

ИНВЕРСИЯ НАСЕЛЕННОСТЕЙ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ МОЛЕКУЛ ПРИ НЕРЕЗОНАНСНОМ ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

*А. И. Пархоменко**, *А. М. Шалагин***

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

*Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 29 января 2010 г.

Теоретически исследована возможность получения инверсии населенностей на колебательных переходах молекул за счет нелинейных эффектов при поглощении излучения накачки в крыльях спектральных линий. Показано, что в молекулах возможно формирование инверсии населенностей на колебательных переходах при поглощении интенсивного излучения накачки в «синем» крыле R -ветви колебательно-вращательного спектра молекулы. Этот эффект связан с неравенством вероятностей поглощения и вынужденного испускания излучения и обусловлен столкновительными переходами между вращательными уровнями. Выяснено, что эффективная частота столкновений, приводящих к формированию инверсии населенностей, тем выше, чем больше вращательная постоянная молекулы и чем больше интенсивность излучения накачки. На примере молекулы монооксида углерода CO показано, что при поглощении интенсивного ($\sim 10^{10}$ Вт/см²) излучения накачки в «синем» крыле R -ветви может формироваться заметная инверсия населенностей и коэффициент усиления в центре R - и P -ветвей спектра молекулы может достигать значений 0.011 см^{-1} и 0.25 см^{-1} при температурах соответственно $T = 300 \text{ К}$ и $T = 100 \text{ К}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах [1–4] с атомами натрия зарегистрирован интересный эффект — возникновение лазерной генерации на резонансном переходе $3P-3S$ (D -линии) в режиме сверхсветимости (за один проход активной среды) при поглощении излучения накачки в «синем» крыле спектральной линии. Генерация наблюдалась в широком диапазоне положительных отстроек излучения накачки (до 400 см^{-1} от центра D_2 -линии [4]) и только в присутствии буферного газа при достаточно высоком его давлении (более 200 Торр).

Этот эффект, как выяснено в работах [1, 3], является следствием формирования инверсии населенностей в двухуровневой системе при поглощении непрерывного лазерного излучения в «синем» крыле спектральной линии при больших давлениях буферного газа. В работах [1, 3] это теоретически по-

казано на основе рассмотрения компаунд-системы «атом + сильное поле» («одетый» атом). Столкновения приводят к установлению равновесного (больцмановского) распределения по уровням энергии компаунд-системы, которое соответствует тому, что для двухуровневых атомов (с основным уровнем n и возбужденным m) населенности ρ_n и ρ_m нижнего и верхнего уровней связаны соотношением (в сильном поле)

$$\rho_n = \rho_m \exp(-\hbar\Omega/k_B T), \quad (1)$$

где $\Omega = \omega - \omega_{mn}$ — отстройка частоты излучения ω по отношению к частоте ω_{mn} перехода $m-n$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. В соответствии с формулой (1) при положительной отстройке частоты излучения накачки ($\Omega > 0$) населенность верхнего уровня оказывается выше населенности нижнего уровня, т. е. возникает инверсия населенностей.

Эффект формирования инверсии населенностей при нерезонансном поглощении излучения, в свою

*E-mail: par@iae.nsk.su

**E-mail: shalagin@iae.nsk.su

очередь, является следствием нарушения равенства спектральных плотностей вероятностей поглощения и вынужденного испускания излучения (спектральные плотности вторых коэффициентов Эйнштейна) при нерезонансном оптическом возбуждении и при взаимодействии частиц с термостатом [1–7]. В работах [1–7] теоретически показано, что если монохроматическое излучение взаимодействует с атомами газа в сугубо нерезонансных условиях и они испытывают частые столкновения (например, находятся в атмосфере буферного газа), то спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна для поглощения ($b_{nm}(\Omega)$) и вынужденного испускания ($b_{mn}(\Omega)$) связаны между собой соотношением

$$b_{mn}(\Omega) = b_{nm}(\Omega) \exp(-\hbar\Omega/k_B T). \quad (2)$$

В случае, когда $\hbar|\Omega| \ll k_B T$, из формулы (2) следует каноническое равенство для вероятностей поглощения и вынужденного испускания.

Из обычных уравнений баланса для населенностей уровней с учетом соотношения (2) при достаточно большой интенсивности излучения накачки ($Ib_{nm}(\Omega) \gg \Gamma_m$, где I — интенсивность излучения, Γ_m — вероятность спонтанного распада уровня m) следует формула (1) для населенностей уровней [4, 5], в соответствии с которой возможно установление инверсии населенностей и, как следствие, генерация излучения на резонансной частоте.

Для атомов как формула (1) для населенностей уровней, так и соотношение (2) между спектральными плотностями коэффициентов Эйнштейна находят простые и ясные физические толкования [1–3, 5]. Они основаны на том, что поведение термов $U_m(r)$ и $U_n(r)$ квазимолекулы, которую образуют атомы в ходе столкновения, существенно различно ($U_m(r) \neq U_n(r)$, индексы m и n соответствуют возбужденному и основному состояниям поглощающего атома, r — расстояние между сталкивающимися частицами).

Для молекул при колебательных переходах ситуация совсем иная. Колебательные состояния возбуждаются столкновениями практически одинаково ($U_m(r) \approx U_n(r)$, это обстоятельство, в частности, обуславливает эффект Дикке сужения спектральных линий [8, 9] для некоторых молекул [10–12]). Поэтому априори не ясно, возможно ли формирование инверсии населенностей на колебательных переходах в молекулах при поглощении интенсивного излучения накачки в «синем» крыле линии поглощения молекулы, как это имеет место для атомов.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения инверсии населенностей на

колебательных переходах молекул за счет нелинейных эффектов при поглощении излучения накачки в крыльях спектральных линий, а также (если эффект существует) исследование возможности лазерной генерации за счет данного эффекта.

2. ИНВЕРСИЯ НАСЕЛЕННОСТЕЙ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим задачу о влиянии столкновений на формирование населенностей колебательно-вращательных уровней молекул при нерезонансном оптическом возбуждении. Пусть имеется газ взаимодействующих с излучением молекул, находящийся в смеси с буферным газом высокого давления. Положим, что частота ω излучения накачки попадает в «синее» крыло R -ветви колебательно-вращательного спектра молекулы. Требуется выяснить, возможно ли в этих условиях формирование инверсии населенностей на колебательных переходах.

Для анализа проблемы будем использовать простейшую четырехуровневую модель колебательно-вращательных уровней молекулы (рис. 1), полагая, что в основном и в возбужденном колебательных состояниях имеются только по два вращательных уровня. Будем полагать, что между вращательными уровнями в пределах каждого колебательного состояния происходят столкновительные

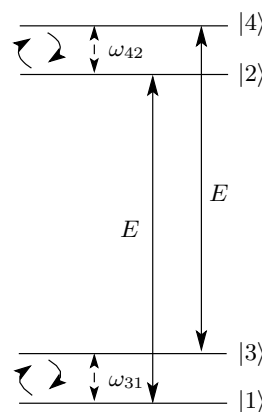


Рис. 1. Схема энергетических уровней. Сплошными стрелками обозначены переходы под действием излучения, изогнутыми — столкновительные переходы. Уровни |1> и |3> соответствуют вращательным уровням основного колебательного состояния молекулы, уровни |2> и |4> — вращательным уровням возбужденного колебательного состояния, ω_{31} и ω_{42} — частоты переходов |3>–|1> и |4>–|2>

переходы, но между колебательными состояниями столкновительных переходов нет. Анализ проведем на основе представлений о компаунд-системах «частица + сильное поле» [13] (частица, «одетая» полем) как самостоятельного физического объекта, характеризующегося своими уровнями энергии и с которым можно обращаться примерно так же, как и с обычной частицей (см., например, [14]). В частности, для «одетых» частиц справедлив общий вывод термодинамики о том, что вследствие столкновений должно установиться равновесное (больцмановское) распределение по уровням энергии. В работах [1, 3] этот подход был использован для интерпретации эффекта возникновения инверсии населенностей в двухуровневых системах при нерезонансном поглощении непрерывного излучения.

