

**Molekulu leņķiskā momenta
optiskā polarizācija**
(*Habilitācijai iesniegto darbu kopa*)

Mārcis Auziņš

Latvijas Universitāte
Fizikas un matemātikas fakultāte
Eksperimentālās fizikas katedra

Optical pumping of diatomic molecules in the electronic ground state: Classical and quantum approaches

M. P. Auzin'sh and R. S. Ferber

Department of Physics and Mathematics, Latvian University, Riga, Latvia 226098, U.S.S.R.

(Received 2 April 1990)

Optical pumping of the electronic ground state of molecules has been investigated under conditions of plane, elliptically, and circularly polarized light broadband excitation. The analysis has been performed assuming arbitrary angular momentum values, and applying the apparatus of polarization moments, the latter forming the coefficients in the expansion of the density matrix over irreducible tensor operators, including simplifications due to asymptotic limits for large momentum values. In addition to accounting for the external magnetic field, attention has been also given to the dynamical Stark effect arising from the absence of coincidence between the centers of the exciting line and the absorption line. An alternative classical description is also proposed using multiple moments as coefficients of the expansion of a classical quasidensity of states over spherical harmonics. The equivalence of both approaches of description in the limit of infinitely large angular moments is demonstrated, and the meaning of the origin of coherence is clarified, as well as its destruction by the magnetic field in the classical description of the system.

I. INTRODUCTION

In 1950 Kastler predicted¹ and later effected² a method of creating a nonequilibrated population of magnetic sublevels, as well as sublevels of hyperfine structure (HFS) of an atomic ground state. This method made studies of magnetic moments possible, as well as studies of hyperfine interaction, disorientation cross sections, energy-level shifts, and other atomic characteristics. For a review, see, e.g., Refs. 3–5, and references therein.

In the case of molecules, even after the appearance of lasers, as a result of certain prejudices discussed in Ref. 6, optical pumping (alignment) of the rovibronic ground state (RVS) was only begun in 1969.^{6,7} Further work led to registering and studying interference phenomena in systems of degenerate ground-state sublevels (Hanle effect⁸), of nondegenerate sublevels (beat resonance),⁹ and of quantum beats in the kinetics of transient processes.¹⁰ Application of these methods to molecules in sodium, potassium, and tellurium vapors made it possible to determine summary effective relaxation cross sections and magnetic g factors of corresponding dimers in the fixed RVS. Optical pumping was applied to sodium-dimer-containing beams¹¹ in order to register resonance signals between HFS levels of $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ and to determine the HFS constants.

A description of the signals of optical pumping and the interference of magnetic levels of RVS is by no means a trivial problem for molecules with a high value of angular momentum ($J \gg 1$, as a rule). This applies also to essential peculiarities of the balance between radiational and collisional processes. The main stress in the present work has been placed on an analysis of the origin of alignment and orientation of angular moments in the electronic ground state under the effect of light absorption, as well as on a study of this effect in laser-induced fluorescence

(LIF). It is necessary to point out that there exists a large number of works (cf., e.g., Refs. 12–16, and sources quoted therein) in which methods are worked out for the determination of parameters characterizing alignment and orientation in the electronic ground state for diatomic molecules by means of polarization studies in LIF. However, in these works it is not the mechanism of the appearance of anisotropy in angular moments that is discussed, but rather methods of testing of already existing alignment or orientation.

In the framework of the present studies we pay attention to the interaction between laser radiation of wide spectral composition and molecules in the presence of an external magnetic field. The intensity of laser radiation is considered such that the rate of optical pumping should be comparable to that of ground-state relaxation. In order to analyze such processes Cohen-Tannoudji¹⁵ in 1962 obtained equations of motion for the operator of state density (statistic operator). A further development of this approach^{16,17} made it possible to obtain and analyze equations of motion for the expansion coefficients of the density matrix over irreducible tensor operators. These coefficients are usually called polarization moments (PM's), and they are directly connected with alignment and orientation of the ensemble of particles. Equations of motion of PM's are conveniently expressed in a compact form, as proposed by Okunevich.⁹

The primary aim of the present work is to obtain maximally complete equations of PM motion for states with arbitrary angular momentum values (Sec. III). In addition to spontaneous and stimulated processes, collisional relaxation, and relaxation in external magnetic fields, we must also consider the influence of the dynamical Stark effect¹⁸ under broadband excitation. This effect arises from noncoincidence between the centers of the excitation contour and the resonance transition frequency. Explicit expressions are given for the calculation of PM's in

he case of elliptical polarization of the exciting light.

However, in states with high-angular-momentum values, as is the case in most experiments with dimers under discussion, there are possibilities of simplifying the problem. Indeed, the conservation of angular momentum is most simply accounted for in the interaction between light and the molecule, if we employ asymptotic expressions¹⁹ for $J \rightarrow \infty$ in the coefficients of moment addition. At the same time there exists a consistently classical method of description for such states. It is based on the evolution of the classical density-of-states probability.^{20,21} However, such an approach does not make full use of the implications following from symmetry properties of the system. As already pointed out by the authors of the above-cited papers,^{20,21} this disadvantage can be overcome by expanding the classical density of probability over spherical functions. In the present work (Sec. V) equations of motion have been obtained for the coefficients of such an expansion. The above approach has been compared with equations of PM motion through which we can discuss the concept and physical meaning of coherence in the classical limit $J \rightarrow \infty$. In the analysis of the equations obtained, the mathematical operations have been performed comprehensively for a large number of cases occurring in experimental practice. This makes it possible to apply the results thus obtained directly to the analysis of experimental data.⁸⁻¹⁰ As examples, degrees of polarization or of anisotropy of radiation have been obtained for different excitation conditions at arbitrary J values, accounting for effects of optical alignment and orientation of the ground state.

II. GENERAL EQUATIONS OF DENSITY-MATRIX MOTION

When a set of molecules is illuminated by a laser beam that causes a rovibronic transition, cf. Fig. 1, an anisotropy is created in the spatial distribution of the angular momenta J'' and J' in ground and excited molecular states. In this process some prevailing plane of molecular rotation is created, then the set is aligned. If the set possesses

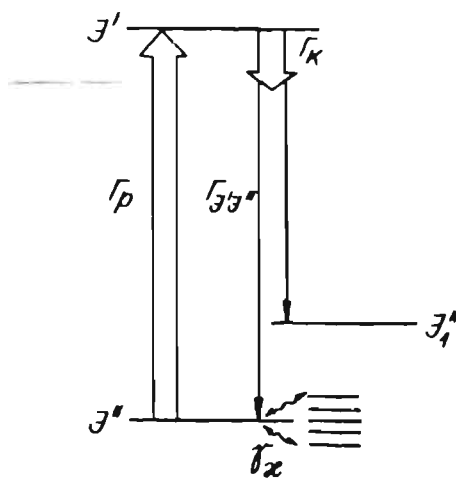


FIG. 1. Scheme of optical pumping in the case of diatomic molecule optical transitions between separate rovibronic levels $(\beta'', v'', J'') \rightarrow (\beta', v', J') \rightarrow (\beta', v_1', J_1')$ where v denote vibrational numbers of the ground state β'' and the excited state β' .

helicity, it is said to be oriented. The degree of orientation and alignment of molecules in both excited and ground states can be determined by means of an analysis of the intensity and polarization of LIF $J' \rightarrow J_1''$.

For analyzing the interaction between light and the molecular gas according to the scheme shown on Fig. 1, we shall use as a basis the equations of motion of the density matrix in the $|JM\rangle$ representation.¹⁵ In this representation the existence of molecular alignment means that the probability of finding the molecule in a state M (or $-M$) differs from that of finding it in a state with different M' (or $-M'$). In the case of molecular orientation the probabilities of finding the molecule in states M and $-M$ differ. The equations of motion of the density matrix $f_{MM'}$ for the excited state and $\varphi_{\mu\mu'}$ for the ground state have the following form, in the approximation of the broadband excitation line:¹⁷

$$\begin{aligned} \dot{f}_{MM'} = & \Gamma_p \sum_{\mu, \mu'} \langle M | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu \rangle \varphi_{\mu\mu'} \langle \mu' | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M' \rangle - \left[\frac{\Gamma_p}{2} - i\omega_S \right] \\ & \times \sum_{M'', \mu} \langle M | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu \rangle \langle \mu | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M'' \rangle f_{M''M'} - \left[\frac{\Gamma_p}{2} + i\omega_S \right] \\ & \times \sum_{M'', \mu} f_{MM''} \langle M'' | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu \rangle \langle \mu | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M' \rangle - \sum_{M_1, M_1'} \Gamma_{MM_1'}^{M_1 M_1'} f_{M_1 M_1'} - i(M - M') \omega_J f_{MM'}, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_{\mu\mu'} = & - \left[\frac{\Gamma_p}{2} - i\omega_S \right] \sum_{\mu'', M} \varphi_{\mu\mu''} \langle \mu'' | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M \rangle \langle M | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu' \rangle - \left[\frac{\Gamma_p}{2} + i\omega_S \right] \sum_{\mu'', M} \langle \mu | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M \rangle \langle M | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu'' \rangle \varphi_{\mu''\mu'} \\ & + \Gamma_p \sum_{M, M'} \langle \mu | \mathbf{e}_a^* \cdot \mathbf{r} | M \rangle f_{MM'} \langle M' | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu' \rangle - \sum_{\mu_1, \mu_1'} \gamma_{\mu\mu_1'}^{\mu_1 \mu_1'} \varphi_{\mu_1 \mu_1'} - i(\mu - \mu') \omega_J \varphi_{\mu\mu'} + \sum_{M, M'} \Gamma_{\mu\mu'}^{MM'} f_{MM'} + \lambda \delta_{\mu\mu'}. \end{aligned} \quad (1b)$$

Frequencies $\omega_{J'}$ and $\omega_{J''}$ are equal to the Zeeman splitting of magnetic sublevels in excited and ground states in an external magnetic field \mathbf{B} . The quantization axis z is chosen along \mathbf{B} . The constants $\Gamma_{MM'}^{M, M'}$ and $\gamma_{\mu\mu'}^{\mu, \mu'}$ determine the relaxation rates of the excited and ground states, but $\Gamma_{\mu\mu'}^{MM'}$ determines that of spontaneous back transitions.

