

О СПОНТАННОМ ИЗЛУЧЕНИИ МОЛЕКУЛЫ ВНУТРИ РЕЗОНАТОРА

Ф. В. Бункин, А. Н. Ораевский

Рассматривается задача о спонтанных переходах молекулы, заключенной внутри резонатора, при произвольном соотношении между шириной линии молекулярного перехода и полосой пропускания резонатора.

1. Вероятность $W_{\text{сп}}$ спонтанного излучения молекулы при переходе с возбужденного уровня E_2 на уровень E_1 ($E_2 > E_1$) в том случае, когда молекула помещена внутрь резонатора, должна отличаться от вероятности $W_{\text{сп}}^0$, соответствующей свободному пространству. В работах [1-3] вероятность $W_{\text{сп}}$ вычисляется путем умножения вероятности $W_{\text{сп}}^0$ на фактор f , равный отношению числа осцилляторов поля $(\Delta\omega V)^{-1}$ в единице спектрального интервала и в единице объема в резонаторе к соответствующему числу в свободном пространстве $\omega^2/\pi^2 c^3$; где $\Delta\omega$ и V —ширина полосы пропускания и объем резонатора. Значения фактора f , приведенные в указанных работах, различаются несущественным числовым множителем: в [1,3] $f = 3Q\lambda^3/4\pi^2 V$, в [2] $f = Q\lambda^3/8\pi^2 V$. Здесь Q —добротность резонатора, $\lambda = 2\pi c/\omega_0$ —длина волны ($\omega_0 = \omega_0/2\pi$ —собственная частота резонатора). В работе [4] вероятность $W_{\text{сп}}$ вычисляется как вероятность индуцированного перехода под влиянием нулевых колебаний поля в резонаторе; удвоенная плотность энергии этих колебаний (на единичные объем и спектральный интервал) равна $\hbar\omega/\Delta\omega V$. Этот подход приводит, разумеется, к тем же значениям фактора f .

2. Обращает на себя внимание ограниченность описанного рассмотрения вопроса о спонтанных переходах молекулы внутри резонатора. Это видно из того, что при увеличении добротности резонатора Q фактор f (а вместе с ним и вероятность $W_{\text{сп}}$) неограниченно возрастает. Не говоря уже о математике (вероятность не может быть больше единицы!), этот результат абсурден и с физической точки зрения. Действительно, справедливость его для всех значений Q означала бы, что при достаточно высоких добротностях возбужденные состояния молекул в резонаторе становятся вообще невозможными. То, что этот вывод противоречит опытным данным, видно хотя бы на примере работы квантовомеханических усилителей. При приближении такого усилителя к режиму генерации, когда добротность резонатора в результате регенерации неограниченно нарастает, времена релаксации возбужденных молекул продолжают определяться тепловыми взаимодействиями, а не спонтанными переходами.

Физически совершенно ясно, что описанный подход к задаче о спонтанных переходах может быть справедлив только до тех пор, пока ширина размытия ΔE энергетических уровней E_1 и E_2 удовлетворяет условию

$$\Delta E \ll \hbar\Delta\omega \sim \hbar\omega_0 / Q. \quad (1)$$

Именно поэтому предельный переход $Q \rightarrow \infty$ в формулах для $W_{\text{сп}}$, приведенных в цитированных работах, невозможен. Практически условие (1) часто выполняется; однако встречаются также случаи, когда

оно не имеет места. Так, например, это условие никогда не выполняется в квантовомеханических усилителях при подходе к режиму генерации; в частном варианте таких усилителей—парамагнитном усилителе—оно не выполняется даже ~~дали~~ от генерации (благодаря сильному спин-спиновому взаимодействию):