Для рассматриваемой задачи полный гамильтониан \hat{H} составной системы «поле + сталкивающиеся частицы» запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\hat{U}(t), \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_\varepsilon + \hbar\hat{V}. \quad (3)$$

Здесь \hat{H}_A и \hat{H}_ε — гамильтонианы свободной поглощающей частицы и монохроматического излучения; \hat{V} и $\hat{U}(t)$ — операторы взаимодействия поглощающих частиц с полем и с буферными частицами (столкновения). Относительное движение сталкивающихся частиц считаем классическим, поэтому оператор $\hat{U}(t)$ явно зависит от времени. Гамильтонианы \hat{H}_A , \hat{H}_ε и оператор \hat{V} определяются выражениями

$$\begin{aligned} \hat{H}_A &= \sum_i E_i |i\rangle\langle i|, \quad \hat{H}_\varepsilon = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \\ \hat{V} &= -\sqrt{\frac{2\pi\omega}{\hbar V}} \sum_{i,j} \langle i | \hat{\mathbf{d}} \mathbf{e} | j \rangle |i\rangle\langle j| (\hat{a} + \hat{a}^+), \end{aligned} \quad (4)$$

где $|i\rangle$ — стационарное состояние свободной поглощающей частицы с энергией E_i ($i = 1, 2, 3, 4$), \hat{a}^+ и \hat{a} — операторы рождения и уничтожения фотонов, $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента, \mathbf{e} — единичный вектор поляризации, V — объем, занимаемый полем.

Волновую функцию $\Psi(t)$, отвечающую полному гамильтониану \hat{H} , разложим по собственным функциям $\tilde{\psi}_k(t)$ гамильтониана \hat{H}_0 компаунд-системы «поглощающая частица + сильное поле»:

$$\Psi(t) = \sum_{k=1,2,3,4} \tilde{a}_k(t) \tilde{\psi}_k(t), \quad (5)$$

где $\tilde{a}_k(t)$ — подлежащие вычислению коэффициенты. Собственные волновые функции $\tilde{\psi}_k(t)$ гамильтониана \hat{H}_0 находятся обычным образом (см., например, [1, 13]), представим их в виде

$$\tilde{\psi}_k(t) = \tilde{\varphi}_k \exp(-i\tilde{\alpha}_k t). \quad (6)$$

Состояния $\tilde{\psi}_k(t)$ являются стационарными состояниями компаунд-системы с собственными значениями (уровнями) энергии $\hbar\tilde{\alpha}_k$. Волновые функции $\tilde{\varphi}_k$ в соотношении (6) связаны с волновыми функциями

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= |1\rangle|n\rangle, \quad \varphi_2 = |2\rangle|n-1\rangle, \\ \varphi_3 &= |3\rangle|n\rangle, \quad \varphi_4 = |4\rangle|n-1\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

стационарных состояний свободной поглощающей частицы и поля, где $|n\rangle$ — собственная функция поля, отвечающая определенному числу фотонов (в нашем случае $n \gg 1$). Соответствующая связь дается следующими формулами:

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1 &= b_1\varphi_1 + b_2\varphi_2, \quad \tilde{\varphi}_2 = b_2^*\varphi_1 - b_1\varphi_2, \\ \tilde{\varphi}_3 &= b_3\varphi_3 + b_4\varphi_4, \quad \tilde{\varphi}_4 = b_4^*\varphi_3 - b_3\varphi_4, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\Omega_1}{\Omega_{1R}}}, \quad b_2 = \frac{G_1}{|G_1|} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\Omega_1}{\Omega_{1R}}}, \\ b_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\Omega_2}{\Omega_{2R}}}, \quad b_4 = \frac{G_2}{|G_2|} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\Omega_2}{\Omega_{2R}}}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Omega_{1R} = \sqrt{4|G_1|^2 + \Omega_1^2}, \quad \Omega_{2R} = \sqrt{4|G_2|^2 + \Omega_2^2},$$

$$G_1 = \frac{\langle 2 | \hat{\mathbf{d}} \mathbf{e} | 1 \rangle E}{2\hbar}, \quad G_2 = \frac{\langle 4 | \hat{\mathbf{d}} \mathbf{e} | 3 \rangle E}{2\hbar},$$

$$\Omega_1 = \omega - \omega_{21}, \quad \Omega_2 = \omega - \omega_{43},$$

Ω_{1R}, Ω_{2R} — обобщенные частоты Раби, E — амплитуда электрического поля излучения накачки, ω_{ij} — частота перехода $|i\rangle - |j\rangle$.

Величины $\tilde{\alpha}_k$ в выражении (6), определяющие уровни энергии $\hbar\tilde{\alpha}_k$ компаунд-системы «поглощающая частица + сильное поле», даются формулами

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_1 &= \frac{E_1}{\hbar} + n\omega - \frac{\Omega_{1R} + \Omega_1}{2}, \quad \tilde{\alpha}_2 = \tilde{\alpha}_1 + \Omega_{1R}, \\ \tilde{\alpha}_3 &= \frac{E_1}{\hbar} + n\omega + \omega_{31} - \frac{\Omega_{2R} + \Omega_2}{2}, \quad \tilde{\alpha}_4 = \tilde{\alpha}_3 + \Omega_{2R}. \end{aligned} \quad (10)$$

Согласно выражениям (10) и (6) состояния $\tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_4$ компаунд-системы расположены выше состояний $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_3$ на величины обобщенных частот Раби (рис. 2).

Обратимся к формулам (8), связывающим состояния $\tilde{\varphi}_i$ и φ_i . При не слишком высокой интенсивности излучения накачки, такой что

$$4|G_i|^2 \ll \Omega_i^2, \quad i = 1, 2, \quad (11)$$

и в случае положительных отстроек частоты излучения ($\Omega_i > 0$) из (8) с учетом (7) имеем

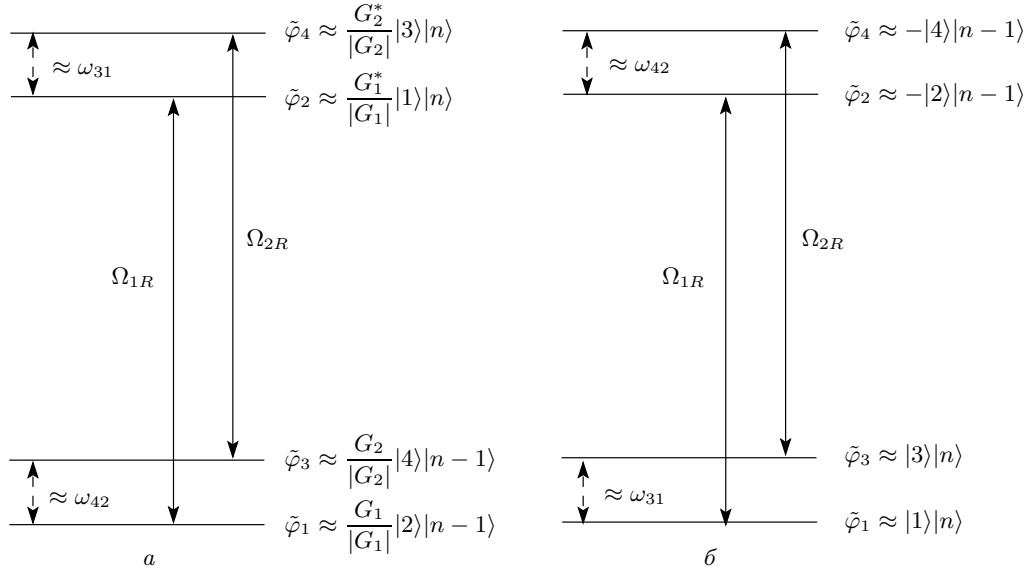


Рис. 2. Схема уровней компаунд-системы «поглощающая частица + сильное поле». При положительных отстройках частоты излучения накачки ($\Omega_1, \Omega_2 > 0$) нижние уровни компаунд-системы отвечают верхним уровням молекулы (а), при отрицательных отстройках ($\Omega_1, \Omega_2 < 0$) нижние уровни компаунд-системы отвечают нижним уровням молекулы (б)