The factor

$$\Gamma_p = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle J' || r || J'' \rangle|^2 e^2 i(\omega_0) \quad (2)$$

determines the absorption rate, while

$$\omega_S = \frac{1}{\hbar^2} \int \frac{|\langle J' || r || J'' \rangle|^2 e^2 i(\omega_l)}{\omega_l - \omega_0} d\omega_l \quad (3)$$

is the frequency shift as a result of dynamic Stark effect.^{18,22} Here $\langle J' || r || J'' \rangle$ is the reduced matrix element for the $J'' \rightarrow J'$ transition, cf. Fig. 1, e is the electron charge, ω_0 is the resonance transition frequency, and ω_l is the laser frequency with spectral intensity density $i(\omega_l)$. The unit vector \mathbf{e}_a , entering into the dipole transition matrix element $\langle M' | \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{r} | \mu \rangle$, describes the polarization of the exciting light. The term $\lambda \delta_{\mu\mu'}$ characterizes the isotropic relaxation of the ground state in interaction with the thermostat formed by molecules not affected by optical action. The viability of such an approximation in certain circumstances is justified by the results of Ref. 23. System (1) is formulated under the assumption of excitation by means of a line of wide spectral range, i.e., when the equations do not contain any dependence on the velocity of particle motion.

The LIF intensity in the $J' \rightarrow J''$ transition, cf. Fig. 1, with polarization \mathbf{e}_f is determined by the excited-level matrix $f_{MM'}^{24}$

$$I = I_0 \sum_{M, M', \mu} f_{MM'} e^2 \langle M' | \mathbf{e}_f \cdot \mathbf{r} | \mu \rangle \langle \mu | \mathbf{e}_f^* \cdot \mathbf{r} | M \rangle, \quad (4)$$

where I_0 is a proportionality coefficient.

Let us consider the following example. Let the set of molecules be excited by a light wave that is polarized along A_η , $\eta = 0, \pm 1$, in a cyclic system of coordinates¹⁹

$$A_0 = A_z, \quad A_{\pm 1} = \mp (A_x \pm i A_y) / \sqrt{2}. \quad (5)$$

This means excitation by light either plane polarized along the z axis, or circularly polarized and propagating along the z axis, cf. Fig. 2.

Let us assume that $\Gamma_p \ll \Gamma_{MM'}^{M, M'} = \Gamma$, $\Gamma_p \approx \gamma_{\mu\mu'}^{\mu, \mu'} = \gamma$, $\Gamma_{\mu\mu'}^{MM'} = 0$. The relation between the rate constants, as adopted here, is typical for a number of experiments on diatomic molecules, cf., e.g., Refs. 7–10, 23, and 25. Let $\omega_{J'} = \omega_{J''} = \omega_S = 0$, which indicates an absence of external magnetic field, and let the Stark shift be of zero value. Under such conditions there will be no coherence in the magnetic sublevel system, i.e., only diagonal elements of the density matrix differ from zero. It thus becomes possible to obtain $\varphi_{\mu\mu'}$ for ground state J'' under conditions of stationary excitation, by applying the Wigner-Eckart

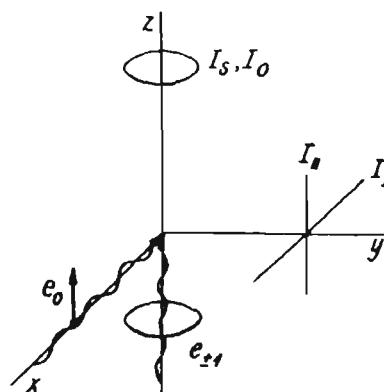


FIG. 2. "Standard" scheme of the geometry of plane polarized (\mathbf{e}_0) or circularly polarized ($\mathbf{e}_{\pm 1}$) excitation. The intensity of the registered LIF are I_1, I_1 or I_S, I_0 , respectively.

theorem

$$\varphi_{\mu\mu'} \propto 1 / [1 + \chi (C_{J'' \mu \eta}^{J' \mu + \eta})^2]. \quad (6)$$

Here $\chi = \Gamma_p / \gamma$ and $C_{J'' \mu \eta}^{J' \mu + \eta}$ are Klebsch-Gordan coefficients. Substituting (6) into the excited-state equation (1a), we have

$$f_{\mu + \eta \mu + \eta} \propto \varphi_{\mu\mu} (C_{J'' \mu \eta}^{J' \mu + \eta})^2. \quad (7)$$

Since the magnetic sublevels of the excited state J' are incoherently populated, it is possible to represent the intensity of LIF with polarization \mathbf{e}_f in the transition $J' \rightarrow J''$, cf. Fig. 1, and considering (4), in the following way:

$$I \propto \sum_{\mu} f_{\mu + \eta \mu + \eta} \sum_{\eta} [(\mathbf{e}_f)_{\eta} C_{J'' \mu + \eta - \eta' 1 \eta}^{J' \mu + \eta}]^2, \quad (8)$$

where $(\mathbf{e}_f)_{\eta}$ are the cyclic components of the polarization vector in the LIF.

Let us apply standard geometry of observation, cf. Fig. 2. For plane-polarized excitation we have calculated the dependence of the degree of plane polarization $P = (I_1 - I_1) / (I_1 + I_1)$ and of anisotropy of polarization (or degree of alignment) $R = (I_1 - I_1) / (I_1 + 2I_1)$ on parameter χ for all possible types of dipole transitions. For circularly polarized excitation we shall search for the χ dependence of circularity $C = (I_1 - I_0) / (I_1 + I_0)$, where I_1 is the intensity of the LIF possessing the same circularity (i.e., polarized along the same circle) as the exciting radiation, and I_0 possessing opposite circularity. Table I presents the obtained results. For the sake of comparison formulas are presented for weak excitation, when $\chi \rightarrow 0$, as given in Refs. 26 and 27. Separate columns show limiting values for infinitely large angular momentum $J \rightarrow \infty$ and for very strong excitation $\chi \rightarrow \infty$. For certain types of molecular transitions, values P of the degree of polarization at arbitrary J values are presented in Refs. 6 and 28. An estimate of the effect of parameter χ on the polarization of LIF is frequently of principal importance; cf., e.g., Refs. 6, 7, and 29.

In solving the system of equations (1a) and (1b) in more

TABLE I. Expressions of polarization characteristics of radiation under conditions of optical pumping for various types of transition: $R(J)$, degree of anisotropy; $P(J)$, degree of plane polarization; $C(J)$, degree of circularity; J being the quantum number of the initial level, $P \uparrow, Q \uparrow, R \uparrow$ denotes absorption; $P \downarrow, Q \downarrow, R \downarrow$, emission. Summation is made over M from $M = -J$ to J .

J''	J'	J_1'	$\chi=0$		$\chi \neq 0$	$\chi \rightarrow \infty$	$\chi=0$		
			$R(J)$	$R(\infty)$	$R(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$P(\infty)$	
$Q \uparrow Q \downarrow$	J	J	J	$\frac{(2J-1)(2J+3)}{10J(J+1)}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{\sum \frac{M^2(3M^2-J^2-J)}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}{\sum \frac{M^2(J+1)2J}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}$	$\frac{1}{4J}$	$\frac{(2J-1)(2J+3)}{8J^2+8J-1}$	$\frac{1}{2}$
$R \uparrow R \downarrow$	J	$J+1$	J	$\frac{(J+2)(2J+5)}{10J+1(2J+1)}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2][(J+1)^2+(J+1)-3M^2]}{1+\chi[(J+1)^2-M^2]/(J+1)(2J+1)}}{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2]2J(J+1)(2J+1)}{1+\chi[(J+1)^2-M^2]/(J+1)(2J+1)}}$	$\frac{1}{2J+1}$	$\frac{(J+2)(2J+5)}{14J^2+23J+10}$	$\frac{1}{7}$
$P \uparrow P \downarrow$	J	$J-1$	J	$\frac{(J-1)(2J-3)}{10J(2J+1)}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{\sum \frac{(J^2-M^2)(J^2-J-3M^2)}{1+\chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}{\sum \frac{(J^2-M^2)(2J+1)2J}{1+\chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}$	0	$\frac{(J-1)(2J-3)}{14J^2+5J+1}$	$\frac{1}{7}$
$R \uparrow P \downarrow$	J	$J+1$	$J+2$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2][(J+2)^2-(J+2)-3M^2]}{1+\chi[(J+1)^2-M^2]/(J+1)(2J+1)}}{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2]2J+2(2J+2)+1}{1+\chi[(J+1)^2-M^2]/(J+1)(2J+1)}}$	$\frac{J+1}{2J^2+9J+10}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$
$P \uparrow R \downarrow$	J	$J-1$	$J-2$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{\sum \frac{(J^2-M^2)(J^2-J-3M^2)}{1+\chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}{\sum \frac{(J^2-M^2)(2J+1)2J}{1+\chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}$	0	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$
$Q \uparrow R \downarrow$	J	J	$J-1$	$-\frac{2J+3}{10J}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{\sum \frac{M^2(J^2+J-3M^2)}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}{\sum \frac{M^2 2J(2J-1)}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}$	$-\frac{J+1}{4J(2J-1)}$	$-\frac{2J+3}{6J-1}$	$-\frac{1}{3}$
$Q \uparrow P \downarrow$	J	J	$J+1$	$-\frac{2J-1}{10(J+1)}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{\sum \frac{M^2(J^2+J-3M^2)}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}{\sum \frac{M^2 2J(2J+5J+3)}{1+\chi M^2/(J(J+1))}}$	$-\frac{1}{4(2J+3)}$	$-\frac{2J-1}{6J+7}$	$-\frac{1}{3}$
$R \uparrow Q \downarrow$	J	$J+1$	$J+1$	$-\frac{2J+5}{10(J+1)}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{\sum \frac{(J+1+M)(J+1-M)(3M^2-J^2-3J-2)}{1+\chi[J+1+M)(J+1-M)/(J+1)(2J+1)]]}}{\sum \frac{(J+1+M)(J+1-M)2J(J^2+3J+2)}{1+\chi[J+1+M)(J+1-M)/(J+1)(2J+1)]]}}$	$-\frac{1}{J+2}$	$-\frac{2J+5}{6J+5}$	$-\frac{1}{3}$
$P \uparrow Q \downarrow$	J	$J-1$	$J-1$	$-\frac{2J-3}{10J}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{\sum \frac{(J+M)(J-M)(3M^2-J^2+J)}{1+\chi[J+M)(J-M)/(J(2J+1)]]}}{\sum \frac{(J+M)(J-M)2J(J-1)}{1+\chi[J+M)(J-M)/(J(2J+1)]]}}$	0	$-\frac{2J-3}{6J+1}$	$-\frac{1}{3}$

general cases, it is necessary to use as much as possible the simplifications arising from symmetry properties of the problem. This procedure we are now going to apply.

