

# О ВЛИЯНИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЕЩЕСТВА НА ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М. И. Рязанов\*

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 декабря 2009 г.

Показано, что возбуждение вещества может существенно изменить его диэлектрическую проницаемость для частот, резонансных по отношению к переходам между возбужденными состояниями молекул вещества.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Характер распространения электромагнитной волны в веществе определяется ее рассеянием на молекулах. В возбужденной среде часть молекул находится в возбужденном, а не в основном энергетическом состоянии. Сечения рассеяния на возбужденной и невозбужденной молекулах различны, так же как и поляризуемости этих молекул. При слабом возбуждении такие различия обычно мало меняют диэлектрическую проницаемость вещества. Однако имеются такие области частот, в которых даже при слабом возбуждении молекул могут существенно измениться диэлектрические свойства вещества. Это происходит для таких частот, при которых сечения рассеяния на возбужденной и невозбужденной молекулах сильно различаются.

Например, в том случае, когда частота поля близка к частоте перехода между двумя возбужденными состояниями молекулы, рассеяние на возбужденной молекуле будет резонансным, а рассеяние на невозбужденной молекуле — нерезонансным. Тогда небольшое число возбужденных молекул может быть компенсировано большой величиной резонансного сечения рассеяния. Для диэлектрической проницаемости вещества определяющим свойством молекулы является ее поляризуемость, а значение ее массы несущественно [1, 2]. Поэтому при вычислении диэлектрической проницаемости неважно, с чем связано различие поляризуемостей молекул — с их возбуждением или с другой их природой. Это значит, что диэлектрические свойства возбужденного

вещества аналогичны диэлектрическим свойствам вещества из разных сортов молекул. Изменение диэлектрических свойств вещества при его возбуждении приводит к изменениям в процессах электромагнитных взаимодействий в возбужденном веществе. Представляет интерес оценить влияние возбуждения вещества на такие процессы.

## 2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Микроскопическое поле внутри вещества складывается из первичного поля источника  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$  и вторичных полей, созданных всеми молекулами вещества. Поэтому фурье-образ микроскопического поля, действующего на находящуюся в точке  $\mathbf{R}_a$  молекулу однородного изотропного однокомпонентного вещества с поляризуемостью  $\alpha(\omega)$ , удовлетворяет уравнению ( $\mathbf{R}_{ab} \equiv \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$ )

$$E_i^{mic}(\mathbf{R}_a, \omega) = E_{0i}(\mathbf{R}_a, \omega) + \frac{\alpha(\omega)}{2\pi^2} \times \\ \times \sum_{b \neq a} \int d^3p \{Q_{ik}(\mathbf{p}) - \delta_{ik}\} \times \\ \times E_k^{mic}(\mathbf{R}_b, \omega) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{ab}), \quad (1)$$

где суммирование проводится по координатам остальных молекул  $\mathbf{R}_b$  и введено обозначение

$$Q_{ik}(\mathbf{p}) = \frac{p^2 \delta_{ik} - p_i p_k}{p^2 - (\omega/c)^2} = t_{ik}(\mathbf{p}) Q(p, \omega), \quad (2) \\ t_{ik} = \delta_{ik} - \frac{p_i p_k}{p^2}.$$

\*E-mail: ryzanov-m@mail.ru

Эффективное поле, действующее на молекулу вещества, складывается из полей многих молекул и его точное значение близко к усредненному по положениям всех остальных молекул полю, называемому локальным,  $\mathbf{E}^{loc} = \langle \mathbf{E}^{mic} \rangle$ . Уравнение для локального поля можно получить путем усреднения поля (1) по координатам молекул. При этом следует учесть, что вероятность найти молекулу в объеме  $dV$  на расстоянии  $R_{ab}$  от  $a$ -й молекулы равна

$$dW = \frac{g(R_{ab}) dV}{V} = \frac{\{1 - f(R_{ab})\} dV}{V}, \quad (3)$$

где  $g(R_{ab}) = 1 - f(R_{ab})$  — радиальная функция распределения. Усреднение (1) приводит к уравнению для локального поля, которое для фурье-образов полей по координатам и времени имеет вид

$$E_k^{loc}(\mathbf{q}, \omega) \times \left\{ \delta_{jk} + 4\pi \int d^3p Q_{ik}(p) f(\mathbf{q}-\mathbf{p}) - 4\pi Q_{ik}(q) \right\} = E_i^0(\mathbf{q}, \omega), \quad (4)$$

где

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{8\pi^3} \int d^3r f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (5)$$

