

УДК 539.184.28

М. П. Аузиньш, Р. С. Фербер

О ПРОЯВЛЕНИИ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ МОМЕНТОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В КИНЕТИКЕ ПЕРЕХОДНОГО ПРОЦЕССА

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы появился ряд экспериментальных работ, посвященных определению суммарных эффективных сечений релаксации отдельного колебательно-вращательного уровня v'' , J'' в основном электронном состоянии двухатомных молекул в парах при термических столкновениях частиц. Для этой цели наиболее наглядными и точными являются методы, базирующиеся на прямом наблюдении кинетики переходного процесса [1—4]. Суть этих методов — в использовании разделенных во времени лазерных импульсов, первый из которых через резонансное v'' , $J'' \rightarrow v'$, J' поглощение анизотропно опустошает исследуемый v'' , J'' уровень, выводя его из термически равновесного состояния. В результате этого возникает неравновесная заселенность (оптическая накачка) зеэмановских подуровней колебательно-вращательного уровня молекулы и, следовательно, поляризационные моменты различного ранга [5]. С помощью второго импульса производится зондирование опустошенного уровня и исследуется кинетика переходного процесса, в результате которого уровень возвращается в термически равновесное состояние. Для получения информации о релаксации может регистрироваться как поглощение зондирующего луча [1], так и вызванная им флуоресценция [2—4].

К настоящему времени более надежные результаты были получены флуоресцентными методами. Однако до сих пор малоисследованным остается вопрос: релаксации каких характеристик анизотропно опустошенного уровня — заселенности, ориентации, выстраивания или поляризационных моментов более высокого ранга могут быть приписаны измеренным константам скорости и сечения. Авторы данной статьи касались этого вопроса в приложении к работе [4], однако, на наш взгляд, он требует более детального рассмотрения. Этому посвящена настоящая статья, в которой показано, что в случае дипольных оптических переходов при возбуждении флуоресценции слабым пробным лучом после выключения сильного лазерного поля во флуоресценции проявляются моменты основного состояния до ранга $k=4$ включительно. Моменты более высокого ранга в указанных условиях проявиться не могут.

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ МОМЕНТОВ

Рассмотрение будем проводить для оптической накачки в модели, приведенной на схеме рис. 1, которая весьма типична для переходов между различными электронными термами с фиксированными v'' , J'' и v' , J' в двухатомных молекулах в газовой фазе. Здесь мы

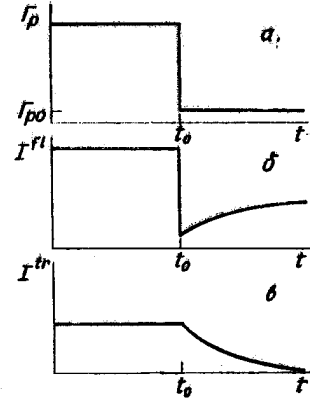
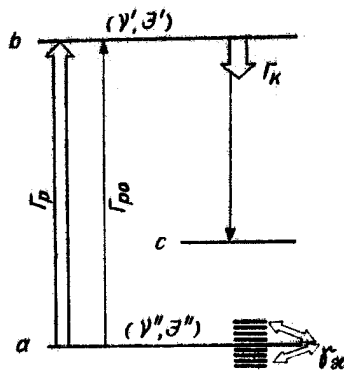


Рис. 1. Схема оптической накачки для случая двухатомной молекулы

Рис. 2. Временная зависимость: а — скорости поглощения, б — интенсивности ЛИФ (I^{fl}), в — интенсивности пробного луча (I^{tr}), прошедшего через анализатор

ограничимся приближением «полностью открытой» схемы накачки, подразумевающей пренебрежение обратными спонтанными переходами $b \rightarrow a$, что обусловлено большим количеством разрешенных переходов во флуоресценции с уровня b . Будем также пренебрегать вынужденными переходами, предполагая, что скорость поглощения Γ_p много меньше полной скорости распада уровня b . Учет обратных спонтанных и вынужденных переходов рассмотрен в [6]. Система кинетических уравнений поляризационных моментов (ПМ) в присутствии сильного лазерного поля для произвольного J приведена в [7, 8]; здесь мы ее запишем в виде [6] для асимптотического предела $J \rightarrow \infty$

$$\frac{df_q^K}{dt} = \frac{(-1)^{\Delta} \Gamma_p}{\Pi_K} \sum_{XK} \Pi_{XK} C_{K0X0}^{X0} C_{1\Delta 1-\Delta}^{X0} \{ \Phi^{(X)} \otimes \Phi^{(K)} \}_q^K - \Gamma_k f_q^K, \quad (1a)$$

$$\frac{d\varphi_q^K}{dt} = - \frac{(-1)^{\Delta} \Gamma_p}{\Pi_K} \sum_{XK} \Pi_{XK} C_{K0X0}^{X0} C_{1\Delta 1-\Delta}^{X0} \{ \Phi^{(X)} \otimes \Phi^{(K)} \}_q^K + \lambda_q^K \delta_{K0} \delta_{q0} - \gamma_K \varphi_q^K. \quad (1b)$$

