

УДК 539.184.28

М. П. Аузиньш, А. Е. Суворов, Р. С. Фербер

ОПИСАНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО РЕЗОНАНСА БИЕНИЙ
В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ
В МОДЕЛИ ДИПОЛЬНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В последнее время круг явлений, связанных с проявлением интерференции состояний в поглощении и излучении света (эффект Ханле, квантовые биения и др.), хорошо изученный для атомов, (см. [1, 2]), успешно распространяется также и на двухатомные молекулы. В частности, в [3, 4] зарегистрирован нелинейный сигнал резонанса магнитных квантовых биений отдельных колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния молекул Te_2 [3] и K_2 [4]. Эффект проявляется в виде резонансных изменений в интенсивности и степени круговой либо линейной поляризации лазерно-индуцированной флуоресценции при совпадении частоты гармонической модуляции возбуждающего света с частотой расщепления когерентных магнитных подуровней состояния, с которого идет поглощение света. Приведенное в [3] описание в математическом аппарате поляризационных моментов позволило получить аналитическое выражение для эффекта. Однако использованное приближение было недостаточным для описания резонанса поляризационных моментов четвертого ранга, зарегистрированного в [4]. Оно не учитывало также нелинейного сдвига частоты резонанса.

В настоящей работе для описания эффекта применен классический подход, использующий представление о взаимодействии световой волны с линейными электрическими дипольными осцилляторами, хорошо описывающий свойства линейной поляризации флуоресценции двухатомных молекул с большим значением углового момента [5]. Однако перед изложением классической модели целесообразно вкратце напомнить схему уровней и переходов и ввести динамические константы релаксационных процессов, характерных для условий экспериментов типа [4] (см. рис. 1). Лазерное световое поле возбуждает переход $a \rightarrow b$ со скоростью накачки Γ_p . Дезактивация энергии возбуждения происходит со скоростью Γ по многим каналам, в частности, в виде излучения резонансной серии флуоресценции, одна из линий которой, $b \rightarrow c$, используется для наблюдения. Обратное на уровень a в результате спонтанного излучения попадает относительно небольшая доля молекул, которой в дальнейшем будем пренебрегать. Для эксперимента на K_2 [4] использовалось условие $\Gamma_p \ll \Gamma$ (реально $\Gamma_p \sim 10^{-2} \Gamma$) из-за малого времени жизни B $^1\Pi_u$ -состояние K_2 . В этих условиях можно пренебречь также вынужденными переходами $b \rightarrow a$. Поглощательное опустошение уровня a конкурирует практически только с релаксацией, происходящей со скоростью γ , путем перемешивания между колебательно-вращательными подуровнями нижнего электронного состояния. В присутствии внешнего магнитного поля B угловые моменты уровней a и b прецессируют с ларморовой частотой ω_L и Ω_L соответственно вокруг B . Будем полагать, что скорость накачки $\Gamma_p(t)$ модулируется по гармоническому закону с частотой модуляции ω_m и глубиной ϵ в виде

$$\Gamma_p(t) = \Gamma_{p0}(1 + \epsilon \cos \omega_m t). \quad (1)$$

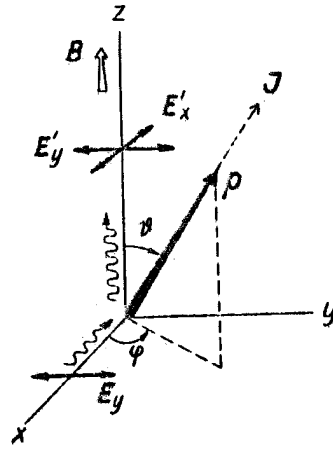
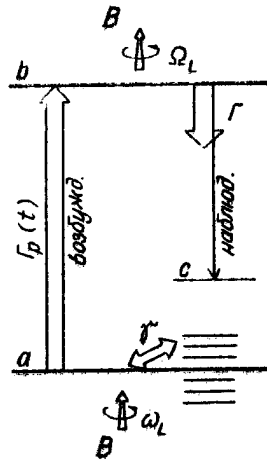


Рис. 1. Схема оптической накачки «опустошением» двухатомных молекул.