Уравнение (4) связывает локальное поле с первичным, т. е. с полем, которое удовлетворяет уравнениям Максвелла в вакууме с плотностью тока, такой же как в уравнениях Максвелла в среде для среднего макроскопического поля  $\mathbf{E}$ . Разность этих уравнений вообще не содержит плотности тока и плотности заряда и позволяет связать первичное поле с макроскопическим полем в диэлектрике  $\mathbf{E}$  и поляризацией диэлектрика  $\mathbf{P}$ :

$$E_i^0(\mathbf{q}, \omega) = E_i(\mathbf{q}, \omega) + 4\pi P_i(\mathbf{q}, \omega) - 4\pi Q_{ik}(q) P_k(\mathbf{q}, \omega). \quad (6)$$

Исключив первичное поле  $\mathbf{E}_0$  из выражения (6) с помощью уравнения (4) можно получить уравнение, связывающее среднее макроскопическое поле с поляризацией диэлектрика:

$$n\alpha(\omega) E_i(\mathbf{q}, \omega) = \left\{ \delta_{ik} [1 - 4\pi n\alpha(\omega)] + 4\pi n\alpha(\omega) \times \int d^3p f(\mathbf{q}-\mathbf{p}) Q_{ik}(p) \right\} P_k(\mathbf{q}, \omega). \quad (7)$$

Эффективные значения переменной интегрирования  $\mathbf{p}$  порядка  $n_o^{1/3}$  и в случае, когда  $\omega/c \ll n_o^{1/3}$  и  $q \ll n_o^{1/3}$ ,

$$\int d^3p f_s(\mathbf{q}-\mathbf{p}) Q_{ik}(p) = \frac{2}{3} \delta_{ik}. \quad (8)$$

Рассматривая возбужденное вещество как многокомпонентное, обозначим через  $\alpha(s, \omega)$  и  $n_s$  соответственно поляризуемость молекулы в состоянии  $s$  и число таких молекул на единицу объема, полное число всех молекул на единицу объема  $n = \sum_s n_s$ . Средняя поляризуемость молекулы  $\alpha(\omega) = (1/n) \sum_s n_s \alpha_s(s, \omega)$ , так что  $n\alpha(\omega) = \sum_s n_s \alpha(s, \omega)$ . Тогда для многокомпонентного вещества формула (7) примет вид

$$\sum_s n_s \alpha(s, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \left\{ 1 - \frac{4\pi}{3} \sum_s n_s \alpha(s, \omega) \right\} \mathbf{P}(\mathbf{q}, \omega), \quad (9)$$

так что

$$\sum_s n_s \alpha(s, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \left\{ 1 - \frac{4\pi}{3} \sum_s n_s \alpha(s, \omega) \right\} \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (10)$$

и соотношение Клаузиуса–Моссотти, которое связывает диэлектрическую проницаемость однородного изотропного многокомпонентного вещества  $\varepsilon(\omega)$  с поляризуемостями молекул  $\alpha(s, \omega)$  запишется как [3, 4]

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + (8\pi/3) \sum_s n_s \alpha(s, \omega)}{1 - (4\pi/3) \sum_s n_s \alpha(s, \omega)}. \quad (11)$$

### 3. СЛУЧАЙ РЕЗОНАНСА МЕЖДУ ВОЗБУЖДЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Рассмотрим случай, когда частота поля близка к частоте перехода между первым ( $s = 1$ ) и вторым ( $s = 2$ ) возбужденными состояниями, но далека от частот переходов из основного в любое возбужденное состояние молекулы. Если энергия первого возбужденного состояния равна  $E_1$ , а энергия основного состояния молекулы равна  $E_0$ , то

$$n_1 \approx n_0 \exp \{-(E_1 - E_0)/kT\}$$

и  $\alpha(1, \omega) \gg \alpha(s, \omega)$  при любых  $s$ , кроме  $s = 1$ . Поэтому в уравнении (4) можно пренебречь вкладом всех состояний молекулы, кроме  $s = 0$  и  $s = 1$ . Тогда соотношение (11) примет вид

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + (8\pi n_0/3) \{\alpha(0, \omega) + \alpha(1, \omega) \exp[-(E_1 - E_0)/kT]\}}{1 - (4\pi n_0/3) \{\alpha(0, \omega) + \alpha(1, \omega) \exp[-(E_1 - E_0)/kT]\}}. \quad (12)$$

Отношение поляризуемостей возбужденной и невозбужденной молекул при разных частотах может принимать совершенно различные значения. Например, если первое возбужденное состояние является метастабильным, то в конечном счете это отношение увеличивается. Особенно интересен случай, когда

$$|\alpha(0, \omega)| \ll |\alpha(1, \omega)| \exp[-(E_1 - E_0)/kT]. \quad (13)$$