Здесь f_q^K и φ_q^K есть ПМ возбужденного и основного состояний, Γ_k и γ_K — скорости их релаксации, символ $\Delta = J' - J''$, а член $\lambda_q^K \delta_{K0} \delta_{q0}$ есть число актов восстановления заселенности φ_0^0 . Отметим, что введение $\delta_{K0} \delta_{q0}$ предполагает релаксацию ПМ φ_q^K уровня a в результате тепловых соударений с изотропным резервуаром густо расположенных в пределах kT состояний v''_i, J''_j , которые остаются практически не затронутыми в процессе оптической накачки (см. рис. 1). Член, пропорциональный Γ_p , есть тензор оптической накачки, характеризующий создание ПМ под действием света. Символ вида $\{ \Phi^{(X)} \otimes \Phi^{(K)} \}_q^K = \sum_{\xi \xi'} C_{X \xi \xi' q}^{Xq} \Phi_{\xi}^X(\mathbf{e}) \varphi_{q \xi'}^{(K)}$ есть (ξ, q) -компонента неприводимого тензора произведения, $\Phi_{\xi}^X(\mathbf{e})$ — тензор, введенный в работе [5], описывающий мультипольность перехода и состояние поляризации возбуждающего света \mathbf{e} , $C_{X \xi \xi' q}^{Xq}$ — коэффициенты Клебша—Гордона. Введено обозначение $\Pi_{ab\dots} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)\dots}$. В (1) предполагается возбуждение линией, контур которой много шире контура поглощения.

Пусть, как показано на рис. 2, а, в некоторый момент времени t_0 накачивающее световое поле ($\Gamma_p \sim \gamma_K$) выключается и остается слабое пробное поле Γ_{p0} , удовлетворяющее условию $\Gamma_{p0} \ll \gamma_K$ (эксперимент [2, 4]). Дальнейшее рассмотрение будем вести по следующей схеме.

Вначале найдем ПМ ${}_s\varphi_q^*$ нижнего состояния a в период действия стационарного накачивающего поля Γ_p , а затем будем интересоваться их релаксацией при $t > t_0$.

Стационарное решение (16) при $t < t_0$ можно получить разложением ПМ в ряд по степеням Γ_p/γ_k . В нулевом приближении предполагаем ${}_s\varphi_q^* = n_{v''j''} \delta_{j0} \delta_{q0}$, где $n_{v''j''}$ — заселенность уровня v'' , j'' . Приведем решение с точностью до членов $\sim (\Gamma_p/\gamma_k)^3$ для конкретного случая Q-типа перехода ($\Delta=0$) при линейно-поляризованном возбуждении. Если предположить, что ось квантования направлена вдоль вектора возбуждения E , отличные от нуля ПМ имеют вид (при округлении до 0,001)

$${}_s\varphi_0^0 = \left[1 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} \left(0,333 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} 0,111 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_2} 0,089 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_0^2} 0,037 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_0\gamma_2} 0,059 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_2^2} 0,047 \right) \right] n_{v''j''}, \quad (2)$$

$${}_s\varphi_0^2 = - \frac{\Gamma_p}{\gamma_2} \left(0,133 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} 0,044 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_2} 0,070 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_0^2} 0,015 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_0\gamma_2} 0,035 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_2^2} 0,037 + \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_2\gamma_4} 0,009 \right) n_{v''j''}, \quad (3)$$

$${}_s\varphi_0^4 = \frac{\Gamma_p}{\gamma_4} \left(\frac{\Gamma_p}{\gamma_2} 0,025 - \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_0\gamma_2} 0,008 - \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_2^2} 0,013 - \frac{\Gamma_p^2}{\gamma_2\gamma_4} 0,013 \right) n_{v''j''}. \quad (4)$$

Здесь отсутствуют выражения для ${}_s\varphi_0^6$, который, как далее будет показано, не влияет на интересующий нас сигнал.