Рис. 2. Геометрия возбуждения и наблюдения флуоресценции

В дальнейшем ограничимся рассмотрением переходов $Q\uparrow, Q\downarrow$ -типа, т. е. когда вращательные квантовые числа $J''_a = J'_b = J''_c$. При этом в классическом описании частицы моделируются в виде хаотически распределенных линейных диполей с дипольным моментом p , направленным вдоль момента количества движения J , причем вероятность поглощения светового поля с электрическим вектором E пропорциональна $(pE)^2$ (см. [5]). Пусть линейно поляризованное вдоль оси y и модулированное с частотой ω_m излучение падает на молекулу, находящуюся в магнитном поле B , направленном вдоль оси z (рис. 2). В направлении оси z регистрируется молекулярная флуоресценция и изучается зависимость ее степени поляризации от частоты ω_m . Рассмотрим вероятность того, что молекула, образовавшаяся в момент времени t'' с направлением дипольного момента, характеризуемым сферическими углами θ и ϕ (см. рис. 2), в момент времени t' поглотит падающее поле, доживет на верхнем уровне до момента времени t и в этот момент высветится. Момент времени t' необходимо выделить, так как до него угол ϕ меняется из-за прецессии вокруг магнитного поля B со скоростью ω_L , а после него — со скоростью Ω_L . Искомая вероятность является произведением вероятности того, что молекула просуществует в нижнем состоянии с момента t'' до момента t' , затем в промежутке времени от t' до $t' + dt'$ поглотит квант и просуществует в возбужденном состоянии до момента t , т. е.

$$dP = P_b(t, t') dP_{abs}(t') P_a(t', t''). \quad (2)$$

Определим все три вероятности по отдельности. В силу того что вероятность поглощения в ситуации, изображенной на рис. 2, пропорциональна $\sin^2 \theta \sin^2 \phi$ (см. [5]), скорость поглощения $\tilde{\Gamma}_p$, учитывающая угловую зависимость возбуждения, равна

$$\tilde{\Gamma}_p(t') = \Gamma_{p0} (1 + \epsilon \cos \omega_m t') \sin^2 \theta \sin^2 [\phi_0 + \omega_L (t' - t'')]. \quad (3)$$

Учитывая также скорость релаксации γ , получим выражение для $P_a(t', t'')$

$$P_a(t', t'') = \exp \left[-\gamma (t' - t'') - \int_{t''}^{t'} \tilde{\Gamma}_p(\tau) d\tau \right]. \quad (4)$$

Вероятность поглощения dP_{abs} за время dt' для молекулы, находящейся на уровне a , дается простым соотношением

$$dP_{\text{abs}}(t') = \tilde{\Gamma}_p(t') dt'. \quad (5)$$

Учитывая для верхнего уровня только переходы в состояния, не совпадающие с исходным нижним уровнем a , вероятность его распада представим как

$$P_b(t, t') = \exp[-\Gamma(t-t')]. \quad (6)$$

К моменту времени t угол φ определяется следующим соотношением:

$$\varphi = \Omega_L(t-t') + \omega_L(t'-t'') + \varphi_0. \quad (7)$$

Компоненты интенсивности излучения с определенным направлением E' вдоль x или y с точностью до несущественного для нас множителя равны [5]

$$dI_x = dP \sin^2 \theta \cos^2 \varphi, \quad (8)$$

$$dI_y = dP \sin^2 \theta \sin^2 \varphi.$$

Для перехода от одной частицы к ансамблю частиц необходимо проинтегрировать по φ , θ , а также t' , t'' . Усредняя по времени наблюдения t в течение одного периода модуляции (так как эксперименты в [3, 4] проводились в стационарном режиме регистрации), получим

$$\left. \begin{matrix} I_x \\ I_y \end{matrix} \right\} = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_m}} dt \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_{-\infty}^t dt'' \int_{t''}^t dt' \int_{-1}^1 P_b(t, t') \tilde{\Gamma}_p(t') P_a(t', t'') d \cos \theta \times \\ \times \begin{cases} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\ \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \end{cases} \quad (9)$$

Дальнейшее сводится к машинному счету выражений (9). Так как экспериментальные измерения интенсивности и степени поляризации необходимо проводить с точностью порядка четырех значащих цифр, расчет должен быть по крайней мере столь же точным. Это делает практически непригодными методы Монте-Карло. Поэтому нами использовались традиционные методы интегрирования, причем предварительно выполнялись аналитические вычисления.

Машинный счет был реализован на ЭВМ типа БЭСМ-6 и ЕС-1060 и оказался требующим значительных затрат машинного времени.

