралом

$$D_3(x) = \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{z^3}{\exp z - 1} dz. \quad (21)$$

☆ Исследовать асимптотики функции $D_3(x)$ при малых и больших значениях аргумента.

★ Для примера рассмотрим рабочее вещество рубинового лазера - ионы хрома Cr^{3+} в корунде Al_2O_3 . Используя значение дебаевской температуры для корунда $T_D = \hbar \omega_D / k = 1047 \text{ К}$, для скорости поперечной релаксации за счет взаимодействия с колебаниями решетки при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) получаем $\Gamma_2 \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Экспериментальное значение $\Gamma_2 \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. При понижении температуры от 300 К до 80 К скорость релаксации падает на два порядка. При $T < 80 \text{ К}$ основную роль играет неоднородное уширение, связанное с электростатическим взаимодействием атомов друг с другом и иными неоднородностями кристалла.

★ Приведенный расчет упрощен до рискованности. Он игнорирует вклад недиагональных матричных элементов. Далее, при переходе атома в возбужденное состояние меняется его взаимодействие с соседями в решетке и, соответственно, частота колебаний. Более методично схемы расчета уширения линий примесных атомов рассмотрены в обзоре

∞ [Q79] - Осадько И.С. УФН, 1979, т.128, вып.1, с. 31-67.

§ 17.3 Теория релаксации: дополнения и критика

◆ Обсудим ограничения, присущие изложенной выше теории релаксации первого приближения.

- По неявной предпосылке (0) константы релаксации, найденные для системы в отсутствие внешнего поля, сохраняют свои значения и при воздействии на систему внешнего поля. Такое воздействие может привести к увеличению скорости изменения компонент матрицы плотности подсистемы S и нарушению предпосылки 5. Увеличение скорости изменений состояний подсистемы, скорее всего, уменьшит влияние термостата.

- Далее, под действием гармонического внешнего поля резонансные частоты двухуровневой системы сдвигаются на частоту Раби внешнего поля Ω (см. §12.1). В результате резонансное взаимодействие с термостатом происходит на иных частотах. Для того, чтобы характеристики релаксации заметно не изменились, нужно потребовать малости относительного изменения матричных элементов взаимодействия:

$$\frac{dU}{d\omega} \cdot \frac{\Omega}{U} \ll 1. \quad (22)$$

В большинстве случаев это условие выполняется, пока $\Omega \ll \omega$.

- Предпосылка ② основана на допущении, что все степени свободы термостата E приблизительно равномерно взаимодействуют с подсистемой S . Возможны исключения: например, в сильно неупорядоченных конденсированных веществах (аморфных телах) высокочастотные колебания решетки могут быть локализованы. В этом случае, несмотря на неограниченно большое число степеней свободы фононного термостата, с примесным атомом эффективно взаимодействуют немногие колебательные степени свободы, состояние которых может измениться (прогрев локального термостата).

★ В теории взаимодействия излучения с многоатомными молекулами используется модель, в которой одна из колебательных степеней свободы рассматривается как подсистема S , а остальные колебательные степени свободы образуют термостат E [АК87, с.222 и сл.]. В этом случае также число степеней свободы термостата невелико и следует учитывать возможность изменения их состояний.

📖 [АК87] Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987, - 312 с.

- Следует учитывать, что обычно переменное внешнее поле действует не только на подсистему S , но и на термостат. Предпосылка ② требует, чтобы состояние термостата не менялось заметным образом под воздействием внешнего поля.

◆ Выражения для констант релаксации получены в предположении слабости взаимодействия - в рамках теории возмущений. Если подсистема S взаимодействует сразу с несколькими термостатами, то матричные элементы можно считать некоррелированными, и складывать элементы матрицы релаксации и константы скорости релаксации.