

УДК 538 : 535 338 32

## ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА РЕЗОНАНСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ПЕРЕКРЫВАЮЩИЕСЯ ПОЛЯ

*В. И. Игошин, А. Н. Ораевский*

На основании анализа поведения молекулярного пучка в слабых постоянных электрических и магнитных полях дается интерпретация зависимости частоты молекулярного генератора от величины и направления внешнего магнитного поля, приложенного к резонатору. Показано, что наиболее сильный эффект должен возникать при адиабатическом переходе молекул из электрического поля в магнитное при условии перекрытия полей в некоторой области пространства. Рассматривается влияние неадиабатичности взаимодействия, имеющей место в реальном случае, на величину и характер эффекта.

Настоящая работа продолжает исследование влияния слабых электрических и магнитных полей на резонансное излучение молекул, начатое работой [1]. Если в работе [1] рассматривалось воздействие электрического и магнитного полей порознь, то в настоящей статье предполагается одновременное действие полей на молекулу. Это приводит к ряду качественных особенностей поведения молекул. В частности, на этом пути удается найти интерпретацию обнаруженной экспериментально зависимости частоты молекулярного генератора от направления магнитного поля в резонаторе [2]. В работе [3] была сделана попытка объяснить этот эффект на основе одновременного учета действия электрического и магнитного полей. Однако из дальнейшего будет видно, что последовательное объяснение отличается от предложенного в работе [3].

### 1. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Гамильтониан взаимодействия молекулы с электрическим и магнитным полем имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{p}E - \hat{\mu}H, \quad (1)$$

где  $E$ ,  $H$  — электрическое и магнитное поля,  $\hat{p}$ ,  $\hat{\mu}$  — электрический и магнитный дипольные моменты соответственно. Будем для простоты рассматривать переходы между инверсионными уровнями аммиака с вращательными числами  $J = K = 1$ . Наименьшее значение вращательного момента, для которого возможен эффект зависимости частоты от направления магнитного поля,  $J = 1$ . Первый шаг в анализе поставленной задачи состоит в отыскании стационарных значений энергии и соответствующих им волновых функций для гамильтониана (1).

Как известно [4], волновые функции  $\Psi_M^+$ ,  $\Psi_M^-$  и собственные значения  $W_M^+$ ,  $W_M^-$  гамильтониана  $\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{p}E$  имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi_M^+ &= a_M^+ \Psi_M^a + b_M^+ \Psi_M^b, \\ \Psi_M^- &= b_M^- \Psi_M^a + a_M^- \Psi_M^b, \\ W_M^+ &= \frac{W^a + W^b}{2} + \left( \frac{(W^a - W^b)^2}{4} + |p_{ab}^M|^2 E^2 \right)^{1/2}, \\ W_M^- &= \frac{W^a + W^b}{2} - \left( \frac{(W^a - W^b)^2}{4} + |p_{ab}^M|^2 E^2 \right)^{1/2},\end{aligned}$$

где  $\Psi_M^a, \Psi_M^b, W^a, W^b$  — собственные функции и собственные значения энергии для рассматриваемого перехода молекулы, а

$$\begin{aligned}a_M^- &= \frac{|p_{ab}^M|}{p_{ab}^M} a_M^+ = \left[ \frac{(\delta^2 + 4 |p_{ab}^M|^2 E^2)^{1/2} + \delta}{2(\delta^2 + 4 |p_{ab}^M|^2 E^2)^{1/2}} \right]^{1/2}, \\ b_M^+ &= -\frac{|p_{ab}^M|}{p_{ab}^M} b_M^- = \left[ \frac{(\delta^2 + 4 |p_{ab}^M|^2 E^2)^{1/2} - \delta}{2(\delta^2 + 4 |p_{ab}^M|^2 E^2)^{1/2}} \right]^{1/2},\end{aligned}$$

$M$  — проекция вращательного момента молекулы на направление электрического поля,

$$\delta = W^a - W^b, \quad p_{ab}^M = \frac{p_{ab} M K}{J(J+1)},$$

$p_{ab}$  не зависит от  $M$  и характеризует величину момента в данном состоянии.