3. Цель настоящей статьи заключается в том, чтобы провести более общее рассмотрение задачи, справедливое при произвольном соотношении между ΔE и $\hbar\Delta\omega$. Будем считать, что энергетический спектр молекулы, заключенной внутри резонатора, состоит из двух неперекрывающихся непрерывных полос с одинаковой шириной ΔE и со средними уровнями E_1 и E_2 ($E_1 < E_2$). Совокупность непрерывных квантовых чисел, определяющих состояния, мы будем обозначать одной буквой α ; энергия в состоянии α равна E_α . Мы будем интересоваться вероятностью $W_{\text{сп}}$ спонтанного перехода (в единицу времени) молекулы из какого-то состояния α_2 , соответствующего полосе энергий 2, в какое-то состояние α_1 в полосе энергий 1. Если ввести плотность $w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}}$ такой вероятности, определяемую так, что вероятность спонтанного перехода из состояния α_2 в интервал состояний $(\alpha_1, \alpha_1 + d\alpha_1)$ равна $w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}} d\alpha_1$, то

$$W_{\text{сп}} = \int_{\Delta E} f(E_{\alpha_2}) w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}} d\alpha_1 d\alpha_2, \quad (2)$$

где $f(E_{\alpha_2})$ —вероятность того, что молекула, имея с достоверностью энергию в полосе 2, находится в состоянии $(\alpha_2, \alpha_2 + d\alpha_2)$ *. Интегрирование в формуле (2) производится по всем значениям чисел α_1 и α_2 , соответствующим полосам энергии 1 и 2.

Для нахождения функции $w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}}$ можно воспользоваться методом, аналогичным примененному в свое время Эйнштейном в задаче об определении интенсивности черного излучения. Именно, рассмотрим тот случай, когда вся система в целом (резонатор + поле + молекула) находится в тепловом равновесии при температуре T . При этом между двумя любыми состояниями молекулы $(\alpha_1, \alpha_1 + d\alpha_1)$ и $(\alpha_2, \alpha_2 + d\alpha_2)$ должно сохраняться равновесие, т. е. число переходов (в единицу времени) из одного состояния в другое должно равняться обратному числу переходов. Это условие равновесия делает справедливым следующее уравнение

$$e^{-E_{\alpha_1}/kT} w_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{инд}} d\alpha_1 d\alpha_2 = e^{-E_{\alpha_2}/kT} (w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{инд}} + w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}}) d\alpha_1 d\alpha_2, \quad (3)$$

где $w_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{инд}} d\alpha_2$ —вероятность (в единицу времени) индуцированного перехода молекулы из состояния α_1 в интервал состояний $(\alpha_2, \alpha_2 + d\alpha_2)$ под влиянием равновесного электромагнитного поля в резонаторе. На основании (3) получаем (воспользовавшись тем, что $w_{\alpha_1\alpha_2}^{\text{инд}} = w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{инд}}$):

$$w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{сп}} = w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{инд}} (e^{\hbar\omega_{21}/kT} - 1); \quad \hbar\omega_{21} = E_{\alpha_2} - E_{\alpha_1}. \quad (4)$$

4. Вероятность $w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{инд}}$ может быть легко вычислена. Если $E(t)$ —напряженность поля в резонаторе в месте расположения молекулы, а \hat{p} —оператор проекции дипольного момента молекулы на направление поля, то (см., например, [5], стр. 174)

$$w_{\alpha_2\alpha_1}^{\text{инд}} = \frac{1}{t} \overline{|a_{\alpha_1}(t)|^2} \quad (t \rightarrow \infty); \quad (5)$$

* То обстоятельство, что плотность вероятности f зависит только от энергии, следует из общего принципа статистической физики.

$$a_{\alpha_1}(t) = \frac{i p_{\alpha_1 \alpha_2}}{\hbar} \int_0^t E(t') e^{i \omega_{\alpha_1} t'} dt', \quad (6)$$