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1 &\approx \frac{G_1}{|G_1|} |2\rangle |n-1\rangle, & \tilde{\varphi}_2 &\approx \frac{G_1^*}{|G_1|} |1\rangle |n\rangle, \\ \tilde{\varphi}_3 &\approx \frac{G_2}{|G_2|} |4\rangle |n-1\rangle, & \tilde{\varphi}_4 &\approx \frac{G_2^*}{|G_2|} |3\rangle |n\rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

т. е. нижние уровни $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_3$ компаунд-системы отвечают верхним уровням $|2\rangle, |4\rangle$ молекулы, а верхние уровни $\tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_4$ компаунд-системы — нижним уровням $|1\rangle, |3\rangle$ молекулы (рис. 2а). Если интенсивность излучения накачки ограничена дополнительным условием $|G_i|^2 \ll |\Omega_i| \omega_{31}, |\Omega_i| \omega_{42}$, то расстояние между нижними и между верхними уровнями компаунд-системы равно расстоянию между соответствующими уровнями молекулы (рис. 2а).

В случае отрицательных отстроек частоты излучения ($\Omega_i < 0$) в условиях (11) имеем

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1 &\approx |1\rangle |n\rangle, & \tilde{\varphi}_2 &\approx -|2\rangle |n-1\rangle, \\ \tilde{\varphi}_3 &\approx |3\rangle |n\rangle, & \tilde{\varphi}_4 &\approx -|4\rangle |n-1\rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

В этом случае порядок расположения в шкале энергии уровней компаунд-системы и уровней молекулы одинаков: нижним уровням компаунд-системы отвечают нижние уровни молекулы, а верхним уровням компаунд-системы — верхние уровни молекулы (рис. 2б).

Из сказанного выше ясно, что с точки зрения установления инверсии населенностей при нерезонансном поглощении непрерывного излучения представляет интерес случай положительных отстроек

частоты излучения — $\Omega_1, \Omega_2 > 0$ (рис. 2а). Если бы между нижними $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_3$ и верхними $\tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_4$ уровнями компаунд-системы происходили столкновительные переходы, то в компаунд-системе установилось бы равновесное (больцмановское) распределение по уровням энергии (разумеется, при достаточно высоком давлении газа). В соответствии с выражениями (12) это означало бы, что в молекуле населенности $N_{|2\rangle}$ и $N_{|4\rangle}$ верхних уровней $|2\rangle$ и $|4\rangle$ оказываются больше населенностей $N_{|1\rangle}$ и $N_{|3\rangle}$ нижних уровней $|1\rangle$ и $|3\rangle$ на больцмановские факторы соответственно $\exp(\hbar\Omega_{1R}/k_B T)$ и $\exp(\hbar\Omega_{2R}/k_B T)$, т. е. возникает инверсия населенностей:

$$N_{|2\rangle} = N_{|1\rangle} \exp \frac{\hbar\Omega_{1R}}{k_B T}, \quad N_{|4\rangle} = N_{|3\rangle} \exp \frac{\hbar\Omega_{2R}}{k_B T}, \quad (14)$$

$\Omega_1, \Omega_2 > 0.$

В условиях (11) не слишком высокой интенсивности излучения накачки в соотношениях (14) имеем $\Omega_{1R} \approx \Omega_1, \Omega_{2R} \approx \Omega_2$ (ср. с (1)).

Для прояснения вопроса о столкновительных переходах в составной системе «поле + сталкивающиеся частицы» рассмотрим уравнения для амплитуд вероятностей $\tilde{a}_k(t)$ в разложении волновой функции $\Psi(t)$, отвечающей полному гамильтониану \hat{H} , по собственным функциям $\tilde{\psi}_k(t)$ гамильтониана \hat{H}_0 компаунд-системы «поглощающая частица + сильное поле». Подставляя разложение (5) в уравнение Шредингера с полным гамильтонианом \hat{H} , получим

$$\begin{aligned}
 i\frac{d}{dt}\tilde{a}_1 &= \tilde{a}_1\tilde{U}_{11} + \tilde{a}_2\tilde{U}_{12}e^{i\alpha_{12}t} + \\
 &\quad + \tilde{a}_3\tilde{U}_{13}e^{i\alpha_{13}t} + \tilde{a}_4\tilde{U}_{14}e^{i\alpha_{14}t}, \\
 i\frac{d}{dt}\tilde{a}_2 &= \tilde{a}_2\tilde{U}_{22} + \tilde{a}_1\tilde{U}_{21}e^{-i\alpha_{12}t} + \tilde{a}_3\tilde{U}_{23}e^{i\alpha_{23}t} + \\
 &\quad + \tilde{a}_4\tilde{U}_{24}e^{i\alpha_{24}t}, \\
 i\frac{d}{dt}\tilde{a}_3 &= \tilde{a}_3\tilde{U}_{33} + \tilde{a}_1\tilde{U}_{31}e^{-i\alpha_{13}t} + \\
 &\quad + \tilde{a}_2\tilde{U}_{32}e^{-i\alpha_{23}t} + \tilde{a}_4\tilde{U}_{34}e^{i\alpha_{34}t}, \\
 i\frac{d}{dt}\tilde{a}_4 &= \tilde{a}_4\tilde{U}_{44} + \tilde{a}_1\tilde{U}_{41}e^{-i\alpha_{14}t} + \tilde{a}_2\tilde{U}_{42}e^{-i\alpha_{24}t} + \\
 &\quad + \tilde{a}_3\tilde{U}_{43}e^{-i\alpha_{34}t},
 \end{aligned} \tag{15}$$

где

$$\begin{aligned}
 \alpha_{ij} &= \tilde{\alpha}_i - \tilde{\alpha}_j, \quad \tilde{U}_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{U}(t) | \tilde{\varphi}_j \rangle, \\
 \tilde{U}_{ji} &= \tilde{U}_{ij}^*.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь матричные элементы \tilde{U}_{ii} характеризуют столкновительные сдвиги уровней $\tilde{\varphi}_i$ компаунд-системы, матричные элементы \tilde{U}_{ij} ($i \neq j$) характеризуют столкновительные переходы между уровнями $\tilde{\varphi}_i$ и $\tilde{\varphi}_j$ компаунд-системы ($i, j = 1, 2, 3, 4$). С учетом соотношений (8) для \tilde{U}_{ij} получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 \tilde{U}_{11} &= \frac{U_{11} + U_{22}}{2} - \frac{\Omega_1}{2\Omega_{1R}}(U_{11} - U_{22}), \\
 \tilde{U}_{22} &= \frac{U_{11} + U_{22}}{2} + \frac{\Omega_1}{2\Omega_{1R}}(U_{11} - U_{22}), \\
 \tilde{U}_{33} &= \frac{U_{33} + U_{44}}{2} - \frac{\Omega_2}{2\Omega_{2R}}(U_{33} - U_{44}), \\
 \tilde{U}_{44} &= \frac{U_{33} + U_{44}}{2} + \frac{\Omega_2}{2\Omega_{2R}}(U_{33} - U_{44}), \\
 \tilde{U}_{12} &= \frac{G_1^*}{\Omega_{1R}}(U_{11} - U_{22}), \\
 \tilde{U}_{13} &= b_1^*b_3U_{13} + b_2^*b_4U_{24}, \\
 \tilde{U}_{14} &= b_1^*b_4U_{13} - b_2^*b_3U_{24}, \\
 \tilde{U}_{24} &= b_2b_4^*U_{13} + b_1b_3^*U_{24}, \\
 \tilde{U}_{34} &= \frac{G_2^*}{\Omega_{2R}}(U_{33} - U_{44}), \\
 \tilde{U}_{23} &= b_2b_3U_{13} - b_1^*b_4U_{24}, \\
 U_{ij} &= \langle \varphi_i | \hat{U}(t) | \varphi_j \rangle.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Матричные элементы U_{ii} характеризуют сдвиги уровней $|i\rangle$ активной частицы за счет столкновений, матричные элементы U_{13} и U_{24} характеризуют столкновительные переходы соответственно между уровнями $|1\rangle-|3\rangle$ и $|2\rangle-|4\rangle$. Мы полагаем, что между колебательными состояниями столкновительных переходов нет, поэтому

$$U_{12} = U_{21} = U_{14} = U_{41} = U_{23} = U_{32} = U_{34} = U_{43} = 0.$$

Заметим, что матричные элементы \tilde{U}_{ij} содержат в себе как параметры исходного оператора взаимодействия сталкивающихся частиц, так и параметры излучения. Это значит, что в акте столкновения участвует квант поля излучения.