В этом случае возбуждение среды кардинально меняет ее свойства для поля с частотой, соответствующей резонансу между возбужденными состояниями молекулы. Например, для возбужденной среды условие существования черенковского излучения будет иметь вид

$$\frac{1 + (8\pi n_0/3)\alpha(1, \omega) \exp[-(E_1 - E_0)/kT]}{1 - (4\pi n_0/3)\alpha(1, \omega) \exp[-(E_1 - E_0)/kT]} > \left(\frac{c}{v}\right)^2, \quad (14)$$

а для невозбужденной среды запишется как

$$\frac{1 + (8\pi n_0/3)\alpha(0, \omega)}{1 - (4\pi n_0/3)\alpha(0, \omega)} > \left(\frac{c}{v}\right)^2. \quad (15)$$

При выполнении неравенства (13) это означает, что для поля рассматриваемой частоты при возбуждении среды меняется угол вылета черенковского излучения, так что возможен даже случай, когда черенковское излучение существует в возбужденной среде и не существует в невозбужденной. Тогда возбуждение среды приводит к появлению черенковского излучения на частоте, соответствующей резонансу между двумя возбужденными состояниями молекулы.

#### 4. ВЛИЯНИЕ НА ОТРАЖЕНИЕ И ПРЕЛОМЛЕНИЕ

Рассмотрим влияние возбуждения вещества на отражение и преломление волн с резонансной по отношению к возбужденным уровням энергии молекул частотой при падении из вакуума на плоскую поверхность возбужденного вещества. Используя формулу (12) и известные формулы Френеля [2], нетрудно получить для отношения квадратов синусов угла преломления  $\theta_2$  и угла падения  $\theta_0$  выражение ( $E_1 - E_0 = \Delta E$ )

$$\frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_0} = \frac{1 - (4\pi n_0/3) \{\alpha(0, \omega) + \alpha(1, \omega) \exp[-\Delta E/kT]\}}{1 + (8\pi n_0/3) \{\alpha(0, \omega) + \alpha(1, \omega) \exp[-\Delta E/kT]\}}, \quad (16)$$

из которого можно видеть, что угол преломления волны с резонансной по отношению к возбужденным уровням энергии молекул частотой меняется при возбуждении вещества. Коэффициент отражения волны с такой частотой при нормальном падении на возбужденное вещество равен

$$R = \frac{\left| [1 - L \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-\Delta E/kT]\}]^{1/2} - [1 + 2L \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-\Delta E/kT]\}]^{1/2} \right|^2}{\left| [1 - L \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-\Delta E/kT]\}]^{1/2} + [1 + 2L \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-\Delta E/kT]\}]^{1/2} \right|^2}, \quad (17)$$

где  $4\pi n_0 = 3L$ ,  $\alpha_s = \alpha(s, \omega)$ . Коэффициент отражения поляризованной параллельно плоскости падения падающей волны обращается в нуль, когда угол падения волны определяется равенством (угол Брюстера)

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}^2 \theta_p &= \\ &= \frac{1 + (8\pi n_0/3) \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-(E_1 - E_0)/kT]\}}{1 - (4\pi n_0/3) \{\alpha_0 + \alpha_1 \exp[-(E_1 - E_0)/kT]\}}. \end{aligned} \quad (18)$$

Угол Брюстера также меняется из-за возбуждения

вещества при отражении волны с резонансной по отношению к возбужденным уровням энергии молекулы частотой.

#### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из приведенного выше рассмотрения, распространение в среде электромагнитных волн с частотой, резонансной по отношению к пе-

переходам между двумя возбужденными состояниями молекулы вещества может иметь особенности, требующие специального учета влияния возбуждения молекул среды. Естественно, что наибольшая величина таких особенностей возникает, когда частота поля совпадает с частотой перехода между первым и вторым возбужденными состояниями молекулы вещества. Особенно заметный эффект возникает в том случае, когда дипольный переход между основным и первым возбужденным состояниями молекулы запрещен, а переход между первым и вторым возбужденными состояниями молекулы дипольный. Если оценить отношение резонансного сечения рассеяния на возбужденной молекуле к нерезонансному сечению рассеяния на невозбужденной молекуле как  $(\lambda/a)^2$  ( $a$  — размер молекулы), то заметного эффекта можно ожидать при  $kT \approx \Delta E \ln(\lambda/a)$ .

Следует подчеркнуть, что изменение диэлектрической проницаемости для резонансных по отношению к переходам между возбужденными состояниями молекулы частот может повлиять на многие электромагнитные взаимодействия в возбужденном веществе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
2. В. М. Дубовик, М. И. Рязанов, *ЖТФ* **76**, 1 (2006).
3. А. П. Леванюк, *Физическая энциклопедия*, т. 2, с. 373, Советская энциклопедия, Москва (1990).
4. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики*, Наука, Москва (1989).