После выключения накачки моменты ранга k релаксируют со своей скоростью γ_k к равновесным значениям. Для $k=0$ имеем

$$\varphi_0^0(t) = - (n_{v''j''} - {}_s\varphi_0^0) \exp[-\gamma_0(t-t_0)] + n_{v''j''}, \quad (5)$$

а для $k=2$ и 4

$$\varphi_0^k(t) = {}_s\varphi_0^k \exp[-\gamma_k(t-t_0)]. \quad (6)$$

ПЕРЕХОДНЫЙ ПРОЦЕСС В ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ (ЛИФ)

Обратимся к группе экспериментов [2—4], в которых кинетика переходного процесса нижнего состояния a при $t > t_0$ исследовалась в ЛИФ, вызываемой пробным лучом. Интенсивность ЛИФ с заданной поляризацией e' определяется выражением, приведенным в [5, 9], из которого при переходе к асимптотике $J \rightarrow \infty$ можно получить [6]

$$I^{\mu}(e') \sim (-1)^{\Delta} \sum_k \Pi_k C_{\Gamma\Delta 1+\Delta}^{k0} \sum_q (-1)^q / q^k \Phi_{-q^k}(e'). \quad (7)$$

Входящие в (7) ПМ возбужденного состояния f_q^k определяются решением системы (1). Во многих случаях, в частности в экспериментах [2, 3], выполняется условие $\Gamma_k \gg \gamma_k$. Тогда уравнение (1a) квазистационарно, и эволюция $f_q^k(t)$ управляется более медленными процессами для $\varphi_q^k(t)$. Вклад в интенсивность (7) могут вносить только ПМ f_q^k ранга $K \leq 2$ [5]. Если сохранить для пробного луча ту же

линейную поляризацию, что и для луча накачки, то уравнение (1а) при $\frac{df_0^k}{dt} = 0$ имеет точное решение

$$f_0^0 = \frac{1}{3} \Gamma_p \Gamma_0^{-1} [\varphi_0^0 + 2\varphi_0^2], \quad (8)$$

$$f_0^2 = \Gamma_p \Gamma_2^{-1} \left[\frac{2}{15} \varphi_0^0 + \frac{11}{21} \varphi_0^2 + \frac{12}{35} \varphi_0^4 \right]. \quad (9)$$

Здесь, на наш взгляд, интересно то, что в выражении (9) и, следовательно, в кинетике сигнала флуоресценции (7) при линейном отклике системы непосредственно проявляется момент основного состояния ранга $k=4$. Моменты более высокого ранга в дипольных переходах при возбуждении ЛИФ слабым пробным лучом после включения сильного поля проявиться не могут. Как хорошо известно, вклад в сигнал (7) момента f_0^2 , характеризующего продольное выстраивание возбужденного состояния, можно исключить, если следить за ЛИФ, излучаемой под прямым углом к возбуждающему лучу и его вектору E и поляризованной под углом $\Theta = \arccos(1/\sqrt{3})$. В этом случае $\varphi_0^2(e')$ обращается в нуль. Тем самым, как следует из (9), мы избавляемся от вклада момента φ_0^4 основного состояния в сигнал ЛИФ. Но и при таком способе наблюдения сигнал при $t > t_0$ (рис. 2,б) управляется релаксацией двух ПМ основного состояния: его заселенностью φ_0^0 и продольным выстраиванием φ_0^2 , и наблюдать их раздельно во флуоресценции нам не представляется возможным ни при какой геометрии эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следовательно, использованное в [1—4] представление сигнала кинетики переходного процесса в ЛИФ в моноэкспоненциальной форме $I'' = C_\infty - C_0 \exp[-\gamma(t-t_0)]$ справедливо, в частности, при линейно поляризованном возбуждении только, когда $\gamma_0 = \gamma_2 = \gamma_4$. Если равенство не выполняется, то сигнал содержит три (в специальном случае $\varphi_0^2(e') = 0$ две) экспоненты.