В условиях (11) при не слишком высокой интенсивности излучения накачки (или достаточно больших отстройках частоты излучения) из выражений (17) получаем

$$\begin{aligned}
 \tilde{U}_{11} &= \begin{cases} U_{22}, & \Omega_1 > 0, \\ U_{11}, & \Omega_1 < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{22} &= \begin{cases} U_{11}, & \Omega_1 > 0, \\ U_{22}, & \Omega_1 < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{33} &= \begin{cases} U_{44}, & \Omega_2 > 0, \\ U_{33}, & \Omega_2 < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{44} &= \begin{cases} U_{33}, & \Omega_2 > 0, \\ U_{44}, & \Omega_2 < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{12} &= \frac{G_1^*}{|\Omega_1|}(U_{11} - U_{22}), \\
 \tilde{U}_{13} &= \begin{cases} \frac{G_1^*}{|G_1|} \frac{G_2}{|G_2|} U_{24}, & \Omega_i > 0, \\ U_{13}, & \Omega_i < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{14} &= \begin{cases} \frac{G_2^*}{|G_2|} \frac{|G_1|}{\Omega_1} U_{13} - \frac{G_1^*}{|G_1|} \frac{|G_2|}{\Omega_2} U_{24}, & \Omega_i > 0, \\ \frac{G_2^*}{|\Omega_2|} U_{13} - \frac{G_1^*}{|\Omega_1|} U_{24}, & \Omega_i < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{24} &= \begin{cases} \frac{G_1}{|G_1|} \frac{G_2^*}{|G_2|} U_{13}, & \Omega_i > 0, \\ U_{24}, & \Omega_i < 0, \end{cases} \\
 \tilde{U}_{34} &= \frac{G_2^*}{|\Omega_2|}(U_{33} - U_{44}), \\
 \tilde{U}_{23} &= \begin{cases} \frac{G_1}{|G_1|} \frac{|G_2|}{\Omega_2} U_{13} - \frac{G_2}{|G_2|} \frac{|G_1|}{\Omega_1} U_{24}, & \Omega_i > 0, \\ \frac{G_1}{|\Omega_1|} U_{13} - \frac{G_2}{|\Omega_2|} U_{24}, & \Omega_i < 0. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Выясним на основе формул (18) и (15), возможны ли столкновительные переходы между нижними $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_3$ и верхними $\tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_4$ уровнями компаунд-системы (они приводят к установлению равновесного больцмановского распределения по уровням энергии). Примем во внимание то обстоятельство, что в молекулах колебательные состояния возмущаются столкновениями практически одинаково. С учетом этого факта в (18) примем, что

$$U_{11} = U_{22}, \quad U_{33} = U_{44}. \tag{19}$$

Кроме того, будем считать одинаковыми характеристики столкновительных переходов между вращательными уровнями в основном и в возбужденном колебательных состояниях молекулы (между уровнями $|1\rangle-|3\rangle$ и $|2\rangle-|4\rangle$):

$$U_{13} = U_{24}. \quad (20)$$

Условия (19), (20) влияют, как видно из формулы (18), на величину четырех матричных элементов: элементы \tilde{U}_{12} и \tilde{U}_{34} обращаются в нуль¹⁾, а элементы \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} приобретают дополнительный (к малой величине $|G_i|/\Omega_i$) параметр малости, обусловленный возникновением разности близких друг к другу величин $|G_1|/|\Omega_1|$ и $|G_2|/|\Omega_2|$. Тем не менее наличие матричных элементов \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} обеспечивает столкновительные переходы между уровнями $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_4$ и $\tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_3$ компаунд-системы. Это делает возможным установление равновесного бальцовского распределения по уровням энергии компаунд-системы, что в случае положительных отстроек частоты излучения означает формирование инверсии населенностей на колебательных переходах в молекулах (см. (14)).

Найдем теперь величины матричных элементов \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} в условиях (20). Для этого достаточно найти разность $|G_2|/|\Omega_2| - |G_1|/|\Omega_1|$. Пусть нижние уровни $|1\rangle$ и $|3\rangle$ поглощающих частиц (см. рис. 1) соответствуют вращательным уровням J и $J+1$ (J — вращательное квантовое число) основного колебательно-го состояния двухатомной молекулы. Тогда верхние уровни $|2\rangle$ и $|4\rangle$ поглощающих частиц соответствуют вращательным уровням $J+1$ и $J+2$ ($J-1$ и J) возбужденного колебательно-го состояния молекулы, если рассматривать поглощение излучения в R -ветви (P -ветви) колебательно-вращательного спектра молекулы. В данном случае для отстроек частот имеет место соотношение

$$\Omega_1 = \Omega_2 \pm 2B, \quad (21)$$

где B — вращательная постоянная, знаки «+» и «-» соответствуют поглощению излучения в R - и P -ветвях спектра. Для расчета частот Раби $|G_1|, |G_2|$ воспользуемся соотношением

$$|G_{mJ\pm 1-nJ}|^2 = \frac{I\lambda_{mJ\pm 1-nJ}^3 A_{mJ\pm 1\rightarrow nJ}}{16\pi^2\hbar c}, \quad (22)$$

¹⁾ Напомним, что в случае двухуровневых атомов именно отличие от нуля матричного элемента \tilde{U}_{12} , обусловленное разными столкновительными сдвигами уровней ($U_{11} \neq U_{22}$), приводит к установлению равновесного бальцовского распределения по уровням энергии [1, 3].

где $|G_{mJ\pm 1-nJ}|$ — частота Раби для колебательно-вращательного перехода $mJ \pm 1 - nJ$ (индексы m и n относятся к возбужденному и основному колебательным состояниям), I — интенсивность излучения, $\lambda_{mJ\pm 1-nJ}$ — длина волны для перехода $mJ \pm 1 - nJ$, $A_{mJ\pm 1\rightarrow nJ}$ — вероятность спонтанного радиационного перехода $mJ \pm 1 \rightarrow nJ$. Вероятности радиационных переходов в R - и P -ветвях спектра даются формулами [15, 16]

$$\begin{aligned} A_{mJ+1\rightarrow nJ} &= \frac{4\omega^3 |d_{mn}|^2}{3\hbar c^3} \frac{J+1}{2J+3}, \\ A_{mJ-1\rightarrow nJ} &= \frac{4\omega^3 |d_{mn}|^2}{3\hbar c^3} \frac{J}{2J-1}, \end{aligned} \quad (23)$$

где d_{mn} — колебательный матричный элемент дипольного момента, ω — частота излучения. Используя соотношения (21)–(23), при условиях $J \gg 1$, $|\Omega_1| \gg 2B$ находим, что

$$\frac{|G_2|}{|\Omega_2|} - \frac{|G_1|}{|\Omega_1|} \approx \frac{|G_1|}{|\Omega_1|} \left(\frac{2B}{|\Omega_1|} + \frac{1}{4J^2} \right). \quad (24)$$