Будем искать собственные функции  $\varphi_i$  и собственные значения  $E$  гамильтониана (1) в виде разложения по функции  $\Psi_M^\pm$ . Поскольку  $\int \Psi_M^+ \hat{\mu} \Psi_M^- dq = 0$ , то разложение функции  $\varphi_i$  по  $\Psi_M^\pm$  должно иметь вид

$$\varphi_i^\pm = \sum_M C_M^\pm \Psi_M^\pm.$$

В дальнейшем, рассматривая взаимодействие молекул с полем, находящихся только на верхнем инверсионном уровне, мы индекс  $\pm$  будем опускать:

$$\varphi_i = \sum_M C_M^i \Psi_M. \quad (2)$$

Пусть  $\theta$  — угол между направлением  $E$  и  $H$ . Тогда матричные элементы гамильтониана  $\hat{\mu}H$  будут иметь вид

$$\begin{aligned}\langle M | \hat{\mu}H | M \rangle &= \eta \cos \theta M, \\ \langle M | \hat{\mu}H | M \pm 1 \rangle &= \frac{1}{2} \eta \sin \theta \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} \times \\ &\quad \times (a_M a_{M \pm 1} + b_M b_{M \pm 1}),\end{aligned} \quad (3)$$

где  $\eta = g\beta H$ ,  $g$  — фактор зеемановского расщепления, для аммиака равный  $0,560 - 0,076 K^2/J(J+1)$ ,  $\beta$  — ядерный магнетон.

Секулярное уравнение, определяющее уровни энергии  $E_i$ , для  $J=1$  получается таким:

$$[(W - E_i)^2 - \eta^2 \cos^2 \theta] E_i + \eta^2 a_1^2 \sin^2 \theta (W - E_i) = 0, \quad (4)$$

где

$$W = W_{\pm 1}^+ - W^a.$$

Рассмотрим два предельных случая:  $\theta = 0 (E \parallel H)$  и  $\theta = \frac{\pi}{2} (E \perp H)$ .

В первом из них  $M$  является хорошим квантовым числом. Поэтому уровни можно нумеровать этим индексом:

$$E_{-1} = W - \eta, \quad E_0 = 0, \quad E_1 = W + \eta,$$

а

$$C_M^i = \delta_{iM}. \quad (5)$$

Во втором случае  $M$  не является хорошим квантовым числом. Оставляя условно ту же нумерацию, получим

$$E_1 = \frac{W}{2} + \sqrt{\frac{W^2}{4} + \eta^2 a_1^2}, \quad E_0 = W, \quad E_{-1} = \frac{W}{2} - \sqrt{\frac{W^2}{4} + \eta^2 a_1^2}, \quad (6)$$

а для  $C_M^i$  найдем следующие соотношения:

$$C_1^i = -C_{-1}^i = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\eta a_1}{(2\eta^2 a_1^2 + WE_{-1})^{1/2}}, \quad C_0^i = \frac{E_{-1}}{(2\eta^2 a_1^2 + WE_{-1})^{1/2}},$$

$$C_{-1}^{-1} = -C_{-1}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\eta a_1}{(2\eta^2 a_1^2 + WE_1)^{1/2}}, \quad C_0^{-1} = \frac{E_1}{(2\eta^2 a_1^2 + WE_1)^{1/2}}, \quad (7)$$

$$C_1^0 = C_{-1}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_0^0 = 0,$$

где  $E_i$  определяются формулами (6).

Предположим теперь, что молекула движется из электрического в магнитное поле, которые в некоторой области перекрываются. Если поля при движении меняются адиабатически, то формулы (5), (6) и (7) описывают поведение волновой функции и энергии молекулы при ее движении. Если  $E \parallel H$ ,

то очевидно, что при адиабатическом движении населенности состояний  $N_M$  не меняются. В частности, остаются равными между собой  $N_M$  и  $N_{-M}$ .

Если  $E \perp H$ , то в чисто электрическом поле хорошим квантовым числом является  $M$  — проекция  $J$  на  $E$ , а в чисто магнитном  $M'$  — проекция  $J$  на  $H$ . Из формул (6) и (7) нетрудно установить принцип соответствия между состояниями  $M$  и  $M'$  при переходе из электрического в магнитное поле через область перекрытия полей. Картина соответствия представлена на рис. 1.

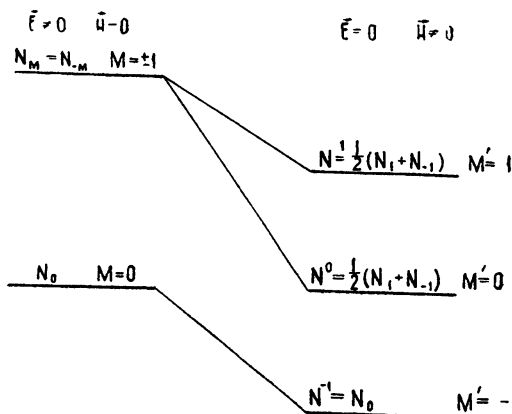


Рис. 1. Диаграмма соответствия между квантовыми числами  $M$  и  $M'$  для  $J = 1$  при переходе молекулы из электрического поля в перпендикулярное ему магнитное поле.