III. EQUATION OF PM MOTION

For the solution of the system of equations (1a) and (1b) and for calculating LIF intensity (4) we shall further use the expansion of the density matrix over irreducible tensor operators T_Q^K .²⁴

$$f_{MM'} = \sum_{K=0}^{2J'} \sum_{Q=-K}^K f_Q^K (T_Q^K)_{MM'}^*, \quad (9)$$

$$\varphi_{\mu\mu'} = \sum_{\kappa=0}^{2J''} \sum_{q=-\kappa}^{\kappa} \varphi_q^\kappa (T_q^\kappa)_{\mu\mu'}^*.$$

The expansion coefficients f_Q^K and φ_q^κ give us the PM values. Their physical meaning is as follows: f_0^0 and φ_0^0 are the populations of the corresponding levels, while

TABLE I. *Continued*.

$\chi=0$	$\chi \neq \infty$	$\chi=0$	$\chi \neq 0$	$\chi \neq \infty$
$P(J)$	$P(J)$	$C(J)$	$C(J)$	$C(J)$
$\frac{\sum \frac{3M^4 - J(J+1)M^2}{1 + \chi M^2 / [J(J+1)]}}{\sum \frac{M^4 - J(J+1)M^2}{1 + \chi M^2 / [J(J+1)]}}$	$\frac{3}{8J+1}$	$\frac{5}{8J^2+8J-1}$	0	$\frac{\sum \frac{(J^2+J-M^2-MKM+1)}{1 + \chi(J^2+J-M^2-M)/[2J(J+1)]}}{\sum \frac{(J^2+J-M^2-MKJ^2+J-M^2-2M-1)}{1 + \chi(J^2+J-M^2-M)/[2J(J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2][J^2+3J-3M^2+2]}{1 + \chi[(J+1)^2-M^2]/[(J+1)(2J+1)]}}{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2](3J^2+5J-M^2+2)}{1 + \chi[(J+1)^2-M^2]/[(J+1)(2J+1)]}}$	$\frac{3}{4J+3}$	$\frac{5J+2(2J+1)}{14J^2+23J+10}$	$\frac{5}{7}$	$\frac{\sum \frac{(2J+1)(M+1)(J+M+1)(J+M+2)}{1 + \chi(J+M+1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}{\sum \frac{[(J+1)+M(M+2)+1](J+M+1)(J+M+2)}{1 + \chi(J+M+1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{(J^2-M^2)(J^2-3M^2-J)}{1 + \chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}{\sum \frac{(J^2-M^2)(3J^2-M^2+J)}{1 + \chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}$	0	$\frac{5(J-1)(2J+1)}{14J^2+5J+1}$	$\frac{5}{7}$	$\frac{\sum \frac{-(J-M-1)(J-M)(2J+1)(M+1)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}{\sum \frac{(J-M-1)(J-M)(J^2+J+M^2+2M+1)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2](J^2+3J-3M^2+2)}{1 + \chi[(J+1)^2-M^2]/[(J+1)(2J+1)]}}{\sum \frac{[(J+1)^2-M^2](3J^2-1)(J-M^2+14)}{1 + \chi[(J+1)^2-M^2]/[(J+1)(2J+1)]}}$	$\frac{3(J+1)}{4J^2+19J+21}$	$-\frac{5}{7}$	$-\frac{5}{7}$	$\frac{\sum \frac{-(J-M+1)(J+M+2)(M+1)(2J+5)}{1 + \chi(J-M+1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}{\sum \frac{(J+M-1)(J+M+2)(J^2+5J+M^2+2M+7)}{1 + \chi(J-M+1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{(J^2-M^2)(J^2-3M^2-J)}{1 + \chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}{\sum \frac{(J^2-M^2)(3J-4)(J-1)(M^2)}{1 + \chi(J^2-M^2)/(2J^2+J)}}$	0	$-\frac{5}{7}$	$-\frac{5}{7}$	$\frac{\sum \frac{(J-M-1)(J-M)(2J-3)(M+1)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}{\sum \frac{(J-M-1)(J-M)(J^2-3J+M^2+2M+3)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{M^2(J^2+J-3M^2)}{1 + \chi M^2/[J(J+1)]}}{\sum \frac{M^2(3J^2-J-M^2)}{1 + \chi M^2/[J(J+1)]}}$	$-\frac{3(J+1)}{16J^2-9J-1}$	$\frac{5}{6J-1}$	0	$\frac{\sum \frac{(J-M)(J+M+1)(M+1)(2J-1)}{1 + \chi(J-M)(J+M+1)/[2J(J+1)]}}{\sum \frac{(J-M)(J+M+1)(J^2-J+M^2+2M+1)}{1 + \chi(J-M)(J+M+1)/[2J(J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{M^2(J^2+J-3M^2)}{1 + \chi M^2/[J(J+1)]}}{\sum \frac{M^2(3J^2+7J-M^2+4)}{1 + \chi M^2/[J(J+1)]}}$	$-\frac{3(J+1)}{16J^2+39J+23}$	$-\frac{5}{6J+7}$	0	$\frac{\sum \frac{-(J-M)(J+M+1)(M+1)(2J+3)}{1 + \chi(J-M)(J+M+1)/[2J(J+1)]}}{\sum \frac{(J-M)(J+M+1)(J^2+3J+M^2+2M+3)}{1 + \chi(J-M)(J+M+1)/[2J(J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{(J+1+M)(J+1-M)(3M^2-J^2-3J-2)}{1 + \chi(J+1+M)(J+1-M)/[(J+1)(2J-1)]}}{\sum \frac{(J+1+M)(J+1-M)(J^2-3J-M^2+2)}{1 + \chi(J+1+M)(J+1-M)/[(J+1)(2J-1)]}}$	$-\frac{3}{2J+3}$	$\frac{5}{6J+5}$	0	$\frac{\sum \frac{-(J-M+1)(J+M+2)(M+1)(2J+1)}{1 + \chi(J-M+1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}{\sum \frac{(J+M-1)(J+M+2)(J^2+3J-M^2-2M+1)}{1 + \chi(J+M-1)(J+M+2)/[2(J+1)(2J+1)]}}$
$\frac{\sum \frac{(J+M)(J-M)(J^2+3M^2)}{1 + \chi(J+M)(J-M)/[J(2J+1)]}}{\sum \frac{(J+M)(J-M)(J^2-J+M^2)}{1 + \chi(J+M)(J-M)/[J(2J+1)]}}$	0	$-\frac{5}{6J+1}$	0	$\frac{\sum \frac{(J-M-1)(J-M)(M+1)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}{\sum \frac{(J-M-1)(J-M)(J^2-J-M^2-2M-1)}{1 + \chi(J-M-1)(J-M)/[2J(2J+1)]}}$

other f_Q^1 and φ_q^1 coincide to within a factor accuracy with the mean values $\langle J_Q' \rangle$ or $\langle J_q'' \rangle$ of the Q and q cyclic components of the full angular momentum of molecules in state J' or J'' . For example, $\langle J_Q' \rangle = (-1)^Q \sqrt{J'(J'+1)} f_Q^1$. The PM values satisfy the relations $f_Q^K = (-1)^Q (f_{-Q}^K)^*$ and $\varphi_q^\kappa = (-1)^Q (\varphi_{-q}^\kappa)^*$. Formation of PM of even range $K, \kappa = 2, 4, \dots$, is usually called alignment, and that of odd range $K, \kappa = 1, 3, \dots$, orientation.

The tensor operators are normalized, according to Ref. 24, in such a way that

$$(T_Q^K)_{MM'} = \frac{2K+1}{2J'+1} C_{J'MK}^{J'M} - Q \quad (10)$$

A substantial advantage of such an expansion lies in the fact that the relaxation matrices $\Gamma_{MM'}^{M_1 M_1'}$, $\Gamma_{\mu\mu'}^{MM'}$, and $\gamma_{\mu\mu'}^{\mu_1 \mu_1'}$ are diagonal in many cases and do not depend on Q and q . This holds, in particular, in the present case under discussion, namely for isotropic collisions.