Следовательно, для величин матричных элементов $\tilde{U}_{14}, \tilde{U}_{23}$ в условиях (20) справедливо следующее выражение:

$$|\tilde{U}_{14}| = |\tilde{U}_{23}| \approx \frac{|G_1|}{|\Omega_1|} \left(\frac{2B}{|\Omega_1|} + \frac{1}{4J^2} \right) |U_{13}|. \quad (25)$$

В этом выражении первое слагаемое в скобках, пропорциональное вращательной постоянной B , обусловлено различием отстроек Ω_1 и Ω_2 частоты излучения (21), которое, в свою очередь, является следствием неэквидистантности вращательных уровней молекулы. Второе слагаемое в скобках, зависящее от J , обусловлено различием вероятностей спонтанных радиационных переходов для соседних линий в колебательно-вращательном спектре молекулы. Первое слагаемое больше второго практически во всей области спектра, за исключением начала полосы поглощения (при небольших значениях J). В этом легко убедиться, воспользовавшись известным выражением для значения $J = J_{max}$, на которое приходится максимум интенсивности линий колебательно-вращательного спектра поглощения молекул (центр R - и P -ветвей спектра) [17]:

$$J_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\hbar B}} - \frac{1}{2}. \quad (26)$$

Выражение в скобках в формуле (25) при значении $J = J_{max}$ принимает вид

$$\frac{2B}{|\Omega_1|} + \frac{1}{4J_{max}^2} \approx \frac{2B}{|\Omega_1|} + \frac{\hbar B}{2k_B T}. \quad (27)$$

Отсюда видно, что для центра R - и P -ветвей спектра даже при большой отстройке частоты $|\Omega_1| \approx \approx k_B T / \hbar$ второе слагаемое в четыре раза меньше первого.

Как уже отмечалось выше, ненулевые значения матричных элементов \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} означают наличие столкновительных переходов между верхними и нижними уровнями компаунд-системы, что в итоге может привести к формированию инверсии населенностей на колебательных переходах в молекулах в случае положительных отстроек частоты излучения. Согласно выражению (25), эффект в молекулах обеспечивается столкновительными переходами между вращательными уровнями ($U_{13} \neq 0$). При этом, чем больше вращательная постоянная B и чем больше интенсивность излучения накачки, тем выше скорость столкновительных переходов, приводящих к формированию инверсии населенностей.

В заключение данного раздела обратим внимание на следующее обстоятельство. В рассмотренной нами модели скорость радиационно-столкновительных процессов, изменяющих колебательное состояние молекулы, характеризуется матричными элементами \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} . Наличие знака «минус» в формулах для \tilde{U}_{14} и \tilde{U}_{23} в (18) означает, что в молекулах величины матричных элементов, характеризующих радиационно-столкновительные процессы, существенно меньше величин соответствующих матричных элементов для атомов. Вследствие этого следует ожидать, что для молекул в далеком крыле линии поглощения излучения должно быть существенно меньше, чем было бы при лоренцевском контуре с ударной полушириной. Это обстоятельство подтверждается в экспериментах [18–20] и указывает на то, что для молекул рассматриваемый нами эффект формирования инверсии населенностей будет заметно слабее, чем для атомов.

3. БАЛАНСНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Мы выяснили, что если частота интенсивного излучения накачки попадает в «синее» крыло R -ветви колебательно-вращательного спектра молекулы, то при достаточно больших давлениях газа и высокой интенсивности излучения может формироваться инверсия населенностей на колебательных переходах. В частности, это означает, что для молекул спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна для поглощения и вынужденного испускания связаны между собой соотношениями типа (2)

аналогично тому, как это имеет место для атомов (см. Введение). Для рассмотренной выше простейшей четырехуровневой модели колебательно-вращательных уровней молекулы (рис. 1) связь (14) для населенностей нижних и верхних уровней молекулы означает, что спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна удовлетворяют соотношениям (в условиях (11) не слишком высокой интенсивности излучения накачки, когда $\Omega_{1R} \approx |\Omega_1|$, $\Omega_{2R} \approx |\Omega_2|$)

$$b_{21}(\Omega_1) = b_{12}(\Omega_1) \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_1}{k_B T}\right),$$

$$b_{43}(\Omega_2) = b_{34}(\Omega_2) \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_2}{k_B T}\right).$$
(28)

Исследуем теперь возможность усиления излучения (или лазерной генерации) на колебательно-вращательных переходах в молекулах за счет данного эффекта. Рассмотрим взаимодействие излучения накачки с молекулами, находящимися в атмосфере буферного газа. Концентрацию N молекул полагаем много меньшей концентрации N_b буферного газа ($N \ll N_b$). Будем использовать модель молекулы с двумя колебательными уровнями n (основной уровень) и m (первый возбужденный уровень), каждый из которых имеет систему вращательных подуровней. Будем полагать, что между вращательными уровнями двух колебательных состояний разрешены переходы только с $\Delta J = \pm 1$, т. е. колебательно-вращательный спектр молекулы имеет только R - и P -ветви (двухатомные молекулы или валентные моды колебаний в линейных молекулах). Равновесной термической населенностью верхнего колебательного уровня пренебрежем, полагая энергию колебательного кванта достаточно большой по сравнению с $k_B T$. Столкновительную релаксацию будем описывать с помощью одной из разновидностей модели сильных столкновений [9]. В рамках этой модели вращательную релаксацию будем характеризовать частотой столкновений ν_R , устанавливающейся больцмановское распределение $W_B(J)$ по вращательным уровням J и не меняющей колебательное состояние. Колебательную релаксацию будем описывать частотой столкновений ν_{VT} , приводящих к тушению возбужденного колебательного состояния m с одновременным установлением больцмановского распределения по вращательным уровням основного колебательного состояния. Балансные уравнения для населенностей в данной модели имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{mJ}}{dt} &= -(\nu_R + \nu_{VT} + A_{mJ})\rho_{mJ} + \\ &+ \nu_R \rho_m W_B(J) + N(P_{PJ+1} + P_{RJ-1}), \\ \frac{d\rho_{nJ}}{dt} &= -\nu_R \rho_{nJ} + (\nu_R \rho_n + \nu_{VT} \rho_m)W_B(J) + \\ &+ A_{mJ+1 \rightarrow nJ} \rho_{mJ+1} + A_{mJ-1 \rightarrow nJ} \rho_{mJ-1} - \\ &- N(P_{PJ} + P_{RJ}). \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь ρ_{iJ} — населенность вращательного уровня J колебательного состояния i ($i = m, n$), $\rho_i = \sum_J \rho_{iJ}$ — населенность колебательного состояния i , $N = \rho_m + \rho_n$ — концентрация молекул, $A_{mJ \pm 1 \rightarrow nJ}$ — вероятность спонтанного радиационного перехода $mJ \pm 1 \rightarrow nJ$, $A_{mJ} = A_{mJ \rightarrow nJ-1} + A_{mJ \rightarrow nJ+1}$ — вероятность спонтанного распада уровня J возбужденного колебательного состояния m . Больцмановское распределение по вращательным уровням при $\hbar B \ll k_B T$ дается формулой [21]

$$W_B(J) = \frac{\hbar B}{k_B T} (2J + 1) \exp\left(-\frac{\hbar B J(J+1)}{k_B T}\right). \quad (30)$$

