

Итак, для расчета амплитуды отраженного полубесконечной возбужденной средой резонансного излучения полуклассическая теория излучения не применима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко Б.Б., Петров Н.С. Отражение света от усиливающих и нелинейных сред. – Минск: Наука и техника, 1988.
2. Векленко Б.А. // ЖЭТФ. – 1989. – Т.96. – С.457–471.
3. Векленко Б.А., Гусаров Р.Б., Шеркунов Ю.Б. // ЖЭТФ. – 1998. – Т.113. – С.521–538.
4. Векленко Б.А., Ткачук Г.Б. // Изв. вузов. Физика. – 1987. – №2. – С.89–93.
5. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. – М.: ГИФМЛ, 1962.
6. Земцов Ю.К., Сечин А.Ю., Старостин А.Н. // ЖЭТФ. – 1996. – Т.110. – С.1654–1687.

Московский энергетический институт

Поступило в редакцию 24.06.98.

УДК 539.194

А.Ф.КРУПНОВ, В.А.СКВОРЦОВ

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОЙ НЕАДДИТИВНОСТИ СДВИГОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ ДАВЛЕНИЕМ ГАЗОВ

Обнаружение экспериментальной неаддитивности столкновительных сдвигов молекулярных линий в спектре молекулы аммиака [1] побудило проанализировать аналогичным образом результаты теоретических расчетов сдвигов линий аммиака давлением газов [2,3].

Оказалось, что результаты конкретных расчетов сдвигов линий [2,3] в целом хорошо согласуются с экспериментом и, в частности, приводят также и к большим, сравнимым с самими сдвигами, величинам расчетной неаддитивности в комбинациях сдвигов [1]. В то же время в общетеоретической части рассмотрения в [4], анализирующей проблему аддитивности как проблему действительности предположения, что сдвиг и уширение могут быть рассматриваемы как сумма двух независимых вкладов от начального и конечного состояний перехода, авторы приходят к утверждению, что предположение аддитивности сдвигов может рассматриваться как приближение того же порядка, что и сама теория Андерсона. Причиной такого противоречия, по-видимому, является "непрозрачность" численных методов, использующихся для конкретных расчетов сдвигов линий, что и привело к тому, что большая неаддитивность расчетных значений сдвигов не была обнаружена самими авторами [4]. Целью настоящей заметки является выяснение справедливости предположения о том, что аддитивность может рассматриваться как универсальное первое приближение в теориях типа Андерсона [5,6].

Ограничимся рассмотрением переходов между уровнями вращательного спектра молекулы, учитывая их вырождение только по квантовым числам M . В этом случае изолированная линия описывается единым лоренцевским контуром (см. [6]). В приближении квазиклассической ударной теории из выражений (21.20) в [6] для параметра сдвига линии, определенного как сдвиг центра линии, отнесенный к давлению возмущающего газа, имеем¹

$$\Delta\nu_{n-v} = \nu / kT \int_0^{+\infty} \rho e^{-\Gamma} \sin \eta \, d\rho, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура газа; ν и ρ – относительная скорость и прицельное расстояние соударяющихся молекул; $\eta = \eta_v - \eta_n$; $\Gamma = \Gamma_v + \Gamma_n$; $\eta_{v,n}$, $\Gamma_{v,n}$ – усредненные по M действительные и мнимые части матрицы столкновений $S_{v,n}$ верхнего и нижнего уровней рассматриваемого перехода, которая является характеристикой уровня. С точностью до членов второго порядка теории возмущений матрица столкновений n -го уровня с энергией W_n равна [7]

¹ Ограничимся случаем моноскоростного приближения, так как усреднение по скоростям в рассматриваемом случае не имеет значения.

$$S_n = \eta_n - i\Gamma_n = -i/(h/2\pi)^2 \sum_m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t) dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega_{nm}t'} V_{nm}^*(t') dt', \quad (2)$$

где $\omega_{nm} = (W_n - W_m)/(h/2\pi)$; V_{nm} — матричные элементы энергии взаимодействия V соударяющихся молекул.