где $p_{\alpha_1 \alpha_2}$ — матричный элемент перехода $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$, а усреднение в формуле (5) производится по ансамблю полей в резонаторе. Подставляя (6) в (5) и учитывая, что $E(t)$ — стационарный случайный процесс с функцией корреляции $\psi(\tau)$ и спектральной интенсивностью $g(\omega)$, получаем:

$$\begin{aligned} \overline{w_{\alpha_2 \alpha_1}^{\text{инд}}} &= \frac{1}{t} \frac{|p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t \psi(t' - t'') e^{-i \omega_{\alpha_1} (t' - t'')} dt' dt'' = \\ &= 2 \frac{|p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2}{\hbar^2} \int_0^t \psi(\tau) \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \cos \omega_{\alpha_1} \tau d\tau. \end{aligned}$$

При достаточно больших t ($t \gg Q/\omega_0$) этот интеграл равен $\pi g(\omega_{\alpha_1})/2$.

Если ввести плотность энергии $u(\nu)$ (на единичные объем и интервал частот) и воспользоваться тем, что $g(\omega) = 4\pi u(\omega)$, то

$$\overline{w_{\alpha_2 \alpha_1}^{\text{инд}}} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2 u(\omega_{\alpha_1}). \quad (7)$$

При тепловом равновесии плотность энергии

$$u(\omega) = \frac{\omega_0}{\pi Q V} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\omega_0/Q)^2} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}. \quad (8)$$

Справедливость выражения (8) для $u(\omega)$ следует из того, что полная запасенная в резонаторе энергия (на рассматриваемом типе колебаний), согласно (8), равна

$$V \int_0^{\infty} u(\omega) d\omega = \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0/kT} - 1},$$

т. е. равна средней энергии осциллятора, как и следовало ожидать. На основании (4), (7) и (8) получаем:

$$\overline{w_{\alpha_2 \alpha_1}^{\text{сп}}} = \frac{4\pi}{\hbar} |p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2 \frac{1}{Q V} \frac{\omega_0^2}{(\omega_{\alpha_1} - \omega_0)^2 + (\omega_0/Q)^2}. \quad (9)$$

Как и должно быть, вероятность $\overline{w_{\alpha_2 \alpha_1}^{\text{сп}}}$, вычисленная для состояния теплового равновесия, не зависит от параметров, характеризующих это состояние (например, температуры), и, следовательно, выражение (9) является общим выражением для $\overline{w_{\alpha_2 \alpha_1}^{\text{сп}}}$ (разумеется, лишь в пределах сделанных предположений о дипольном приближении и достаточно высокой добротности резонатора). В приложении мы даем вывод выражения (9), пользуясь формализмом квантовой теории излучения.

Формула (9), прежде всего, указывает на резонансный характер спонтанных переходов молекулы в резонаторе: из состояния α_2 с энергией E_{α_2} возможен переход только в такое состояние α_1 , энергия E_{α_1} которого удовлетворяет условию

$$\hbar \omega_0 (1 - 1/Q) < E_{\alpha_2} - E_{\alpha_1} < \hbar \omega_0 (1 + 1/Q).$$

5. Искомая вероятность $W_{\text{сп}}$ получается в результате подстановки (9) в (2) и соответствующего интегрирования, которое можно провести, если известны функции $f(E_{\alpha_2})$ и $|p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2$. Относительно $|p_{\alpha_1 \alpha_2}|^2$ мы пред-

положим, что это есть медленная функция α_1 и α_2 , так что при изменении α_1 и α_2 в соответствующих энергетических полосах 1 и 2 изменение $|p_{\alpha_1, \alpha_2}|^2$ незначительно. Тогда, обозначая среднее значение $|p_{\alpha_1, \alpha_2}|^2$ через $|p_{12}|^2$ и вводя плотности состояний $\rho_1(E)$ и $\rho_2(E)$ ($\rho(E)dE$ — число состояний в интервале энергий $E, E + dE$), на основании (2) и (9) получаем:

$$W_{\text{сн}} = 4\pi\hbar |p_{12}|^2 \frac{\omega_0^2}{QV} \int_{\omega_1 - \Delta\omega_L / 2}^{\omega_1 + \Delta\omega_L / 2} \rho_1(\hbar\omega'_1) d\omega'_1 \int_{\omega_2 - \Delta\omega_L / 2}^{\omega_2 + \Delta\omega_L / 2} \frac{f(\hbar\omega'_2) \rho_2(\hbar\omega'_2) d\omega'_2}{(\omega'_2 - \omega'_1 - \omega_0)^2 + (\omega_0/Q)^2}, \quad (10)$$

где $\Delta\omega_L = \Delta E/\hbar$ — ширина линии рассматриваемого перехода в свободном пространстве, а $\omega_{1,2} = E_{1,2}/\hbar$.