Величины P_{RJ} и P_{PJ} в (29) суть вероятности поглощения излучения молекулой на частотах $\omega_{mJ \pm 1 \rightarrow nJ}$ переходов $mJ \pm 1 \rightarrow nJ$ соответственно в R - и P -ветвях спектра молекулы:

$$\begin{aligned} P_{iJ} &= \frac{1}{N} \frac{2|G_{iJ}|^2 \Gamma_{oc}(\Omega_{iJ})}{\Gamma^2 + \Omega_{iJ}^2} \times \\ &\times \left[\frac{g_{J \pm 1}}{g_J} \rho_{nJ} - \rho_{mJ \pm 1} \exp\left(-\frac{\hbar \Omega_{iJ}}{k_B T}\right) \right], \\ |G_{iJ}|^2 &= \frac{I \lambda^3}{16\pi^2 \hbar c} \frac{A_{mJ \pm 1 \rightarrow nJ}}{A_{mJ \pm 1 \rightarrow nJ}}, \quad i = R, P, \\ \Omega_{RJ} &\equiv \omega - \omega_{mJ+1 \rightarrow nJ} = \Omega_0 - 2B(J+1), \\ \Omega_{PJ} &\equiv \omega - \omega_{mJ-1 \rightarrow nJ} = \Omega_0 + 2BJ. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь Ω_{RJ} и Ω_{PJ} — отстройки частоты излучения ω от частот соответствующих переходов, $\Omega_0 = \omega - \omega_0$ — отстройка частоты излучения от частоты ω_0 начала полосы, $g_J = 2J+1$ — статистический вес вращательного уровня J , $|G_{RJ}|$ и $|G_{PJ}|$ — частоты Раби для соответствующих колебательно-вращательных переходов, Γ — ударная полуширина линии поглощения, которая принимается одинаковой для всех колебательно-вращательных переходов. Величина $\Gamma_{oc}(\Omega_{iJ})$ ($i = R, P$), зависящая от отстройки частоты излучения, есть скорость фазовой релаксации [13] (скорость сбоя фазы осциллятора) при большой отстройке частоты ($|\Omega_{iJ}| \gg \Gamma$, крыло линии поглощения). Хорошо известно, что контур линии в центральной части описывается лоренцевской кривой. Однако в далеком крыле линии наблюдается значительное отклонение от лоренцевского контура [18–20]. Откло-

нение истинного контура линии от лоренцевского обычно характеризуется функцией $\chi(\Omega_{iJ})$ [18–20]:

$$\Gamma_{oc}(\Omega_{iJ}) = \chi(\Omega_{iJ})\Gamma. \quad (32)$$

При небольшой отстройке частоты излучения ($|\Omega_{iJ}| \lesssim \Gamma$) функция $\chi(\Omega_{iJ}) = 1$ и величина $\Gamma_{oc}(\Omega_{iJ})$ становится равной ударной полуширине линии поглощения Γ . Множитель $\exp(-\hbar \Omega_{iJ}/k_B T)$ при $\rho_{mJ \pm 1}$ в формуле (31) отражает то обстоятельство, что при $|\Omega_{iJ}| \gg \Gamma$ в соотношениях типа (28) для спектральных плотностей коэффициентов Эйнштейна становится существенным экспоненциальный множитель. Формулы (31) для P_{iJ} справедливы при положительных отстройках частоты $\Omega_{iJ} > 0$ (см. [4]).

Далее для упрощения задачи будем полагать, что статистические веса вращательных уровней и вероятности спонтанных радиационных переходов не зависят от J (это справедливо при не слишком малых J):

$$g_{J \pm 1} \approx g_J, \quad A_{mJ \rightarrow nJ-1} \approx A_{mJ \rightarrow nJ+1} \approx A, \quad (33)$$

где A не зависит от J . Также будем полагать не зависящими от J длины волн переходов в формулах для частот Раби (31), приняв для них значение $\lambda = 2\pi c/\omega_0$, соответствующее длине волны для начала полосы: $\lambda_{mJ \pm 1 \rightarrow nJ} \approx \lambda$.

Еще одно существенное упрощение задачи допускается в случае, когда отстройки Ω_{RJ} и Ω_{PJ} частоты излучения велики по сравнению с шириной R - и P -ветвей спектра молекулы. В этом случае отстройки Ω_{RJ} и Ω_{PJ} можно полагать не зависящими от J и равными соответственно отстройкам Ω_R и Ω_P частоты излучения от центра R - и P -ветвей:

$$\begin{aligned} \Omega_{RJ} &\approx \Omega_R = \Omega_0 - 2B(J_{max} + 1), \\ \Omega_{PJ} &\approx \Omega_P = \Omega_0 + 2BJ_{max}, \end{aligned} \quad (34)$$

где величина J_{max} определена в (26). Ширина $\Delta\omega$ R - и P -ветвей примерно равна $2BJ_{max}$ и с учетом этого условие применимости приближения (34) принимает вид

$$\Delta\omega \approx \frac{k_B T}{\hbar J_{max}} \ll \Omega_R. \quad (35)$$

Будем также полагать, что характерное время вращательной релаксации мало по сравнению с другими характерными временами задачи. Это позволяет полагать, что населенности вращательных уровней в каждом колебательном состоянии близки к равновесным значениям:

$$\rho_{iJ} \approx \rho_i W_B(J), \quad i = m, n. \quad (36)$$

С учетом этих приближений уравнения (29) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{mJ}}{dt} &= -(\nu_{VT} + 2A) \rho_m W_B(J) + \\ &\quad + N (P_{PJ+1} + P_{RJ-1}), \\ \frac{d\rho_{nJ}}{dt} &= \nu_{VT} \rho_n W_B(J) + A \rho_m [W_B(J-1) + \\ &\quad + W_B(J+1)] - N (P_{PJ} + P_{RJ}), \end{aligned} \quad (37)$$

где

$$\begin{aligned} P_{iJ} &= \frac{\varkappa_i (\nu_{VT} + 2A)}{N} \times \\ &\quad \times [\rho_n W_B(J) - \xi_i \rho_m W_B(J \pm 1)], \\ \xi_i &= \exp\left(-\frac{\hbar \Omega_i}{k_B T}\right), \\ \varkappa_i &= \frac{2|G|^2 \Gamma_{oc}(\Omega_i)}{(\nu_{VT} + 2A)(\Gamma^2 + \Omega_i^2)}, \\ |G|^2 &= \frac{I \lambda^3 A}{16\pi^2 \hbar c}, \quad i = R, P. \end{aligned} \quad (38)$$

В отличие от уравнений (29), в уравнения (37) не входит частота столкновений ν_R , что является следствием принятого нами допущения о быстрой вращательной релаксации. Величины \varkappa_R и \varkappa_P имеют смысл параметров насыщений для колебательно-вращательных переходов в центрах соответственно R - и P -ветвей (при $J = J_{max}$).

Суммируя уравнения (37) по J , в стационарных условиях получаем следующее выражение для разности населенностей колебательных уровней m и n :

$$\rho_m - \rho_n = N \frac{(1 - \xi_P) \varkappa_P + (1 - \xi_R) \varkappa_R - 1}{1 + (1 + \xi_P) \varkappa_P + (1 + \xi_R) \varkappa_R}. \quad (39)$$

Из формулы (39) следует, что на переходе $m \rightarrow n$ возможно возникновение инверсии населенностей, если выполнено условие

$$(1 - \xi_P) \varkappa_P + (1 - \xi_R) \varkappa_R > 1. \quad (40)$$

Для выполнения этого условия необходима достаточно высокая интенсивность излучения накачки, чтобы величина параметров насыщения \varkappa_R или \varkappa_P была больше единицы. Заметная инверсия может установиться только при больших отстройках частоты Ω_R или Ω_P . При небольших отстройках частоты ($\Omega_R, \Omega_P \lesssim \Gamma$) параметры ξ_R и ξ_P близки к единице и поэтому инверсия населенностей исчезающе мала.

Для разности населенностей на колебательно-вращательных переходах с учетом (36) получаем

$$\begin{aligned} \rho_{mJ \pm 1} - \rho_{mJ} &= \rho_m W_B(J \pm 1) - \rho_n W_B(J) \approx \\ &\approx (\rho_m - \rho_n) W_B(J) \end{aligned} \quad (41)$$

(при не слишком малых J можно полагать, что $W_B(J \pm 1) \approx W_B(J)$). Согласно (41), инверсия населенностей на колебательно-вращательных переходах возникает, если выполнено условие (40).