Let us now apply the expansion (9) to the system of equations (1a) and (1b): taking into account the orthogonality of the tensor operators, we obtain

$$f_Q^K = \Gamma_\rho \sum_{X,\kappa} {}^K F_1^{X\kappa} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa)} \}_Q^K + 2i\omega_S \frac{2J'+1}{2J''+1} \sum_{X,K'} {}^K A_{1-}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - \frac{2J'+1}{2J''+1} \sum_{XK'} {}^K A_{1+}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_J) f_Q^K, \tag{11a}$$

$$\dot{\varphi}_q^K = -\Gamma_\rho \sum_{X,\kappa} {}^K A_{-}^{X\kappa} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa)} \}_q^K + 2i\omega_S \sum_{X,\kappa} {}^K A_{-}^{X\kappa} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa)} \}_q^K + \Gamma_\rho \frac{2J'+1}{2J''+1} \sum_{X,K} {}^K F_1^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K)} \}_q^K - (\gamma_\kappa - iq\omega_J) \varphi_q^K + \Gamma_{JJ} C_\kappa \delta_{K\kappa} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^K \delta_{\kappa 0} \delta_{q0}. \tag{11b}$$

The first term in the above equation describes absorption, the second describes the Stark frequency shift effect of the transition on the PM of the ground and excited states, and the third corresponds to stimulated light emission. The fourth term describes the relaxation of the PM at rates Γ_K, γ_κ and their external magnetic-field dependence.

The coefficients are

$${}^K F_1^{X\kappa} = \frac{(2J'+1)^{3/2} (2X+1) (2\kappa+1)}{(2J''+1)^{1/2} (2K+1)^{1/2}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} K & J' & J' \\ X & 1 & 1 \\ \kappa & J'' & J'' \end{Bmatrix}, \tag{12}$$

$${}^K A_{\pm}^{X\kappa} = \frac{1 \pm (-1)^{X-X+\kappa} (2J'+1) (2X+1) (2\kappa'+1)}{2 (2\kappa+1)^{1/2}} (-1)^{J'+X+J''+\kappa} \begin{Bmatrix} \kappa & X & \kappa' \\ J'' & J'' & J'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ J'' & J'' & J' \end{Bmatrix}, \tag{13}$$

$$C_\kappa = (-1)^{J'-J''-\kappa-1} (2J''+1)^{1/2} (2J'+1)^{1/2} \begin{Bmatrix} J'' & J'' & \kappa \\ J' & J' & 1 \end{Bmatrix}, \tag{14}$$

while the coefficients ${}^K A_{1-}^{X\kappa'}$ and ${}^K F_1^{X\kappa}$ are obtained from ${}^K A_{1+}^{X\kappa'}$ and ${}^K F_1^{X\kappa}$ by interchanging J'' and J' in (12) and (13). The quantities inside the curly brackets are 6j and 9j symbols. The irreducible tensor product is defined as

$$\{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_q^K = \sum_{\xi Q} C_{X\xi KQ}^{Xq} \Phi_\xi^X f_Q^{K'}. \tag{15}$$

The Dyakonov tensor²⁴ Φ_ξ^X

$$\Phi_\xi^X(\mathbf{e}_a) = \frac{1}{(2X+1)^{1/2}} \sum_{q_1, q_2} (-1)^{q_2} e_{q_2} (e_{q_1})^* C_{1q_1 1-q_2}^{X\xi} \tag{16}$$

characterizes the polarization of the exciting light. Here e_{q_i} are the cyclic components of the polarization vector of the exciting light \mathbf{e}_a .

Let us now consider the problem of finding the tensor Φ_ξ^X in an explicit form at an arbitrary polarization of light. In similarity with Ref. 13, let us assume that excitation takes place along the z axis, cf. Fig. 3, and that the plane-polarized light beam with polarization vector \mathbf{e}_p forming an angle ψ with the x axis is passed through a quarter-wave plate in which the "fast" axis s is parallel to the x axis. After passing through the quarter-wave plate the light becomes elliptically polarized and characterized by the tensor Φ_ξ^X with components $\Phi_0^0 = -1/\sqrt{3}$, $\Phi_0^1 = (1/\sqrt{6})\sin 2\psi$, $\Phi_{-1}^1 = 0$, $\Phi_0^2 = -1/\sqrt{30}$, $\Phi_{-1}^2 = 0$, $\Phi_{-2}^2 = (1/2\sqrt{5})\cos 2\psi$. The ellipticity parameters are determined by the choice of angle ψ . In special cases we have ψ equaling either 0 or $\pi/2$, and the light beam is plane polarized. In the case where $0 < \psi < \pi/2$, light is polarized along a left-hand ellipse; and in the case where $\pi/2 < \psi < \pi$, it is polarized along a right-hand ellipse, becoming left circular at $\psi = \pi/4$ and right circular at

$\psi = 3\pi/4$.

For an arbitrary direction of excitation, determined by the spherical angles θ and φ and for the situation when the axis of the quarter-wave plate forms an angle α with the plane containing the exciting beam and the z axis, the tensor Φ_ξ^X can be found by rotating the physical system by the Euler angles α, θ , and φ . In the rotated system, Φ_ξ^X can be expressed through the components Φ_ξ^X in the initial system by means of Wigner D matrices¹⁹

$$\Phi_\xi^X = \sum_{\xi'} (-1)^{\xi+\xi'} [D_{\xi\xi'}^X(\alpha, \theta, \varphi)]^* \Phi_{\xi'}^X. \tag{17}$$

Table II presents general expressions for Φ_ξ^X and values

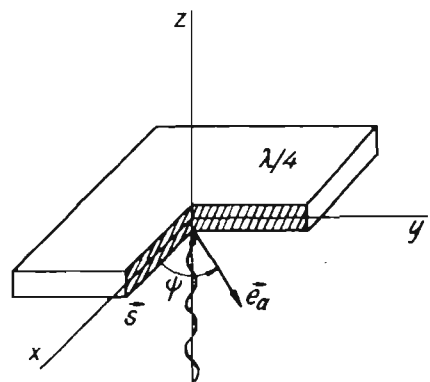


FIG. 3. Case of elliptically polarized excitation with application of a quarterwave plate with its "fast" axis s; \mathbf{e}_a is the vector of the plane-polarized light falling on the plate.

TABLE II. General expressions and numerical values of the Dyakonov tensor Φ_{ξ}^X characterizing the state of polarization of light at a certain beam direction. For plane-polarized light the spherical angles θ, φ determine the direction of the polarization vector e_a ; in other cases, the direction of the light beam. α, θ, φ forming the Euler angles. Angle ψ is determined in Fig. 3.

Φ_{ξ}^X	Polarization					
	Plane			Circular Right		
	$\theta=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=\pi/2$	$\theta=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=\pi/2$
Φ_0^0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$
Φ_0^1	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{\cos\theta}{\sqrt{6}}$
Φ_0^2	0	0	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2\sqrt{3}}$
Φ_{-1}^1	0	0	0	0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2\sqrt{3}}$
Φ_0^2	$\frac{2}{\sqrt{30}}$	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	$\frac{3\cos^2\theta-1}{\sqrt{30}}$	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	$\frac{1}{2\sqrt{30}}$
Φ_1^2	0	0	0	$\sin\theta\cos\theta\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{5}}$	0	0
Φ_{-1}^2	0	0	0	$-\sin\theta\cos\theta\frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{5}}$	0	0
Φ_2^2	0	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sin^2\theta\frac{e^{2i\varphi}}{2\sqrt{5}}$	0	$-\frac{1}{4\sqrt{5}}$
Φ_{-2}^2	0	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\sin^2\theta\frac{e^{-2i\varphi}}{2\sqrt{5}}$	0	$-\frac{1}{4\sqrt{5}}$

for the most frequently occurring special cases of the polarization of light. In the case of plane-polarized excitation the angles θ and φ in Table II characterize not the direction of propagation of the beam, as in all other cases, but that of the plane-polarization vector e_a . The form of the tensor Φ_{ξ}^X for unpolarized light can be found in Ref. 24.

As may be seen in Table II, plane-polarized light can be described by a Dyakonov tensor Φ_{ξ}^X in which only even-range components differ from zero. In this case, if there is a coincidence between the center of the excitation line with the spectral transition frequency ω_0 , which is equivalent to stating equality to zero of the value of ω_S in expression (3), only the PM φ_q^K, f_Q^K of even range can be formed. This follows from the circumstance that for the coefficients ${}^K F^{X\kappa}, {}^K F_1^{XK}, {}^K A_{1+}^{XK}$, and ${}^K A_{-}^{X\kappa}$, as determined from formulas (12) and (13), the rule of even values of the sum of their upper indices must be valid. Hence, in the case of plane-polarized excitation, and in the absence of a dynamical Stark effect, only the alignment of the ensemble must take place.

For calculating the signals we observed, it is necessary to perform expansion over irreducible tensors also for LIF intensity (4) (Ref. 24)

$$I = I_0 \sum_{K=0}^2 (2K+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J' & J' & J_1'' \end{matrix} \right\} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q f_Q^K \Phi_{-Q}^K, \quad (18)$$

where Φ_Q^K determines fluorescence polarization in this

case. Thus, in the situation under consideration, only plane-polarized radiation will be observed, since $P \propto \text{Re} f_2^2$.

In the presence of the dynamical Stark effect we have $\omega_S \neq 0$, i.e., in Eq. (11) there appear terms containing coefficients ${}^K A_{1-}^{XK}, {}^K A_{-}^{X\kappa}$. They must, on the other hand, satisfy the requirement of odd values of the sum of the upper indices, cf. (13). This means that in the presence of an external magnetic field we have $\omega_j \neq 0, \omega_{j'} \neq 0$, and in Eqs. (11), under the effect of plane-polarized light, in addition to the PM of even range, the PM of odd range are also formed. Hence, simultaneously with the alignment of the ensemble, orientation also takes place. It manifests itself in fluorescence through circularity $C \propto f_0^1$, differing from zero value if observed along the z axis, cf. Fig. 2. Such a transition of alignment into orientation is a purely quantum effect, since in the classical limit of high angular momentum values $J \rightarrow \infty$ the coefficients ${}^K A_{1-}^{XK}, {}^K A_{-}^{X\kappa}$ assume zero value and vanish, as will be shown further (22).