Рассмотрим два предельных случая.

а) $\Delta\omega_L \ll \Delta\omega \sim \omega_0/Q$. В этом случае уровни E_1 и E_2 можно считать дискретными:

$$\rho_i(E) = g_i \delta(E - E_i) \quad (i = 1, 2), \quad (11)$$

где g_i — степень вырождения i -го уровня. Подставляя (11) в (10) и учитывая условие нормировки

$$\int_{\Delta E} f(E) \rho_2(E) dE = 1, \quad (12)$$

получаем:

$$W_{\text{сн}} = \frac{4\pi}{\hbar} |p_{12}|^2 g_1 \frac{\omega_0^2}{QV} \frac{1}{(\omega_{21} - \omega_0)^2 + (\omega_0/Q)^2}. \quad (10a)$$

При резонансе $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar = \omega_0$ эта формула (10a) дает:

$$W_{\text{сн}} = \frac{4\pi Q}{\hbar V} |p_{12}|^2 g_1 = W_{\text{сн}}^0 \frac{Q\lambda^3}{8\pi^2 V} = A \frac{\hbar\omega_0}{V\Delta\omega}, \quad (13)$$

где

$$A = 4\pi^2 |p_{12}|^2 g_1 \hbar^{-2}; \quad \Delta\omega = \pi\omega_0/Q. \quad (14)$$

Таким образом, результаты, которые содержатся в [1-4], относятся, как и следовало ожидать, к тому случаю, когда, во-первых, $\Delta\omega_L \ll \Delta\omega$ и, во-вторых, $\omega_{21} = \omega_0$.

б) $\Delta\omega_L \gg \Delta\omega \sim \omega_0/Q$. Если считать функции $f(E)$ и $\rho_2(E)$ достаточно плавными, т. е. мало меняющимися на интервале энергий $\hbar\omega_0/Q$, то интегрирование по ω'_2 в (10) может быть выполнено в общем случае; тогда

$$W_{\text{сн}} = 4\pi^2 \hbar |p_{12}|^2 \frac{\omega_0}{V} \int_{\omega_1 - \Delta\omega_L / 2}^{\omega_1 + \Delta\omega_L / 2} \rho_1(\hbar\omega'_1) \rho_2[\hbar(\omega'_1 + \omega_0)] f[\hbar(\omega'_1 + \omega_0)] d\omega'_1.$$

Для оценки этого интеграла предположим, что плотности уровней постоянны:

$$\rho_i(E) = g_i/\Delta E \quad (i = 1, 2),$$

где g_i — полное число состояний в i -ой полосе. Тогда, пользуясь (12), имеем;

$$W_{\text{сн}} = A \frac{\hbar\omega_0}{V\Delta\omega} \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_L}. \quad (15)$$

Таким образом, если число состояний g_1 на нижнем уровне E_1 остается неизменным, то размытие уровней уменьшает вероятность спонтанного перехода в отношении $\Delta\omega/\Delta\omega_d$.