Установление инверсии населенностей на колебательно-вращательных переходах при нерезонансном оптическом возбуждении означает возможность усиления и генерации излучения на частотах этих переходов. Коэффициент усиления $g(J)$ излучения в центре линии на переходах $mJ \pm 1 \rightarrow nJ$ в R - и P -ветвях связан с разностью населенностей уровней соотношением

$$\begin{aligned} g(J) &= \frac{\lambda^2 A}{4\pi \Gamma} (\rho_{mJ \pm 1} - \rho_{nJ}) \approx \\ &\approx \frac{\lambda^2 A}{4\pi \Gamma} (\rho_m - \rho_n) W_B(J), \end{aligned} \quad (42)$$

где разность $\rho_m - \rho_n$ определена в формуле (39).

4. ОЦЕНКА ОЖИДАЕМОГО ЭФФЕКТА

Оценим теперь на основании формул (39), (42) величину эффекта на примере молекулы монооксида углерода CO. В качестве буферного газа возьмем гелий.

Для молекулы CO начало полосы колебательно-вращательных переходов находится на частоте $\nu = 2143 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 4.67 \text{ мкм}$), вращательная постоянная $B/2\pi c = 1.93 \text{ см}^{-1}$ [22]. При температурах $T = 300 \text{ К}$ и $T = 100 \text{ К}$ (ниже исходные данные и оценки приведены именно для этих температур) центрам R - и P -ветвей спектра соответствуют значения соответственно $J_{max} = 7$ и $J_{max} = 4$.

В качестве источника излучения накачки можно использовать оптический параметрический генератор (ОПГ) среднего ИК-диапазона на кристалле тиогаллата ртути HgGa_2S_4 с накачкой импульсно-периодическим Nd:YAG-лазером [23]. Излучение ОПГ имеет следующие характеристики: диапазон плавной перестройки длины волны генерации 3.7–5.7 мкм, длительность импульса 3 нс, энергия импульса 3 мДж, импульсная мощность 1 МВт, частота повторения 20 Гц. При фокусировке такого излучения можно получить достаточно высокую интенсивность излучения $I \sim 10^{10} \text{ Вт/см}^2$.

Коэффициенты Эйнштейна для колебательно-вращательных переходов в молекуле СО приведены в работе [24]. Для линий R_7 и R_4 (центры R -ветви при $T = 300$ К и $T = 100$ К) коэффициенты Эйнштейна равны соответственно 16.9 с^{-1} и 16.0 с^{-1} , эти значения примем для величины A .

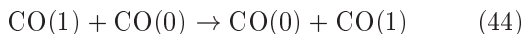
Для молекул СО при $T = 300$ К ударное уширение линии R_7 в собственном газе равно

$$\chi(\Omega) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \frac{\Omega}{2\pi c} \leq 10 \text{ см}^{-1}, \\ 2.68 \exp\left(-0.0988 \frac{\Omega}{2\pi c}\right), & 10 \text{ см}^{-1} < \frac{\Omega}{2\pi c} \leq 20 \text{ см}^{-1}, \\ 0.74 \exp\left(-0.0343 \frac{\Omega}{2\pi c}\right), & \frac{\Omega}{2\pi c} > 20 \text{ см}^{-1}. \end{cases} \quad (43)$$

Это же значение фактора $\chi(\Omega)$ примем и для молекул СО, находящихся в буферном газе гелии.

Для нахождения частоты столкновений ν_{VT} необходимо знать константы скорости VT-релаксации. Для молекулы СО вероятность перехода энергии колебательного кванта в поступательную при комнатной температуре адиабатически мала: в смеси СО–Не константа скорости VT-релаксации равна $0.53 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ [28], а в собственном газе — $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ [29]. При $T = 100$ К константа скорости VT-релаксации в смеси СО – Не равна $0.02 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ [28], а в собственном газе примерно на два порядка меньше, чем при $T = 300$ К [30].

Коэффициент усиления $g(J)$ излучения, как видно из формул (39) и (42), прямо пропорционален концентрации N молекул. Однако из-за высокой скорости процессов обмена колебательными квантами между сталкивающимися молекулами (VV-обмен) их концентрация не может быть слишком большой. Процесс VV-обмена между возбужденной и невозбужденной молекулами (в скобках указано колебательное квантовое число v)



не существует для рассматриваемой задачи, поскольку он не приводит к изменению населенностей колебательных уровней m ($v = 1$) и n ($v = 0$). Процесс же VV-обмена между двумя возбужденными молекулами



приводит к уменьшению населенности колебательного уровня m ($v = 1$) и поэтому ограничивает рассматриваемый эффект формирования инверсии на

2.7 МГц/Торр [25], а в буферном газе гелии — 1.8 МГц/Торр [26]. При $T = 100$ К ударные уширения линии R_4 равны 6.3 МГц/Торр и 3.84 МГц/Торр соответственно в собственном и буферном газах [25–27]. Фактор $\chi(\Omega)$ для крыла линии поглощения молекул СО, находящихся в атмосфере молекулярного азота N_2 , приведен в работе [20]:

селенностей на переходе $m-n$. Константа скорости процесса (45) равна $10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ при $T = 300$ К и $3.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ при $T = 100$ К [30].

Для возникновения усиления на переходе $m-n$ необходимо, чтобы скорость вынужденных под действием излучения накачки переходов в крыле R -ветви (в крыле P -ветви она меньше, так как в рассматриваемом нами случае $\Omega_P > \Omega_R$) была велика по сравнению с частотой столкновений ν_{VV} , приводящих к процессу VV-обмена (45):

$$\frac{2|G|^2 \Gamma_{oc}(\Omega_R)}{\Omega_R^2} \gg \nu_{VV}. \quad (46)$$

Это условие может быть выполнено только при достаточно высокой интенсивности излучения накачки, большом давлении буферного газа (ему пропорциональна величина $\Gamma_{oc}(\Omega_R)$) и не слишком высоком давлении газа молекул СО (ему пропорциональна величина ν_{VV}).

В процессе VV-обмена (45) происходит тушение возбужденного колебательного состояния m ($v = 1$) с переходом одного из партнеров по столкновению в основное колебательное состояние n ($v = 0$). В используемой нами модели молекулы с двумя колебательными уровнями это обстоятельство можно учесть, сделав замену

$$\nu_{VT} \rightarrow \nu_{VT} + \nu_{VV} \quad (47)$$

в формуле (38) для \varkappa_i .

Оценим величину эффекта для молекулы СО при температуре $T = 300$ К, используя формулы (39), (42) с учетом замены (47). Для характеристик излучения накачки примем $I = 10^{10} \text{ Вт/см}^2$,

$\omega/2\pi c = 2205 \text{ см}^{-1}$ (длина волны излучения накачки $\lambda_{laser} = 4.535 \text{ мкм}$; отстройка частоты излучения накачки от линии R_7 , которую принимаем за центр R -ветви, равна $\Omega_R = 31 \text{ см}^{-1}$). Указанную частоту излучения мы приняли из тех соображений, чтобы выполнялось соотношение $\Omega_R > \Delta\omega$ (см. условие (35)). Для давлений P_{He} и P_{CO} буферного газа (гелия) и газа молекул СО примем $P_{\text{He}} = 1 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}} = 3 \text{ Торр}$ (давление P_{CO} выбиралось из условия максимальности расчетного коэффициента усиления при неизменности прочих исходных параметров задачи). В этих условиях $|G| = 1 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{oc}(\Omega_R) = 2.2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\nu_{VV} = 3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и условие (46) выполнено (в неравенстве (46) левая часть больше правой в 15 раз). При указанных параметрах имеем $\varkappa_R = 14.8$, $\varkappa_P = 0.25$, $\xi_R = 0.861$, $\xi_P = 0.652$, $N = 9.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и по формулам (39), (42) находим разность населенностей колебательных уровней $(\rho_m - \rho_n)/N = 0.039$ и коэффициент усиления в линиях R_7 и P_7 (на частотах 2174 см^{-1} и 2116 см^{-1}) $g(J_{max}) \approx 0.011 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения заметим, что это примерно такая же величина коэффициента усиления излучения, как и в типичном СО-лазере непрерывного действия [31].