IV. ASYMPTOTIC EQUATIONS OF PM MOTION

For molecular states large angular momentum values are typical.³⁰ On the one hand, this complicates the solution of the system of equations (11a) and (11b), since at large absorption rates Γ_p a large number of different PM's can be generated, $K \leq 2J', \kappa \leq 2J''$. On the other hand, the addition coefficients of angular momentum become simpler, since asymptotic expressions may be used.¹⁹ In particular,

TABLE II. (Continued).

Circular			Polarization	
Left				
$\theta=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=0$	$\theta=\pi/2, \varphi=\pi/2$	Elliptical	
$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$
$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	$-\frac{\cos\theta}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\sin 2\psi \cos\theta$
0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{i}{2\sqrt{3}}$	$-\sin\theta \frac{e^{i\varphi}}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\sin 2\psi \sin\theta e^{i\varphi}$
0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{i}{2\sqrt{3}}$	$\sin\theta \frac{e^{-i\varphi}}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}\sin 2\psi \sin\theta e^{-i\varphi}$
$\frac{1}{\sqrt{30}}$	$\frac{1}{2\sqrt{30}}$	$\frac{1}{2\sqrt{30}}$	$-\frac{3\cos^2\theta-1}{2\sqrt{30}}$	$\frac{1}{2\sqrt{30}}(3\sin^2\theta \cos 2\alpha \cos 2\psi - 2\cos^2\theta + 1)$
0	0	0	$-\sin\theta \cos\theta \frac{e^{i\varphi}}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}[\cos 2\psi \sin\theta(i \sin 2\alpha - \cos 2\alpha \cos\theta) + \sin\theta \cos\theta]e^{i\varphi}$
0	0	0	$\sin\theta \cos\theta \frac{e^{-i\varphi}}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}[\cos 2\psi \sin\theta - i \sin 2\alpha - \cos 2\alpha \cos\theta) + \sin\theta \cos\theta]e^{-i\varphi}$
0	$-\frac{1}{4\sqrt{5}}$	$\frac{1}{4\sqrt{5}}$	$-\sin^2\theta \frac{e^{2i\varphi}}{4\sqrt{5}}$	$\frac{1}{4\sqrt{5}}[(1 + \cos^2\theta)\cos 2\psi \cos 2\alpha + 2i \cos\theta \cos 2\psi \sin 2\alpha - \sin^2\theta]e^{2i\varphi}$
0	$-\frac{1}{4\sqrt{5}}$	$\frac{1}{4\sqrt{5}}$	$-\sin^2\theta \frac{e^{-2i\varphi}}{4\sqrt{5}}$	$\frac{1}{4\sqrt{5}}[(1 + \cos^2\theta)\cos 2\psi \cos 2\alpha - 2i \cos\theta \cos 2\psi \sin 2\alpha - \sin^2\theta]e^{-2i\varphi}$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d+R & e+R & f+R \end{Bmatrix} \approx \frac{(-1)^{a+b+d+e}}{(2R)^{1/2}(2c+1)^{1/2}} C_{aab\beta}^{cy}, \quad (19)$$

where $\alpha=f-e$, $\beta=d-f$, $\gamma=d-e$, $R \gg 1$, and

$$\begin{Bmatrix} b+R & c+R \\ e+R & f+R \end{Bmatrix} \approx (-1)^\varphi \left[\frac{(a-b+c)!(a-e+f)!(c+d-e)!(-b+d+f)!}{(a+b-c)!(a+e-f)!(-c+d+e)!(b+d-f)!} \right]^{(1/2)\text{sgn}(c+f-b-e)} \frac{(2R)^{-1-|b+e-c-f|}}{|b+e-c-f|}, \quad (20)$$

ere

$$\varphi = a+d + \min(b+e, c+f), \quad \text{sgn}X = \begin{cases} 1 & \text{when } X \geq 0 \\ -1 & \text{when } X < 0. \end{cases}$$

Using an expansion of $9j$ symbols into a $6j$ -symbol series, we obtain

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{Bmatrix} = \sum_y (-1)^{2y} (2y+1) \begin{Bmatrix} a & b & c \\ f & i & y \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} d & e & f \\ b & y & h \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} g & h & i \\ y & a & d \end{Bmatrix}, \quad (21)$$

which enables us to show that at a large-angular-momentum limit

$$\begin{aligned} {}^{L_1}A_{1-}^{L_2, L_3} = {}^{L_1}A_{-}^{L_2, L_3} = 0, \quad C_\kappa = 1, \\ {}^{L_1}F^{L_2, L_3} = {}^{L_1}F_{1-}^{L_2, L_3} = {}^{L_1}A_{-}^{L_2, L_3} = {}^{L_1}A_{1+}^{L_2, L_3} = {}^{L_1}S^{L_2, L_3} = (-1)^\Delta \frac{(2L_2+1)^{1/2}(2L_3+1)^{1/2}}{(2L_1+1)^{1/2}} C_{1\Delta 1-\Delta}^{L_2 0} C_{L_2 0 L_1 0}^{L_3 0}, \end{aligned} \quad (22)$$

where $\Delta = J' - J''$, the system of equations (11a) and (11b) assumes the form

$$\dot{f}_Q^K = \Gamma_p \sum_{X,K} {}^K S^{XK} |\Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(K)}|_Q^K - \Gamma_p \sum_{X,K'} {}^K S^{XK'} |\Phi^{(X)} \otimes f^{(K')}|_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_J) f_Q^K, \tag{23a}$$

$$\dot{\varphi}_q^K = -\Gamma_p \sum_{X,K} {}^K S^{XK} |\Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(K)}|_q^K + \Gamma_p \sum_{X,K} {}^K S^{XK} |\Phi^{(X)} \otimes f^{(K)}|_q^K - (\gamma_K - iq\omega_{J''}) \varphi_q^K + \Gamma_{JJ''} \delta_{K\kappa} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^K \delta_{\kappa 0} \delta_{q0}. \tag{23b}$$

As can be seen, along with the simplification of coefficients in the asymptotic limit (23) the effect of the dynamic Stark effect on the produced PM's disappears.

The rate of approach of coefficients (19) and (20) (Ref. 19) to their limit with increasing R can be used for finding that the error in the values of the coefficients in Eqs. (23a) and (23b) is of the order J^{-1} . As a result of the asymptotic approximation, a number of coefficients in Eqs. (11a) and (11b) coincide [cf. (22)], which raises considerably the symmetry of the system of equations (23a) and (23b) and simplified their solution. If the equations are solved numerically, it may prove useful to use the dependence

$$L_1 S^{L_2 L_3} = (-1)^{L_2} \left(\frac{2L_3 + 1}{2L_1 + 1} \right)^{3/2} L_3 S^{L_2 L_1}. \tag{24}$$

The expression for LIF, as obtained in a similar way, will be of the quite simple form, in comparison with (18),

$$I = I_0 (-1)^{\Delta'} \sum_{K=0}^2 (2K+1)^{1/2} C_{1-\Delta',1,\Delta'}^{K0} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q f_Q^K \Phi_{-Q}^K, \tag{25}$$

where $\Delta' = J' - J''$.

V. EQUATIONS OF MOTION OF PROBABILITY DENSITY

Along with the equations of motion of the PM's, a classical analog of the density matrix, the probability density $\rho(\Omega, t), \Omega = \{\theta, \varphi\}$ is frequently used for the description of molecular processes. The physical meaning of the expression $\rho_\alpha(\Omega, t) d\Omega$ (where $\alpha = J'$ or J'' denotes its belonging to the ground or excited state) consists in the probability that at moment t the angular momentum \mathbf{J} is positioned within the steric angle $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. For the situation under discussion, Ducloy^{20,31} employed differential equations of motion of probability density ρ_α in the analysis of the nonlinear interaction of resonance laser radiation with particles possessing a large angular momentum; a similar approach was concerned in Ref. 32. If we include in the system of equations from Ref. 20 the disorientating collisions which have not been considered there, then this system assumes the following form:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{J''}(\Omega, t) = & \Gamma_p \int_{\Omega'} G_2'(\Omega, \Omega') \rho_{J''}(\Omega', t) d\Omega' \\ & - \Gamma_p G_1(\Omega) \rho_{J''}(\Omega) \\ & - \int_{\Omega'} \Gamma(\Omega, \Omega') \rho_{J''}(\Omega', t) d\Omega' - \omega_{J''} \frac{\partial}{\partial \varphi} \rho_{J''}(\Omega, t), \end{aligned} \tag{26a}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{J''}(\Omega, t) = & -\Gamma_p G_2(\Omega) \rho_{J''}(\Omega, t) \\ & + \Gamma_p \int_{\Omega'} G_1'(\Omega, \Omega') \rho_{J''}(\Omega', t) d\Omega' \\ & - \int_{\Omega'} \gamma(\Omega, \Omega') \rho_{J''}(\Omega', t) d\Omega' - \omega_{J''} \frac{\partial}{\partial \varphi} \rho_{J''}(\Omega, t) \\ & + \int_{\Omega'} \Gamma_{JJ''}(\Omega, \Omega') \rho_{J''}(\Omega', t) d\Omega' + \lambda_{J''}. \end{aligned} \tag{26b}$$

Here the terms that are proportional to $G_2(\Omega)$ and $G_2'(\Omega, \Omega')$ characterize absorption, while those proportional to $G_1(\Omega)$ and $G_1'(\Omega, \Omega')$ represent stimulated light emission. Functions $\Gamma(\Omega, \Omega')$ and $\gamma(\Omega, \Omega')$ describe the decay of states under the effect of radiational and collisional processes. The dependence on initial Ω' and final Ω orientations of momentum \mathbf{J} shows that these same constants describe processes that do not change the full probability of finding the particle in the given state or, in other words, disorientating collisions. The constant ω_α , where $\alpha = J', J''$, is the Larmor precession frequency of the corresponding angular momentum in the external magnetic field, while the terms $\omega_\alpha (\partial/\partial \varphi) \rho_\alpha$ determine the rate of change of ρ_α as a result of this precession. The function $\Gamma_{JJ''}(\Omega, \Omega')$ describes the decay of level J' through the radiational transition $J' \rightarrow J''$. Finally, $\lambda_{J''}$, similar to the terms in (1b) and (11b), represents the rate of the population of level J'' in isotropic collision with the molecular thermostat.