Ряд соображений и экспериментальных данных, в частности по K_2 [4], позволяют считать, что для димеров вряд ли следует ожидать существенных различий между константами релаксации γ_k для ПМ различного ранга. В то же время в работе [10] для гетероядерной молекулы — гидрида CdH — обнаружено существенное различие между сечениями релаксации выстраивания и заселенности при соударениях $CdH(A^2\Pi) + Ar$. Это говорит о том, что и для основного состояния двухатомных молекул в принципе не исключена ситуация, когда скорости релаксации моментов φ_0^0 и φ_0^2 заметно различаются. Чтобы зарегистрировать эти различия в эксперименте, следует, по-видимому, перейти от ЛИФ к методике поляризационной спектроскопии поглощения [11]. Применение метода для регистрации изменения поглощения пробного луча после выключения сильного лазерного поля предлагается в работе [12]. Для обсуждаемых здесь экспериментов по кинетике переходного процесса основного состояния можно использовать схему, в которой пробный луч параллелен накачивающему, но его световой вектор E_{pr} повернут на угол 45° . После выхода из среды пробный луч встречает анализатор, скрещенный с направлением его поляризации на входе. В случае $\Gamma_k \gg \gamma_k$ после выключения сильного поля (см. рис. 2,в) ПМ возбужденного состояния f_0^k релаксирует очень быстро, и среда характеризуется только дихроизмом, в результате которого вектор E_{pr} поворачивается на некоторый угол и частично проходит через скрещенный анализатор. Коэффициенты поглощения вдоль

собственных осей среды k_{\parallel} и k_{\perp} могут быть найдены, если воспользоваться выражением, аналогичным (7), но для поглощенной интенсивности. При этом оказывается, что переходный процесс при $t > t_0$ (рис. 2,а), регистрируемый по поглощению пробного луча, описывается одной экспонентой со скоростью распада γ_2 для ПМ основного состояния с $\kappa=2$. Такой эксперимент нами планируется провести в ближайшем будущем.

Авторы выражают благодарность канд. физ. мат. наук О. А. Шмиту за полезные замечания, сделанные при ознакомлении с рукописью настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feinberg R., Teets R. E., Rubmark J., Schawlow A. L. Ground state relaxation measurements by laser-induced depopulation. — *J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 66, p. 4330—4333.
2. Аузиньш М. П., Пирагс И. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А. Прямое измерение скорости термализации основного состояния молекул K_2 . — *Письма в ЖЭТФ*, 1980, т. 31, с. 589—592.
3. König F., Weber H. G. Relaxation studies of ground state Na_2 by optical pumping transients. — *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 45, p. 91—100.
4. Auzin'sh M. P., Ferber R. S., Pirags I. Ya. K_2 ground state relaxation studies from transient process kinetics. — *J. Phys. B*, 1983, vol. 16, p. 2759—2771.
5. Дьяконов М. И. К резонансному рассеянию света на газе при наличии магнитного поля. — *ЖЭТФ*, 1964, т. 47, с. 2213—2221.
6. Аузиньш М. П. О решении уравнений движения поляризационных моментов для больших значений углового момента. — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1984, № 1, с. 9—15.
7. Котликов Е. Н., Кондратьева В. А. Влияние сильного электромагнитного поля на форму сигналов пересечения в нулевых магнитных полях. — *Опт. и спектр.*, 1980, т. 48, с. 667—674.
8. Ferber R. S., Okunevich A. I., Shmit O. A., Tamanis M. Ya. Lande factor measurements for the $^{130}Te_2$ electronic ground state. — *Chem. Phys. Lett.*, 1982, vol. 90, p. 476—480.
9. Чайка М. П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1975. 192 с.
10. Dufayard J., Nedelec O. Collision transfers between $CdH A^2\Pi v'=0$ rotational states induced by He or Ar. — *J. Chem. Phys.*, 1982, vol. 71, p. 279—288.
11. Wieman C., Hansch T. W. Doppler-free laser polarisation spectroscopy. — *Phys. Rev. Lett.*, 1976, vol. 36, p. 1170—1173.
12. Арутюнян В. М., Адонц Г. Г., Канецян Э. Г. Определение поляризационных времен распада атомных уровней методом задержки импульсов. — *Опт. и спектр.*, 1982, т. 53, с. 792—795.

ON THE MANIFESTATION OF GROUND STATE POLARISATION MOMENTS IN TRANSIENT PROCESS KINETICS OF DIATOMIC MOLECULES

M. Auzin'sh, R. Ferber

Summary

It is shown that ground state polarization moments of the range not larger than four can manifest themselves in kinetics of fluorescence excited by a weak probe-laser-beam after strong laser pulse. Consequently, the fourth range multipole moment of electronic ground state may be directly observed in conditions of linear response of the particles. The method of registering separately the destruction of alignment using polarization spectroscopy is discussed. The description is based on master equations for polarization moments in asymptotic limit of very large angular momentum for typical conditions of optical pumping of diatomic molecules.

Поступило 24 VIII 1983 г.