Для рассматриваемого здесь эффекта формирования инверсии населенностей коэффициент усиления излучения резко увеличивается с понижением температуры. Примем $T = 100 \text{ К}$ (при этой температуре центру R - и P -ветвей спектра соответствует значение $J_{max} = 4$), $P_{\text{CO}} = 21 \text{ Торр}$, $P_{\text{He}} = 1 \text{ атм}$, $I = 10^{10} \text{ Вт/см}^2$, $\omega/2\pi c = 2180 \text{ см}^{-1}$ (отстройка частоты излучения накачки от линии R_4 , которую принимаем за центр R -ветви, равна $\Omega_R = 18 \text{ см}^{-1}$, при этом выполнено соотношение $\Omega_R > \Delta\omega$). Условие (46) при этом выполнено ($|G| = 1 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{oc}(\Omega_R) = 8.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\nu_{VV} = 6.5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и в неравенстве (46) левая часть больше правой в восемь раз). При указанных параметрах имеем $\varkappa_R = 8.1$, $\varkappa_P = 0.24$, $\xi_R = 0.775$, $\xi_P = 0.470$, $N = 2.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и по формулам (39), (42) с учетом замены (47) находим разность населенностей колебательных уровней $(\rho_m - \rho_n)/N = 0.060$ и коэффициент усиления в линиях R_4 и P_4 (на частотах 2162 см^{-1} и 2128 см^{-1}) $g(J_{max}) \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что за один проход активной среды длиной $L = 10 \text{ см}$ пробное излучение на этих частотах усиливается в 12 раз. Если использовать резонатор, обеспечивающий хотя бы десять проходов, то возникнет генерация из спонтанной затравки. Частота генерируемого излучения может перестраиваться в пределах ширины R - и P -ветвей спектра молекулы СО.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована возможность получения инверсии населенностей на колебательных переходах молекул при поглощении излучения накачки в «синем» крыле R -ветви колебательно-вращательного спектра молекул. Мы выяснили, что формирование инверсии населенностей возможно при достаточно больших давлениях буферного газа и высокой интенсивности излучения накачки.

Различие ситуаций для атомов и молекул состоит в следующем. В атомах формирование инверсии населенностей при нерезонансном поглощении излучения обусловлено тем, что при столкновениях энергетические состояния возмущаются существенно по-разному. На колебательных переходах молекул ситуация иная: колебательные состояния возмущаются столкновениями практически одинаково. В работе показано, что в молекулах формирование инверсии населенностей обеспечивается столкновительными переходами между вращательными уровнями. При этом чем больше вращательная постоянная B и чем больше интенсивность излучения накачки, тем выше эффективная частота столкновений, приводящих к формированию инверсии населенностей.

Оценка эффекта на примере молекулы монооксида углерода СО показывает, что при поглощении излучения накачки в «синем» крыле R -ветви колебательно-вращательного спектра молекулы может формироваться заметная инверсия населенностей: при интенсивности излучения накачки $I = 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ относительная разность населенностей возбужденного и основного колебательных уровней составляет 4% при температуре $T = 300 \text{ К}$ и 6% при температуре $T = 100 \text{ К}$. При этом коэффициент усиления в центрах R - и P -ветвей спектра молекулы достигает значений 0.011 см^{-1} и 0.25 см^{-1} при температурах $T = 300 \text{ К}$ и $T = 100 \text{ К}$ соответственно. При использовании резонатора можно получить генерацию с перестройкой частоты в пределах ширины R - и P -ветвей спектра молекулы.

Величина эффекта в молекулах существенно меньше, чем в атомах. В экспериментах с атомами натрия при поглощении излучения накачки в «синем» крыле спектральной линии наблюдалось возникновение лазерной генерации на резонансных переходах в режиме сверхсветимости (за один проход активной среды) [1–4]. Для молекул лазерная генерация возможна только при использовании резонатора. Основным лимитирующим фактором для

молекул является процесс обмена колебательными квантами между сталкивающимися молекулами (VV-обмен), который накладывает ограничение на их концентрацию в активной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00954-а), программы ОФН РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и её приложения» и государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (№ НШ-1527.2008.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Марков, А. И. Плеханов, А. М. Шалагин, ЖЭТФ **120**, 1185 (2001).
2. R. V. Markov, A. I. Plekhanov, and A. M. Shalagin, Phys. Rev. Lett. **88**, 213601 (2002).
3. R. V. Markov, A. I. Plekhanov, and A. M. Shalagin, Acta Phys. Polon. A **101**, 77 (2002).
4. Р. В. Марков, А. И. Пархоменко, А. И. Плеханов, А. М. Шалагин, ЖЭТФ **136**, 211 (2009).
5. А. М. Шалагин, Письма в ЖЭТФ **75**, 301 (2002).
6. R. E. M. Hedges, D. L. Drummond, and A. Gallagher, Phys. Rev. A **6**, 1519 (1972).
7. Ю. К. Земцов, А. Н. Старостин, ЖЭТФ **103**, 345 (1993).
8. R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472 (1953).
9. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
10. A. Henry, D. Hurtmans, M. Margottin-Maclou, and A. Valentin, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **56**, 647 (1996).
11. B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, and J. P. Bouanich, J. Mol. Spectr. **185**, 262 (1997).
12. A. S. Pine, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **62**, 397 (1999).
13. С. И. Яковленко, УФН **136**, 593 (1982).
14. Д. С. Бакаев, Ю. А. Вдовин, В. М. Ермаченко, С. И. Яковленко, КЭ **12**, 126 (1985).
15. В. Витteman, *СО₂-лазер*, Мир, Москва (1990).
16. R. M. Goody and Y. L. Yang, *Atmospheric Radiation. Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, New York, Oxford (1989).
17. К. Бенуэлл, *Основы молекулярной спектроскопии*, Мир, Москва (1985).
18. J. M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*, Elsevier Sci., Amsterdam, Boston (2008).
19. M. Y. Perrin and J. M. Hartmann, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **42**, 311 (1989).
20. C. Brodbeck, J. P. Bouanich, Nguyen-van-Thanh, J. M. Hartmann, B. Khalil, and R. Le Doucen, J. Phys. II France **4**, 2101 (1994).
21. Г. Герцберг, *Спектры и строение двухатомных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
22. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
23. В. В. Бадиков, А. К. Дон, К. В. Митин, А. М. Серегин, В. В. Синайский, Н. И. Щебетова, Т. А. Щетинкина, КЭ **37**, 363 (2007).
24. S. Chandra, V. U. Maheshwari, and A. K. Sharma, Astron. Astrophys. Suppl. Ser. **117**, 557 (1996).
25. V. M. Devi, D. C. Benner, M. A. H. Smith, and C. P. Rinsland, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **60**, 815 (1998).
26. A. Picard-Bersellini, R. Charneau, and Ph. Brechignac, J. Chem. Phys. **78**, 5900 (1983).
27. L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman et al., J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **60**, 665 (1998).
28. C. T. Wickham-Jones, H. T. Williams, and C. J. S. M. Simpson, J. Chem. Phys. **87**, 5294 (1987).
29. M. Margottin-Maclou, L. Doyennette, and L. Henry, Appl. Opt. **10**, 1768 (1971).
30. M. Cacciatore and G. D. Billing, Chem. Phys. **58**, 395 (1981).
31. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры*, Наука, Москва (1980).