Let us compare the asymptotic equations for PM's (23a), and (23b) and Eqs. (26a) and (26b) for probability density. To this purpose we expand $\rho_\alpha(\Omega, t)$ over spherical functions³³

$$\rho_\alpha(\Omega, t) = (4\pi)^{-1/2} \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{Q=-K}^K (2K+1)^{1/2} H_{\alpha Q}^K(t) Y_{KQ}^*(\Omega). \tag{27}$$

The phase of functions $Y_{KQ}(\Omega)$ is chosen after Ref. 19, and the expansion is performed in such a way that the multipole moments ρ_{KQ}^K are covariant with the spherical functions Y_{KQ} and are proportional to the mean value $\langle Y_{KQ} \rangle$ in state α . The physical meaning of ρ_{KQ}^0 amounts to the full probability of finding the particle in state α and ρ_{KQ}^1 is proportional to the Q th cyclic component of the mean angular momentum of a separate molecule.

Let us carry out an expansion of equations [(26a) and (26b)] over spherical functions, and consider separately the summands entering into these equations. At the dipole transition in absorption and in stimulated emission it is possible to neglect the twist of \mathbf{J} due to the absorption or emission of a photon by the molecule, owing to the negligible value of the photon's angular momentum, as compared to that of the molecule. This means that

$$G_1'(\Omega, \Omega') = G_1(\Omega) \delta(\Omega - \Omega') = G(\Omega)$$

and

$$G'_2(\Omega, \Omega') = G_2(\Omega) \delta(\Omega - \Omega') = G(\Omega),$$

and

$$\Gamma_{J''J'}(\Omega, \Omega') = \Gamma_{J''J'}(\Omega) \delta(\Omega - \Omega');$$

here $\delta(\Omega - \Omega')$ is a Dirac delta function and, according to Refs. 20 and 31, the function describing the angular dependence of absorption and emission can be calculated as

$$G(\Omega) = |\mathbf{e}_a \mathbf{n}_{J''-J'}|^2, \quad (28)$$

where $\mathbf{n}_{J''-J'}$ is a unit vector directed along the dipole moment of the molecule transition. For a transition of the Q type, $\mathbf{n}_{J''-J'}$ is directed along \mathbf{J} , while for P - or R -type transitions it rotates either clockwise or anticlockwise looking from the end of \mathbf{J} . In laboratory coordinates we have

$$G(\Omega) = \left| \sum_Q (-1)^Q (\mathbf{e}_a)_{-Q} D_{QJ''-J'}^{(1)}(\varphi, \theta, 0) \right|^2. \quad (29)$$

If we consider relaxation terms containing $\Gamma(\Omega, \Omega')$ and $\gamma(\Omega, \Omega')$, we notice that at isotropic collision these func-

tions are dependent on angle Θ between the direction of vector \mathbf{J} before the collision (determined by angles $\Omega' = \{\theta', \varphi'\}$), and after it (determined by angles $\Omega = \{\theta, \varphi\}$), but that they do not depend on the concrete values of these angles. It is then convenient to expand functions $\Gamma(\Theta)$ and $\gamma(\Theta)$ over bipolar harmonics.¹⁹ For instance,

$$\gamma(\Theta) = \sum_{K=0}^{\infty} \gamma_K \sum_{Q=-K}^K Y_{KQ}(\Omega') Y_{KQ}^*(\Omega). \quad (30)$$

Using formulas (28) and (29) and the well-known dependence¹⁹

$$\begin{aligned} & \int Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}^*(\Omega) Y_{l_3 m_3}^*(\Omega) d\Omega \\ &= \frac{(2l_2 + 1)^{1/2} (2l_3 + 1)^{1/2}}{(4\pi)^{1/2} (2l_1 + 1)^{1/2}} C_{l_2 0 l_3 0}^{l_1 0} C_{l_2 m_2 l_3 m_3}^{l_1 m_1}, \end{aligned} \quad (31)$$

it is possible to obtain a system of equations for the coefficients of multipole expansion of the initial equations (26a) and (26b),

$$J \dot{\rho}_Q^K = \Gamma_P \sum_{X, K'} \frac{(2X+1)(2K'+1)}{4\pi(2K+1)} C_{X0K'0}^{K0} (\{G^{(X)} \otimes J \cdot \rho^{(K')}\}_Q^K - \{G^{(X)} \otimes J \cdot \rho^{(K')}\}_Q^K) - (\Gamma_K - i\omega_J Q) J \rho_Q^K, \quad (32a)$$

$$\begin{aligned} J \dot{\rho}_Q^K &= -\Gamma_P \sum_{X, K'} \frac{(2X+1)(2K'+1)}{4\pi(2K+1)} C_{X0K'0}^{K0} (\{G^{(X)} \otimes J \cdot \rho^{(K')}\}_Q^K - \{G^{(X)} \otimes J \cdot \rho^{(K')}\}_Q^K) \\ &\quad - (\gamma_K - i\omega_J Q) J \rho_Q^K + \Gamma_{J''J'} J \rho_Q^K + \lambda_Q^K \delta_{K0} \delta_{Q0}. \end{aligned} \quad (32b)$$

These equations, both in form and content, are very close to the asymptotic equation for PM's (23a) and (23b). Their basic difference consists in the description of the exciting light. The multipole moments G_ξ^X , as introduced in (32a) and (32b), are obtained as a result of multipole expansion of $G(\Omega)$ similarly to (27), while the tensor Φ_ξ^X is used in (23a) and (23b) for describing the exciting radiation. Both magnitudes are connected in the following way:

$$G_\xi^X = (-1)^\Delta \frac{1}{(2X+1)^{1/2}} C_{\Delta 1 -\Delta}^{X0} \Phi_\xi^X. \quad (33)$$

If the coefficients in the multipole expansion of $J \rho_Q^K$ are known, it is possible to calculate the intensity of LIF in the $J' \rightarrow J''_1$ transition

$$\begin{aligned} I &= I_0 \int_{\Omega} J \rho(\Omega) G(\Omega) d\Omega \\ &= I_0 (4\pi)^{-1/2} \sum_{K=0}^2 (2K+1) \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q J \rho_Q^K G_{-Q}^K, \end{aligned} \quad (34)$$

where, in this case, $G(\Omega)$ determines the angular dependence of the radiational transition and may be calculated after (29), if the index $J''-J'$ in the Wiegner D function is replaced by $J''-J''_1$, cf. Fig. 1.

Since the magnitudes ρ_Q^K represent multipole moments

in the continuous distribution $\rho_a(\Omega)$, the latter may be depicted graphically³⁴ for a given set of multipole moments ρ_Q^K . Thus, for instance, Fig. 4 shows isometric projections of the function $\rho_a(\Omega)$ in three cases, when the spatial distribution of the angular momentum is described by a minimal number of multipoles (or, which is equivalent, polarization moments). This figure illustrates rather clearly the physical meaning of PM's in the classical limit of a large angular momentum. Figure 4(a) corresponds to a situation when, as a rule, the ensemble is said to lack coherence, i.e., $Q=0$. This function is symmetric with respect to rotation by any angle around the z axis. In the other two cases, Figs. 4(b) and 4(c), coherence is produced in the ensemble, i.e. $Q \neq 0$ (in the quantum approach $Q = \Delta M_J$ shows between which magnetic sublevels coherence has been produced). For distributions of this kind the z axis forms an axis of Q th-order symmetry. This result means that, in the case of the classical approach to a particle ensemble, coherence may be treated from the point of view of the symmetry of the probability density $\rho_a(\Omega)$. Such a procedure is useful for the visual interpretation of experimental results and calculations performed in the PM approach.

It ought to be noted that the statement about the presence or absence of coherence in a particle ensemble is

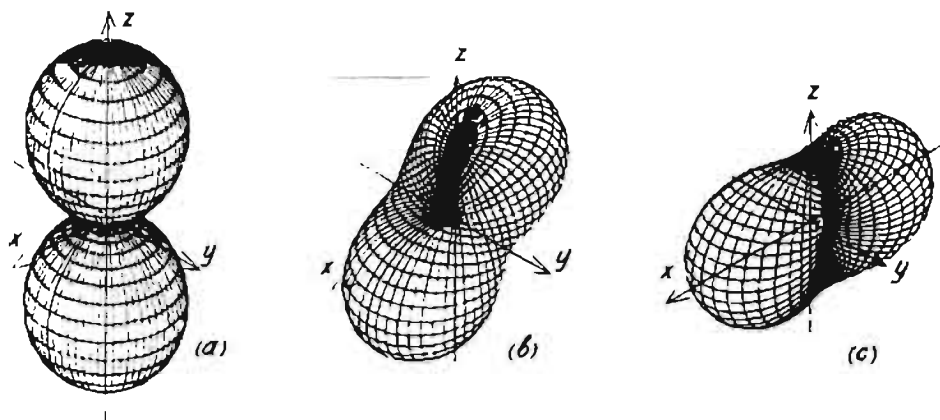


FIG. 4. Isometric projections of functions $\rho_\alpha(\Omega)$ which characterize the spatial distribution of angular moments of a state at a given set of expansion coefficient values $a\rho_0^j$ in expression (27). (a) Values $a\rho_0^0=1$, $a\rho_0^2=0,3$. (b) $a\rho_0^0=1$, $a\rho_0^1=-a\rho_0^{-1}=0,15$. (c) $a\rho_0^0=1$, $a\rho_0^2=a\rho_0^{-2}=0,15$. The remaining $a\rho_0^j$ values equal zero.

rather conditional in a number of cases and depends on the choice of the coordinate system. Thus, in Fig. 5(a), a distribution of angular momenta of a molecule is shown at excitation by light which is plane polarized along the y axis. A Q type of absorption is considered, and it is assumed that $\Gamma_\rho \ll \Gamma_\kappa = \Gamma_1$, $\gamma_\kappa = \gamma$, $\Gamma_{j,j'} = \omega_{j'} = \omega_j = 0$. The z axis is a second-order axis of symmetry in this case and, accordingly, we have coherence in the system between $\Delta M_{j'} = Q = 2$.