ответствия представлена на рис. 1.

Будем писать значение  $M'$  в виде верхнего индекса в отличие от  $M$ . При сортировке молекул в неоднородном электрическом поле  $N_1 = N_{-1}$ ,  $N_0 = 0$ . Это значит, что в резонаторе молекулярного генератора, помещенном в магнитное поле, перпендикулярное электрическому полю сортирующей системы,  $N^1 \neq N^{-1}$ , если поля частично перекрываются.

Нетрудно показать, что различие населенностей  $N^1$  и  $N^{-1}$  приведет к сдвигу частоты, зависящему от направления магнитного поля. Действительно, как можно видеть из рис. 2, интенсивность зеемановской компоненты, сдвинутой в область больших частот, пропорциональна  $N^1 + (1/2)N^0$  (сплошные стрелки), а интенсивность «низкочастотной» компоненты пропорциональна  $N_{-1} + (1/2)N^0$ . Среднее положение частот суммарной спектральной линии сдвинуто относительно частоты инверсионного перехода без магнитного поля на величину

$$\Delta\omega = \frac{g\beta H}{\hbar} \frac{N^{-1} - N^1}{N^1 + N^0 + N^{-1}} = \frac{1}{2} \frac{g\beta H}{\hbar} \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что существует сдвиг частоты генерации, линейный по полю.

Таким образом, адиабатический переход молекулы из электрического поля в магнитное через область перекрытия этих полей приводит к появлению зависимости частоты генерации от направления магнитного поля.

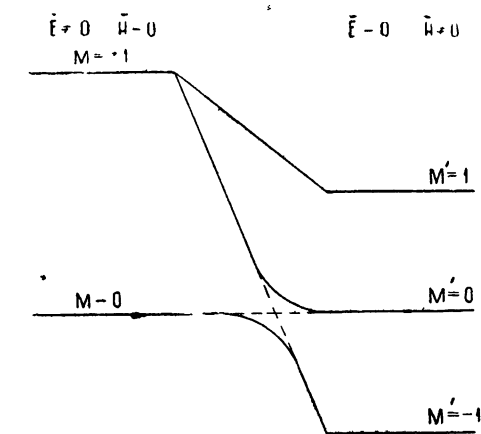


Рис. 3. Диаграмма соответствия между квантовыми числами  $M$  и  $M'$  для  $J=1$  при параллельной (пунктирные линии) и близкой к параллельной (сплошные линии) ориентации полей.

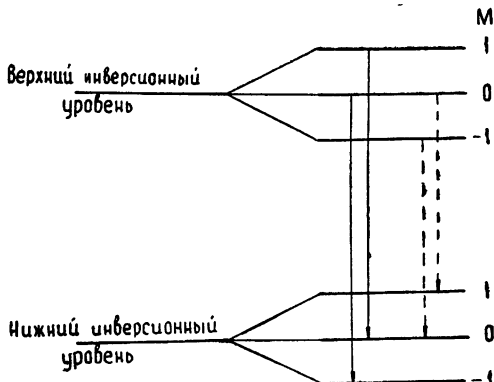


Рис. 2. Диаграмма зеемановских уровней аммиака для  $J=1$ .

При произвольной относительной ориентации полей в случае чисто адиабатического поведения молекулы ситуация всегда будет ближе к перпендикулярной, чем к параллельной ориентации, так как любое сколь угодно малое нарушение параллельности полей ведет к картине соответствия, показанной на рис. 3 сплошной линией. (Пунктирной линией показана диаграмма соответствия при идеальной параллельности полей.) Однако при ориентации, близкой к параллельной, уровни энергии в области вокруг точки пересечения настолько близко могут подходить друг к другу, что адиабатическое приближение станет совершенно несправедливым.