Заметим, что из формул (13) и (15) можно получить соответствующие выражения для вероятности индуцированного перехода $W_{\text{инд}}$ из одной энергетической полосы в другую, если в этих формулах заменить энергию кванта $\hbar\omega_0$ на полную запасенную в резонаторе энергию ε (под влиянием которой происходят переходы), а под шириной $\Delta\omega$ подразумевать ширину спектра этой энергии (очевидно, что при этом всегда $\Delta\omega \ll \omega_0 / Q$). В частности, при гармоническом возбуждении резонатора на основании (15) получаем:

$$W_{\text{инд}} = A\varepsilon / V\Delta\omega_d. \quad (16)$$

Авторы благодарны Н. Г. Басову и А. М. Прохорову за обсуждение рассмотренных в статье вопросов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Будем рассматривать резонатор как осциллятор, взаимодействующий со средой, обуславливающей поглощение энергии в резонаторе. Гамильтониан взаимодействия нашей системы имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{вз}} = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)}, \quad (1)$$

где $\hat{H}^{(1)}$ — взаимодействие молекулы с осциллятором, $\hat{H}^{(2)}$ — взаимодействие осциллятора с поглощающей средой. В начальный момент молекула возбуждена ($a(0)=1$), а колебания в резонаторе и поглощающей среде отсутствуют ($b(0) = 0$, $b_\lambda(0) = 0$). Здесь a — амплитуда вероятности найти возбужденную молекулу, b — амплитуда вероятности найти возбужденным резонатор, а b_λ — амплитуда вероятности поглощения средой кванта $\hbar\omega_\lambda$. Уравнения для $a(t)$, $b(t)$ и $b_\lambda(t)$, согласно [6] § 16, имеют вид:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da}{dt} &= H_{ab}^{(1)} e^{i(\omega_{ab} - \omega_0)t} b + i\hbar\delta(t); \\ i\hbar \frac{db}{dt} &= H_{b|a}^{(1)} e^{-i(\omega_{ab} - \omega_0)t} a + \sum_{\lambda} H_{b|b_\lambda}^{(2)} e^{-i(\omega_0 - \omega_\lambda)t} b_\lambda; \\ i\hbar \frac{db_\lambda}{dt} &= H_{b_\lambda|b}^{(2)} e^{-i(\omega_0 - \omega_\lambda)t} b. \end{aligned} \quad (2)$$

Решение этой системы уравнений дает следующую поправку к частоте молекулярного перехода:

$$\Delta\omega = - \frac{|H_{ab}^{(1)}|^2}{\hbar^2} \frac{(\omega_{ab} - \omega_0) - i\Gamma_0}{(\omega_{ab} - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2}, \quad (3)$$

где

$$\Gamma_0 = \sum_{\lambda} |H_{b|b_\lambda}^{(2)}|^2 \delta(\omega_0 - \omega_\lambda)$$

определяет величину затухания колебаний в резонаторе: $\Gamma_0 = \omega_0 / Q$. Формула (3) получена в предположении $\omega_0^2 / Q^2 \gg |H_{ab}^{(1)}|^2 \hbar^{-2}$, что всегда имеет место.

Вещественная часть $\text{Re}(\Delta\omega)$ определяет поправку к частоте молекулярного перехода, $\text{Im}(\Delta\omega)$ определяет ширину уровня спонтанного излучения молекулы и равна вероятности спонтанного перехода в единицу времени;

$$\omega_{\text{сп } a/b} = \frac{|H_{a/b}^{(1)}|^2}{\hbar^2} \frac{\omega_0 / Q}{(\omega_{ab} - \omega_0)^2 + \omega_0^2 / Q^2}. \quad (4)$$

Если взаимодействие молекулы с полем резонатора дипольное, то мы получаем формулу (9):

$$\omega_{\text{сп } a/b} = \frac{4\pi |p_{ab}|^2}{V \hbar^2} \frac{\hbar \omega_0 \omega_0 / Q}{(\omega_{ab} - \omega)^2 + (\omega_0 / Q)^2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Purcell, Phys. Rev., **69**, 681 (1946).
2. N. Bloembergen, R. V. Pound, Phys. Rev., **95**, 8 (1954).
3. R. V. Pound, Ann. Phys., **1**, 24 (1957).
4. M. W. P. Strandberg, Phys. Rev., **106**, 617 (1957).
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ГИТТЛ, М., 1948.
6. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1953.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

Поступила в редакцию
7 января 1959 г.