Из выражения (1) видно, что в приближении Андерсона не содержится линейного приближения для связи сдвига с η_v и η_n , поэтому ошибочно утверждение [4], что аддитивность сдвигов может рассматриваться как приближение того же порядка, что и сама теория Андерсона. Для иллюстрации этой нелинейности рассмотрим адиабатическое приближение², для которого, следуя [7], из (2) получим

$$\eta_n \cong 1/(h/2\pi)^2 \sum_m \int_{-\infty}^{+\infty} (|V_{nm}|^2 / \omega_{nm}) dt, \quad (3)$$

$$\Gamma_n \cong 0.$$

Для диполь-дипольного взаимодействия молекул на расстоянии r :

$$V = (\mu_1 \mu_2 - 3(\mu_1 n)(\mu_2 n))/r^3,$$

$r = (\rho^2 + z^2)^{1/2}$, а n — единичный вектор, направленный по r .

В этом случае из (3), проинтегрировав по t и просуммировав матричные элементы дипольных моментов и частоты переходов по квантовым состояниям взаимодействующих молекул, получим

$$\eta_n = a_n / \rho^5, \quad (4)$$

где a_n — численная характеристика n -го уровня в стационарном состоянии молекулы. Тогда для сдвига частоты перехода $n \rightarrow v$ из (1), считая $\Gamma = 0$, $\eta = (a_v - a_n)/\rho^5$ и интегрируя по ρ , получим

$$\Delta v_{n-v} = A(a_v - a_n)^{0.4}, \quad (5)$$

где A — величина, одинаковая для всех уровней молекулы³. Этот результат существенно отличается от линейной комбинации характеристик уровней в [4]. Как легко видеть, подобные расчеты могут быть произведены и для других видов взаимодействий.

Рассмотрим пример, который в принципе подобен случаю спектра молекулы аммиака.

Схема уровней и переходов приведена на рисунке.

Примем $a_1 = -2k$, $a_2 = 2k$, $a_3 = -k$, $a_4 = k$, тогда сдвиги с точностью до множителя $Ak^{0.4}$, согласно (5), запишутся так:

$$\Delta v_{13} = 1, \quad \Delta v_{34} = 2^{0.4} \approx 1.32, \quad \Delta v_{12} = 4^{0.4} \approx 1.74, \quad \Delta v_{24} = -1.$$

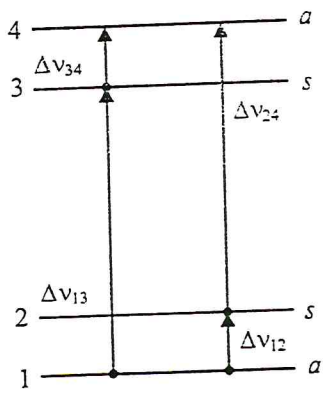
Отклонение от аддитивности

$$(\Delta v_{13} + \Delta v_{34}) - (\Delta v_{12} + \Delta v_{24}) = 1.58$$

получается того же порядка, что и величины самих сдвигов, что, очевидно, не позволяет считать в этом случае аддитивность удовлетворительным первым приближением (например, для оценки величины отсутствующего сдвига из комбинации известных величин сдвигов).

Таким образом, аддитивность сдвигов не является универсальным принципом, а может наблюдаться лишь при особых условиях (например, когда для всех переходов рассматриваемой системы минимальные расстояния ρ_0 одинаковы). С ростом точности измерений число случаев выполнения аддитивности будет, по-видимому, уменьшаться.

Рис.1. Схема уровней энергии и переходов; показаны два пути между начальным 1 и конечным 4 уровнями



² Теория Андерсона покрывает как адиабатический, так и неадиабатический случаи [5]. Условия, определяющие адиабатический и неадиабатический случаи, рассматриваются в [8]. Мы планируем рассмотреть неадиабатический случай в другом месте.

³ Такая же нелинейность получается и для варианта теории Андерсона в работе [4]. Из условия обрезания $\eta^2 + \Gamma^2 = 1 \rightarrow$

$$\rightarrow (a_v - a_n)/\rho_0^5 = 1 \quad \text{и} \quad \text{для сдвига частоты} \quad \Delta v_{n-v} \cong \nu / kT \int_{\rho_0}^{\infty} \eta \rho d\rho = \nu / kT \int_{\rho_0}^{\infty} (a_v - a_n) d\rho / \rho^4 =$$

$$= (\nu / 3kT \rho_0^3) (a_v - a_n) = A'(a_v - a_n)^{0.4}.$$

части
прог

1. Б
2. Б
3. Б
4. Б
5. А
6. Б
7. С
8. Т

УДК:

ЭЛ

неко
Знан
шетк
нитн
лу),
лирс
глас
стру
вани
опре
метн
же ч

кри
Поз
рич
мес
под
тра
зад
это
вол

где

ци
ски

Исследования сдвигов линий давлением и проблемы неаддитивности сдвигов были поддержаны частично грантами РФФИ № 97-02-16593 и РФФИ-ННИО № 98-03-04072, а также Государственной программой "Фундаментальная метрология", которым авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krupnov A. F. // J. Mol. Spectr. – 1996. – V.176. – P.124–126.
2. Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V., Buffa G., Tarrini O. // J. Chem. Phys. – 1982. – V.76(11). – P.5271–5277.
3. Baldacchini G., Buffa G., Tarrini O. // Nuovo Cim. – 1991. – V.13D. – P.719–733.
4. Buffa G., Tarrini O. // J. Mol. Spectr. – 1983. – V.101. – P.271–277.
5. Anderson P. W. // Phys. Rev. – 1949. – V.76. – P.647–661; Murphy J. S., Boggs J. E. // J. Chem. Phys. – 1967. – V.47. – P.691–702; Frost B. S. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1976. – V.9. – P.1001–1020; Boggs J. E., Mehrotra S. C. // J. Chem. Phys. – 1977. – V.66. – P.5306–5317.
6. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. – М.: Наука, 1979.
7. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. – М.: Физматгиз, 1958.
8. Таунс Ч., Шавлов А. // Радиоспектроскопия. – М.: ИЛ, 1959.

Институт прикладной физики РАН

Поступило в редакцию 20.08.98.

УДК 575.535:546.11

В.Н.ЧЕРЕПАНОВ, Н.А.СЕРГЕЕВ

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Исследование кристаллических материалов со структурными элементами, блоками (имеющими некоторое сходство с наноструктурами) является важным звеном в изучении свойств кристаллов [1–7]. Знание свойств квантово-размерных структур позволяет лучше понять динамику кристаллической решетки в области дефектов, при деформациях, при взаимодействии с различными видами электромагнитных волн и т.д. Если рассматривать структурный элемент как некий макроатом (или макромолекулу), то согласно квантовой механике можно связать его размеры с частотами поглощения. Идея моделирования квантово-размерного образования макроатомом и лежит в основе данного сообщения. Согласно этой модели, кроме значений кристаллического потенциала в ПСЭ (протонно-выделенный структурный элемент) необходимо учитывать зону повышенной электронной плотности [3], существование которой не входит в рамки общепринятой теории. Экспериментальные данные [3,6,7] позволяют определить положение этой зоны как локализованной вокруг атомного остова ПСЭ. Необходимо заметить, что атомный остов в общем случае совпадает с элементарной ячейкой, то есть состоит из того же числа атомов и имеет ту же точечную группу симметрии.

Решение уравнения Шредингера будет достаточно сложно получить при произвольных функциях кристаллического потенциала и потенциала зоны повышенной электронной плотности $U(r)$ и $V(r)$. Поэтому можно воспользоваться сферическим приближением и предположить, что функция $V(r)$ сферически симметрична внутри сферы радиуса R , окружающей атомы. Подобный метод решения имеет место в теории твердого тела как метод присоединенных плоских волн (ППВ) [8]. Основное отличие подхода, рассматриваемого в данной работе от ППВ, заключается в том, что в нашем случае нет трансляционной симметрии квантово-размерных структур [2–4]. Таким образом, имеем стандартную задачу атома, находящегося в сферически-симметричной квантовой яме [9]. Волновая функция при этом примет вид $\psi_{lm} = R_l(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Решение уравнения Шредингера для радиальной составляющей волновой функции

$$R_l'' + \frac{2}{r} \cdot R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0, \quad (1)$$

где $k^2 = 2mE / \hbar^2$, имеет вид $R_l = \frac{C}{r} j_l(kr)$.

Рассматриваемая модель, согласно экспериментальным данным, предполагает величину потенциала зоны повышенной электронной плотности достаточно большой по сравнению с кристаллическим потенциалом. Поэтому уравнение (1) записано в приближении бесконечного потенциала. Функ-