Обобщим результаты, полученные для состояния с  $J = 1$  на случай произвольного  $J$ . Из рис. 1 видно, что нижний штарковский уровень, характеризуемый  $M = 0$ , переходит при  $E \perp H$  в нижний зеемановский уровень, для которого  $M' = -J$ . Каждый из последующих штарковских уровней с  $M = \pm 1, \dots, \pm J$  переходит в два вышерасположенных на диаграмме энергией зеемановских уровня с  $M' = J - 1, J - 2, \dots, J + 1, -J$  так, что в промежуточной области уровни нигде не пересекаются. В соответствии с этим на рис. 4 приведена картина соответ-

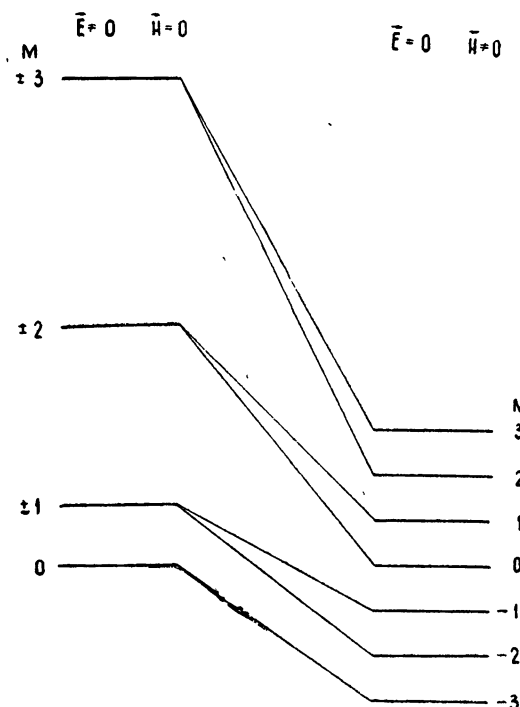


Рис. 4. Диаграмма соответствия между квантовыми числами  $M$  и  $M'$  для  $J=3$  при переходе молекулы из электрического поля в перпендикулярное ему магнитное поле.

ствия между уровнями при переходе молекулы из электрического поля в перпендикулярное магнитное для случая  $J = 3$ . Населенность  $N_M$  каждого штарковского уровня поровну распределяется между соответствующими ему зеемановскими уровнями.

Пользуясь диаграммой уровней для  $J = 3$ , можно показать, что при  $J = K = 3$

$$\Delta\omega = \frac{g\beta H}{\hbar} \frac{N^{-3} - N^3}{\sum_{M'} N^{M'}}. \quad (9)$$

В отсортированном молекулярном пучке  $N_M$  растет с ростом  $|M|$ . В слабых полях ( $pE \ll \hbar\omega_{ab}$ , где  $\omega_{ab}$  — инверсионная частота)  $N_M \sim M^2$ , что приводит к сдвигу

$$\Delta\omega = \frac{9}{28} \frac{g\beta H}{\hbar}. \quad (10)$$

В сильных полях ( $pE \gg \hbar\omega_{ab}$ )  $N_M \sim |M|$  и

$$\Delta\omega = \frac{1}{4} \frac{g\beta H}{\hbar}. \quad (11)$$

В промежуточных полях  $\Delta\omega$  должно зависеть от напряженности поля. Сдвиги, определяемые формулами (10) и (11), примерно в 3 раза больше наблюдаемых экспериментально, что объясняется влиянием неадиабатичности движения молекул.

## 2. УЧЕТ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Для полей, изменяющихся во времени, решение уравнения  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$ , где  $\hat{H}$  определяется формулой (1), можно искать в виде

$$\Psi(t) = \sum_n A^n(t) \varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'\right).$$

Здесь  $\varphi_n$ ,  $E_n$  определяются соотношениями (2) и (6). Для коэффициентов  $A^n(t)$ , согласно хорошо известной методике [9], можно получить уравнения

$$\begin{aligned} \frac{dA^1}{dt} &= \alpha(t) e^{i \int_0^t \beta(t') dt'}, \\ \frac{dA^{-1}}{dt} &= -\alpha(t) e^{-i \int_0^t \beta(t') dt'}, \\ \frac{dA^0}{dt} &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Расчет показывает, что  $\left\langle \varphi_{\pm 1} \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right| \varphi_0 \right\rangle = 0$ , так что

$$\alpha(t) = \frac{\left\langle \varphi_1 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right| \varphi_{-1} \right\rangle}{E_1 - E_{-1}}, \quad \beta(t) = \frac{E_1 - E_{-1}}{\hbar},$$

причем

$$\left\langle \varphi_1 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right| \varphi_{-1} \right\rangle = 2C_1^i C_{-1}^{i-1} a_1 b_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \sqrt{2} a_1 (C_1^i C_0^{-1} + C_0^i C_{-1}^{-1}) \frac{\partial \eta}{\partial t},$$