Figure 5(b) shows a distribution, as obtained by looking from the end of the y axis. It may be seen at such a turn of the coordinate system, if we wish the z axis to coincide with the initial position of the y axis after transformation, that the distribution of angular momentum must be symmetrical with respect to the z axis, i.e., there will be no coherence in the ensemble.

Figure 5(c) shows the same distribution of angular momentum at switching on an external magnetic field. In

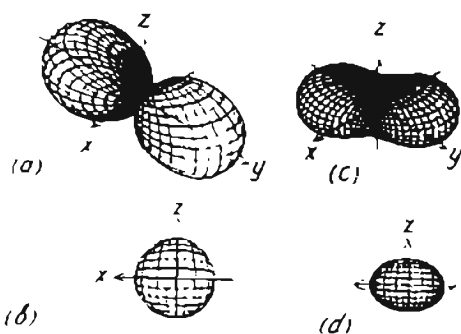


FIG. 5. Distribution of angular momenta J at Q excitation by light plane polarized along the y axis. (a) Isometric projection of distribution in absence of external magnetic field. (b) Same as (a), viewing from end of y axis. (c) Isometric projection of distribution in the presence of the external magnetic field for the ratio between the precession frequency and the relaxation rate equaling $\omega_{j'}/\Gamma = 0,5$. (d) View of distribution, case (c) from the end of the symmetry axis in the xy plane.

calculating the distribution of angular momentum the ratio $\omega_{j'}/\Gamma = 0,5$ is assumed. The other parameters are the same as in the first case. This time, looking at the distribution from the end of the symmetry axis positioned in the xy plane, cf. Fig. 5(d), it may be seen that this axis is a second-order symmetry axis. Hence, if the z axis is positioned along the direction under observation, second-order coherence remains all the same in the system of molecular particles. The results obtained are in good agreement with those of quantum-mechanical analysis of the concept of coherence.³⁵

In conclusion, a few words ought to be said about the possibility of solving the system of equations (23a) and (23b) with sufficient accuracy that describes the results of experimental investigations. The main difficulties here are due to the existence of an infinite number of interconnected equations in the $J \rightarrow \infty$ limit. However, in calculating LIF the signal is under the direct influence of only the PM's f_Q^K of the excited state with range $K \leq 2$. These are directly linked with the PM's of the ground state φ_Q^κ of range $\kappa \leq 4$ by the radiational field, as may be seen from Eq. (23a), for which the triangle rule must be valid for the indices of coefficient ${}^K S^{\chi\kappa}$. The PM's of higher range affect the LIF signal only indirectly. Therefore, as experienced in the case of solving, with the aid of a computer, the system (23a) and (23b),³⁶ it is sufficient for $\Gamma_\rho/\Gamma_\kappa, \Gamma_\rho/\gamma_\kappa \leq 10$ to take into account the PM's φ_Q^κ and f_Q^K of range $K, \kappa \leq 10$ for achieving a relative accuracy of LIF intensity of the order of 10^{-3} . The system (23a) and (23b) generally contains 242 equations, in this case.

The above-mentioned statement is illustrated by Figs. 6 and 7, which present the PM's φ_Q^κ of various range κ as dependent on the parameter $\chi = \Gamma_\rho/\gamma$, which determines nonlinearity, for the case $\Gamma_\kappa = \Gamma \gg \Gamma_\rho$, $\Gamma_{j,j'} = \omega_{j'} = \omega_{j''} = 0$, $\gamma_\kappa = \gamma$. Applying plane-polarized light, the z axis was chosen along the e_y vector, while in the case of circularly polarized light, it was chosen along the direction of propagation of the light beam. The figures demonstrate that the absolute value of the PM's decreases with an increase of range κ , which permits one to use a relatively small number of PM's in the calculation.

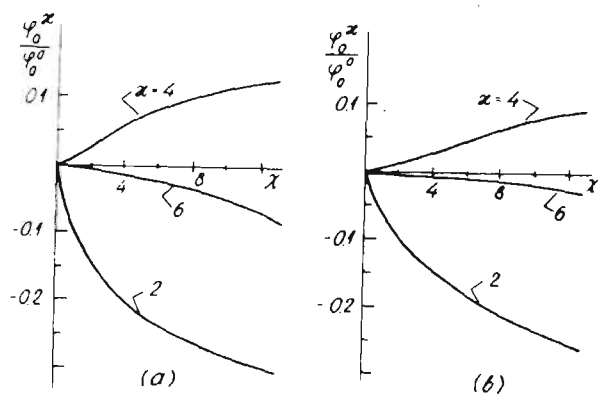


FIG. 6. Relative value of ground-state PM $\varphi_0^\kappa/\varphi_0^0$, $\kappa=2, 4$, and 6 at optical pumping by plane-polarized light, as dependent on pumping parameter $\chi = \Gamma_p/\gamma$. (a) $Q \uparrow$ transition type; (b) $P \uparrow, R \uparrow$ transition types.

VI. CONCLUSION

Optical pumping (alignment, orientation) of a certain initial (lower) level of a molecular electronic ground state by excitation of laser radiation of wide spectral range is by no means anything extraordinary or "exotic." It is rather a situation sufficiently frequently observed in reality. To a smaller or larger extent it generally takes place in absorption of laser radiation by diatomic molecules. A description of the process has been given for arbitrary angular momentum values for a model which accounts for all radiational processes, interaction with an external magnetic field, dynamical Stark effect, as well as relaxation processes in relaxation constant approximation. It is assumed, at the same time, that there is an absence of dependence of absorption on coordinates and velocities of particles interacting with light. In other words, the relaxation process, in the course of motion through the exciting laser beam and in collisions can be described by a single constant of the summary process. A situation, when this cannot be done, has been analyzed in Refs. 37 and 38 by us. Another assumption consists in the concept of the existence of a "thermostat" of states in the vicinity of the emptied level. These states have not undergone optical pumping, and "supply" only the population to the pumped level in isotropic collisions (Fig. 1).

In the absence of an external magnetic field changing the symmetry of the system, the description of polarization characteristics of the system, such as the anisotropy of LIF from the optically pumped level, is sufficiently simply (for any J value) performed in the JM representation. It may be seen from Table I, the way in which the polarization characteristics of such LIF (e.g., in the transition $J' \rightarrow J''$, Fig. 1) depend on the optical pumping parameter at various polarizations of the exciting light.

The general case of the presence of coherence in a set

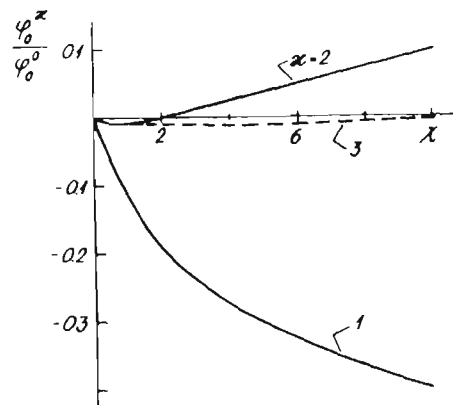


FIG. 7. Relative value of ground-state PM $\varphi_0^\kappa/\varphi_0^0$, $\kappa=3, 2$, and 1 at optical pumping by circularly polarized light for $P \uparrow, R \uparrow$ transition type.

of particles is most simply described in terms of polarization moments. Such a description may be performed, in principle, for any, including arbitrarily large, values of angular momentum J . In a number of cases this is necessary, despite the highly complex nature of the equations at $J \gg 1$. Thus, if a high accuracy of absolute values is required in the calculation of polarizational characteristics of radiation, it proves impossible to pass over to the asymptotic limit, owing to a low convergence of certain types of transition, even at values of $J \approx 50$. This can also not be done in the calculation of such specifically quantum phenomena as the dynamic Stark effect. Nevertheless, in a wide range of interference signals (level crossing, quantum beats, etc.) and for typical molecular states it is fully sufficient to give a description using asymptotic formulas for coefficients of moment addition. While preserving all the advantages of a clear interpretation of effects, the asymptotic approach proves to be considerably simpler. It has been found (Figs. 6 and 7) that one of the peculiarities of the situation under study consists in the fact that, in the ground state, PM's are "readily" formed in the range higher than 2, even at relatively small pumping parameters.

On the other hand, in such a "classical" limit as $J \rightarrow \infty$, a quantum-mechanical description, according to the correspondence principle, may be successfully replaced by the classical one, in terms of probability density and expanding over multipole moments. Both approaches being equivalent [cf. Eqs. (23) and (32)], in full accordance with the correspondence principle, we obtain a definite advantage of imaginability. This makes it possible to "visualize" the manifestation of multipole moments of various ranges in the distribution of angular momentum (Fig. 4), as well as to clarify, the manner in which coherence and symmetry are connected, cf. Fig. 5.