Результаты расчета приведены на рис. 3 в виде зависимости степени линейной поляризации флуоресценции $P = (I_y - I_x)/(I_y + I_x)$ от отношения частоты модуляции ω_m к частоте прецессии ω_L нижнего состояния a . Параметры задачи были выбраны в примерном согласии с условиями эксперимента в [4] при $(1,72)X^1\Sigma_g^+ \rightarrow (8,72)B^1\Pi_u$ возбуждении K_2 линией 632.8 нм He-Ne лазера и внешнем магнитном поле $B = 0,675$ Т, а именно: $\Gamma_{p0} = 1,2 \cdot 10^6$ с $^{-1}$; $e = 0,8$; $\gamma = 0,2 \cdot 10^6$ с $^{-1}$; $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6$ с $^{-1}$, $\omega_L = 0,675 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. Кривая I рассчитана без учета прецессии в возбужденном состоянии b , т. е. принималось $\Omega_L = 0$. Виден резонанс в виде минимума вблизи $\omega_m/\omega_L = 2$, а также второй резонанс в виде небольшого максимума вблизи $\omega_m/\omega_L = 4$ (см. стрелки на рис. 3). Учет реального для $B^1\Pi_u(K_2)$ при вращательном квантовом числе $J'_b = 72$ значения $\Omega_L = 10,9 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ (см. кривую II на рис. 3) привел к сдвигу положения минимума и сглаживанию максимума.

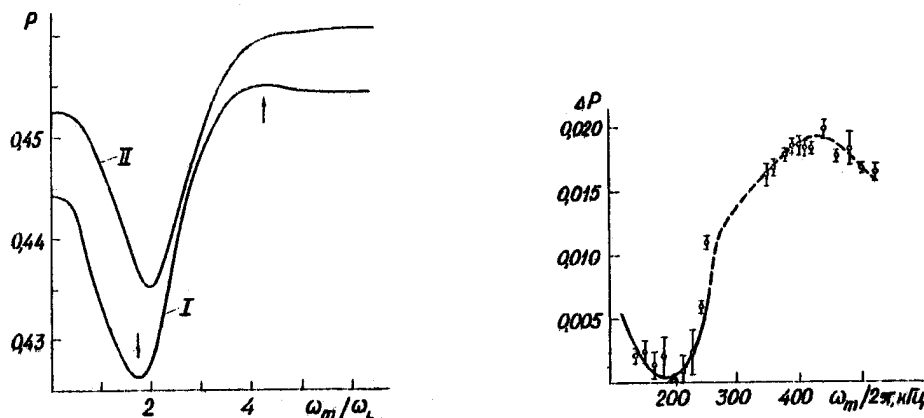


Рис. 3. Зависимость степени поляризации флуоресценции P от отношения частоты модуляции ω_m к ларморовой частоте прецессии нижнего уровня ω_L .

Рис. 4. Экспериментально зарегистрированное в [4] изменение степени поляризации флуоресценции молекул K_2 от частоты модуляции возбуждающего света

Результаты расчета демонстрируют качественное согласие с данными эксперимента из работы [4], приведенными на рис. 4. В эксперименте с достаточной точностью определялись лишь изменения степени поляризации ΔP в зависимости от ω_m , а не сами значения P . Этот факт, а также большие затраты машинного времени не позволили решить задачу определения параметров путем минимизации отклонений. Такая минимизация нужна в первую очередь для более точного, учитывающего нелинейный сдвиг определения значения ω_L и, следовательно, уточнения значения фактора Ланде нижнего уровня. Для этого необходимо сочетание более прецизионного эксперимента с более экономичным расчетом, что планируется осуществить в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Е. Б. Оптические проявления интерференции невырожденных атомных состояний. — УФН, 1972, т. 107, с. 592—622.
2. Чайка М. П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л., изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1975. 192 с.
3. Ferber R. S., Okunevich A. I., Shmit O. A., Tamaniš M. Ya. Lande factor measurements for the $^{130}\text{Te}_2$ electronic ground state. — Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 90, p. 476—480.
4. Аузиньш М. П., Фербер Р. С. Наблюдение резонанса квантовых биений между магнитными подуровнями с $\Delta M=4$. — Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, с. 376—378.
5. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., Физматгиз, 1959, 288 с.

DESCRIPTION OF NONLINEAR RESONANCE DEATS OF BIATOMIC MOLECULES IN THE MODEL OF DIPOLE

M. Auzin'sh, A. Suvorov, R. Ferber

Summary

A theoretical study of nonlinear quantum-beat resonance for diatomic molecules in electronic ground state is presented. The effect appears in the case of coincidence between the frequency of harmonic modulation of the pumping light with that of coherent magnetic sublevel splitting. The classical treatment has been obtained using the model of linear electric dipole oscillators. The results of numerical calculation found themselves in qualitatively good agreement with experimental data for Q, Q — transitions in K_2 -molecule.

Поступило 12 III 1985 г.