где  $\varepsilon = pE$ . Подставляя значения  $C_M^i$ ,  $a_M$ ,  $b_M$  в формулу для  $\alpha(t)$ , находим

$$\alpha(t) = \frac{1}{4} \frac{\eta \frac{\partial W}{\partial t} + W \frac{\partial \eta}{\partial t}}{\eta^2 + W^2/4}.$$

Решение уравнений (12) при произвольно меняющихся функциях  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  возможно только численно. Но, если считать эти функции достаточно медленными, то для оценок вероятности перехода  $P_{1,-1}$  из состояния  $\varphi_1$  в состояние  $\varphi_{-1}$  и наоборот можно воспользоваться соотношением

$$P_{1,-1} = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \beta^2/4} \sin^2 \left( \int_0^t \sqrt{\alpha^2 + \beta^2/4} dt' \right),$$

где  $t$  — время пролета молекулой области перекрытия полей.

Из этой формулы следует, что неадиабатичность переходов может существенно сказаться на перераспределении молекул по состояниям, если

$$\alpha \gg \beta. \quad (13)$$

В этом случае

$$P_{1,-1} = \sin^2 G, \quad (14)$$

где

$$G = \int_0^t \alpha(t') dt'.$$

Нетрудно показать, что сдвиг частоты с учетом перераспределения частиц из-за неадиабатичности с вероятностью (14) равен

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \frac{g\beta H}{\hbar} \cos(2G). \quad (15)$$

При значениях  $G$  близких к  $\pm \pi/4$  величина сдвига значительно меньше, чем в адиабатическом случае (см. (8)).

Пусть поля перекрываются в области  $0 \leq t \leq T$ . Для оценок конкретизируем  $W(t)$ ,  $\eta(t)$ , аппроксимируя их линейными функциями времени

$$W(\tau) = W_0(1 - \tau), \quad \eta(\tau) = \eta_0\tau, \quad (16)$$

где  $\tau = t/T$  — безразмерное время пролета. Представляя (16) в формулы для  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$ , получим

$$\alpha(\tau) = \frac{\gamma}{T} \frac{1 - 2\tau}{(1 + 4\gamma^2)\tau^2 - 2\tau + 1}, \quad (17)$$

где  $\gamma = \frac{\eta_0}{W_0}$ ,

$$\beta(\tau) = \frac{2}{\hbar} \left[ \eta_0^2 \tau^2 + \frac{W_0^2}{4} (1 - \tau)^2 \right]^{1/2}. \quad (18)$$

В промежутке  $0 \leq \tau \leq 1$   $\alpha(\tau)$  монотонно убывает от  $\alpha(0) = \gamma/T$  до  $\alpha(1) = -1/4\gamma T$ . Для  $\gamma > 1/2$  максимальное значение  $|\alpha(\tau)|$  достигается при  $\tau = 0$ . В этой же области перекрытия полей  $\beta(\tau) \simeq W_0/\hbar$ .

Чтобы переориентация молекул происходила достаточно интенсивно, должно выполняться условие

$$\eta_0 \gg \frac{W_0^2 T}{\hbar}, \quad (19)$$

как это следует из (13). Если  $\gamma < 1/2$ , то максимальное значение  $|\alpha(\tau)|$  достигается при  $\tau=1$ . В этой области  $\beta(\tau) \simeq 2\eta_0/\hbar$ . Тогда для заметной неадиабатичности необходимо, чтобы

$$W_0 \gg \frac{\eta_0^2 T}{\hbar}. \quad (20)$$

Обычно магнитное поле, применяемое в молекулярном генераторе, не превышает 1—3 эрстед, а электрическое поле в области, существенной для переориентации, спадает от значений порядка 100 в.см<sup>-1</sup>. Область перекрытия полей—порядка 1 см. В таком случае для средних тепловых скоростей молекул, составляющих  $\sim (4\div 5) \cdot 10^4$  см.сек<sup>-1</sup>, всегда выполняется условие (20).

Используя (17), можно получить численное значение интеграла  $G$ , который оказывается функцией параметра  $\gamma$ :

$$G = \frac{\pi}{4} \frac{4\gamma^2 - 1}{4\gamma^2 + 1} + \frac{\gamma}{4\gamma^2 + 1} \ln \frac{1}{4\gamma^2}. \quad (21)$$

Из анализа (21) следует, что  $|G| \simeq \pi/4$  в двух предельных случаях:  $\eta_0 \ll W_0$  (реализуется на опыте) и  $\eta_0 \gg W_0$ . Если  $\eta_0 = W_0/2$ , то  $G=0$ .

Рассмотрим для примера случай, когда электрическое поле  $E = 80$  в.см<sup>-1</sup>, а магнитное  $H = 1$  эрстед. Тогда

$$\gamma = \frac{g\beta H_0}{p^2 E_0^2 / 4\hbar\omega_{ab}} \simeq 10^{-2}, \quad G(\gamma) \simeq -0,71$$

и

$$\Delta\omega = 0,15 \cdot \left( \frac{1}{2} \frac{g\beta H}{\hbar} \right).$$

Эта оценка показывает, что величина эффекта в несколько раз меньше по сравнению с адиабатическим случаем. Поскольку соотношение (13) выполняется не во всей области перекрытия полей, то (14) завышает влияние неадиабатических переходов на окончательное распределение молекул по зеemanовским уровням. Наблюдаемый на опыте сдвиг частоты, если существует перекрытие электрического и магнитного поля, должен лежать в области ( $\Delta\omega_{\max}$ ,  $\Delta\omega_{\min}$ ), определяемой формулами (8) и (15), что вполне укладывается в рамки опытных данных.

Отметим, что полученные результаты имеют простой физический смысл. Соотношения  $\eta_0 \gg W_0$  и  $\eta_0 \ll W_0$  означают, что энергия молекулы резко изменяется за время пролета  $T$  так, что выполняется условие сильной неадиабатичности

$$\frac{\partial Q}{\partial t} \frac{1}{\omega} / \hbar\omega \gg 1,$$

где  $Q$  — энергия молекулы,  $\omega$  — характерная частота. При этом переориентация частиц настолько интенсивна, что происходит почти полное выравнивание населенностей  $N^1$ ,  $N^{-1}$  и эффект мал. Напротив, в случае, когда  $\eta_0 \sim W_0$ , ситуация близка к адиабатической. Поэтому и величина сдвига оказывается примерно такой же, как при рассмотренном выше чисто адиабатическом поведении молекул.

На опыте адиабатическую ситуацию можно осуществить, создавая перед резонатором молекулярного генератора достаточно сильное магнитное поле. При этом, как следует из проведенного анализа, эффект должен заметно усилиться. Именно этим, на наш взгляд, объясняется наблюдавшееся в подобном опыте [3] возрастание величины сдвига примерно на порядок величины.



Из изложенного видно, что последовательная интерпретация сдвига частоты генерации в магнитном поле отличается от предложенной в работе [3], где основной упор делался на особенности неадиабатического поведения молекул в скрещенных полях.

Рассмотрим качественно зависимость эффекта от размеров области перекрытия полей. Перепишем соотношение (20) в виде

$$\frac{W_0^1}{\eta_0} \gg \frac{\eta_0 T}{\hbar}. \quad (22)$$

Левая часть неравенства (22) пропорциональна  $T^2$ , правая не зависит от  $T$ . Значит, чем меньше область перекрытия полей, тем лучше выполнено неравенство (22) и тем интенсивней переориентация частиц. Поэтому с уменьшением области перекрытия величина сдвига также уменьшается, в предельном случае неперекрывающихся полей эффект исчезает. Этот вывод совпадает с результатами работы [1], согласно которой электрическое и магнитное поля в отдельности не приводят к неравенству интенсивности зеемановских компонент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Ораевский, Изв. высш. уч. зав. — Радиофизика (в печати).
2. Г. Г. Рахимов, Диссертация, ФИАН, 1965.
3. А. Ф. Крупнов, В. А. Логачев, В. А. Скворцов, Изв. высш. уч. зав. — Радиофизика (в печати).
4. А. Н. Ораевский, Молекулярные генераторы, изд. Наука, М., 1964, стр. 45.
5. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, М., 1959, стр. 248.

Физический институт АН СССР

Поступила в редакцию  
20 ноября 1967 г.

#### THE INFLUENCE OF CONSTANT ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS ON RESONANCE MOLECULAR RADIATION AND INTERSECTING FIELDS

*V. I. Igoshin, A. N. Oraevskii*

The frequency dependence of the molecular generator on the values and direction of the external magnetic field applied to the resonator is interpreted on the basis of the analysis of molecular beam behaviour in weak constant electric and magnetic fields. It is shown that the most strong effect must occur at adiabatic transition of molecules from the electric field into the magnetic one under the condition of the field intersection in some region of the space. The influence of non-adiabatic interaction taking place in a real case up on the value and the character of the effect is considered.