- ¹A. Kastler, *J. Phys. Radium*, **11**, 225 (1950).
- ²J. Brossel, A. Kastler and J. Winter, *J. Phys. Radium*, **13**, 668 (1952).
- ³W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 169 (1972).
- ⁴G. W. Series, *Contemp. Phys.* **22**, 487 (1981).
- ⁵P. R. Berman, *Ann. Phys. (Paris)* **10**, 984 (1985).
- ⁶R. E. Drullinger and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **51**, 5532 (1969).
- ⁷R. E. Drullinger and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **59**, 4225 (1973).
- ⁸R. S. Ferber, O. A. Schmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 441 (1979).
- ⁹R. S. Ferber, A. I. Okunevich, O. A. Schmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 476 (1982).
- ¹⁰M. P. Auzin'sh, R. S. Ferber, and M. Ya. Tamanis, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **42**, 132 (1985) [*JETP Lett.* **42**, 160 (1985)]; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **90**, 1182 (1986) [*Sov. Phys.—JETP* **63**, 688 (1986)].
- ¹¹S. D. Rosner, R. A. Holt, and T. D. Gaily, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 758 (1976).
- ¹²C. H. Greene and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **78**, 6741 (1983).
- ¹³A. C. Kummel, G. O. Sitz, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **88**, 7357 (1988).
- ¹⁴J. C. Waldeck, A. C. Kummel, G. O. Sitz, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **90**, 4112 (1989).
- ¹⁵C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Phys. (Paris)* **7**, 427 (1962).
- ¹⁶M. Ducloy, *Phys. Rev. A* **8**, 1844 (1973); **9**, 1319 (1974).
- ¹⁷E. N. Kotlikov and V. A. Kondratyeva, *Opt. Spektrosk.* **48**, 667 (1980) [*Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)* **48**, 367 (1980)].
- ¹⁸C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, London, 1955).
- ¹⁹D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- ²⁰M. Ducloy, *J. Phys. B* **9**, 357 (1976).
- ²¹D. A. Case, G. M. McClelland, and D. R. Herschbach, *Mol. Phys.* **35**, 541 (1978).
- ²²A. M. Bonch-Bruyevich and V. A. Hodovoy, *Usp. Fiz. Nauk* **93**, 71 (1967) [*Sov. Phys.—Usp.* **10**, 637 (1967)].
- ²³C. Ottinger and M. Schröder, *Chem. Phys.* **45**, 3533 (1980).
- ²⁴M. I. Dyakonov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 2213 (1964) [*Sov. Phys.—JETP* **20**, 1484 (1965)].
- ²⁵R. Feinberg, R. E. Teets, J. Rubbmark, and A. L. Schawlow, *J. Chem. Phys.* **66**, 4330 (1977).
- ²⁶P. P. Feofilov, *The Physical Basis of Polarized Emission* (Consultants Bureau, New York, 1961).
- ²⁷R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley-Interscience, New York, 1988).
- ²⁸M. P. Auzin'sh, *Opt. Spektrosk.* **63**, 1220 (1987) [*Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)* **63**, 721 (1987)].
- ²⁹R. S. Ferber, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **43**, 419 (1979).
- ³⁰G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York 1957).
- ³¹M. Ducloy, *J. Phys. (Paris)* **36**, 927 (1975).
- ³²K. A. Nasyrov and A. M. Shalagin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **81**, 1649 (1981) [*Sov. Phys.—JETP* **54**, 877 (1981)].
- ³³M. P. Auzin'sh, R. S. Ferber, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Fiz. Tehn.*, **3**, 3 (1985).
- ³⁴M. P. Auzin'sh, *Opt. Spektrosk.* **60**, 406 (1986) [*Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)* **60**, 248 (1986)].
- ³⁵K. Blum, *Density Matrix. Theory and Applications* (Plenum, New York, 1981).
- ³⁶M. P. Auzin'sh, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Fiz. Tehn.* **1**, 9 (1984).
- ³⁷M. P. Auzin'sh, R. S. Ferber, and I. Ya. Pirags, *J. Phys. B* **16**, 2759 (1983).
- ³⁸M. P. Auzin'sh, M. Ya. Tamanis, R. S. Ferber, and Ya. A. Harya, *Opt. Spektrosk.* **67**, 1274 (1989).

J-Selective Stark Orientation of Molecular Rotation in a Beam

Marcis P. Auzinsh and Ruvin S. Ferber

Physics Department, University of Latvia, 19 Rainis Boulevard, Riga, Latvia 226098

(Received 22 July 1992)

We propose a facile method to transform alignment of molecular rotation in a beam into transverse orientation with high efficiency via the second-order Stark effect in a homogeneous electric field \mathcal{E} . The calculated J-orientation magnitude for a specific rotational level J exhibits a regular structure of equidistant dispersion-form signals in \mathcal{E}^2 coordinates. Estimates performed for the NaK molecule show the possibility to produce rotational and isotopic selective J orientation for a fixed beam velocity v . The orientation appears in the direction perpendicular to the (v, \mathcal{E}) plane, and the optimal angle between v and \mathcal{E} is 45° .

PACS numbers: 33.55.Be, 34.50.Lf

The interaction between molecules is known to be strongly dependent on their mutual orientation (steric effect). In order to perform direct experimental investigations of steric requirements in single-collision dynamics, beams of molecules are used with an anisotropic spatial distribution of molecular axes \mathbf{R} and angular momenta \mathbf{J} with respect to the reference axis \mathbf{Z} . The distribution possesses *alignment* if it is unchanged upon reversing the direction of the \mathbf{Z} axis and *orientation* if the distribution is changed. Both alignment and orientation of molecules in a beam can be produced using optical methods, such as optical pumping [1,2] and photodissociation [3] with polarized lasers (methods are summarized in [4,5]). Nevertheless, the laser-based methods are not always suitable owing to special requirements for the spectroscopic properties of the object, and therefore nonoptical methods are being developed extensively. A technique based on inhomogeneous-electric-field focusing via the first-order Stark effect [6–8] is applied to orient \mathbf{R} in symmetric top molecules. The method is, however, not applicable to linear (including diatomic) molecules. The alignment of \mathbf{J} in polar linear molecules can be achieved in some cases for low rotational states via the second-order Stark effect in an inhomogeneous field [9,10]. Very recently, the simple technique of orienting rotationally cooled polar molecules in a strong homogeneous external electric field of strength \mathcal{E} was proposed by the research teams of Loesch [11] and Herschbach [5,12]. The method is based on the “brute force” influence on electric dipole moments μ when low rotational states are converted into pendular librators oscillating within a limited angle over the \mathcal{E} direction, which is caused by hybridization of different J values. The method was applied to orient polar diatomic molecules such as ICl [13]. The molecules were cooled in a free jet expansion to low rotational energies $BJ(J+1)$ that are small with respect to $\mu \cdot \mathcal{E}$. This elegant technique is nevertheless restricted to small J values and cannot be considered as a method of orientation of molecular rotation because the latter is disturbed by the torque of an electric dipole in an external field, and the rotational spectrum undergoes a dramatic transformation into that reflecting pendular motion [14,15].

From another point of view, the same free jet expan-

sion is known [5,16–18] as a facile method to produce a considerable degree of J alignment for diatomic molecules seeded in carrier gases. A substantial degree of alignment was found by Zare and co-workers [16] in a Na_2/Na supersonic beam, and later in some other mixtures [5,18], such as I_2 diluted in light gases H_2 , He, etc. Anisotropic collisions in microscopic gas transport is a dominating process leading to preferential molecular rotation in a plane containing the beam axis \mathbf{Z}' , Fig. 1. That means that \mathbf{J} is aligned in a plane perpendicular to \mathbf{Z}' and the spatial J distribution function $n(\theta')$ possesses axial symmetry about \mathbf{Z}' having only even nonzero Legendre polynomial expansion coefficients a_K in

$$n(\theta') = n_0 \sum_K a_K P_K(\cos\theta'). \quad (1)$$

In most cases, as considered herein, only a_0 and a_2 differ from zero ($a_0=1$ is supposed) and a_2 has a negative value up to about -0.5 [5,16].

As may be seen, there is a lack of simple nonoptical methods for facile *orientation* of molecular rotation of diatomic or linear molecules in a beam, leading to nonzero odd a_K values (only molecular-beam-surface collisions can be mentioned [19]). At the same time, owing to some specific manifestation in some elementary processes,

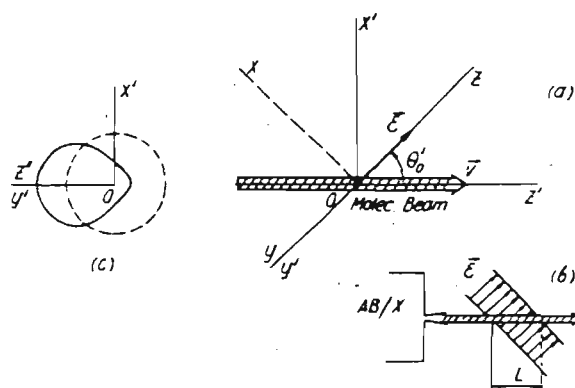


FIG. 1. Schematic of realization of alignment-orientation Stark conversion. (a) Choice of coordinate systems. (b) Possible realization scheme for AB molecules seeded in a free jet of X atoms. (c) Symbolic polar plot of J distribution.

it may be of importance [20] to increase the variety of possibilities to orient the angular momenta J . We are suggesting here a simple method of transition from alignment to orientation in a molecular beam. For this purpose one can use the effect of some external perturbation (external field, anisotropic collisions) capable of destroying the axial symmetry of the ensemble of particles. For some special cases such an effect has been known already for a long time [21,22]. As we are going to show here, the effect of a homogeneous electric field \mathcal{E} on the beam of aligned polar linear molecules having velocity $v \parallel Z'$ [Fig. 1(a)] is able to produce significant J - and isotopic-selective alignment-orientation conversion.

Let the beam cross the field \mathcal{E} region of length L [Fig. 1(b)], \mathcal{E} forming an angle θ'_0 with respect to v (it can be demonstrated that $\theta'_0 = 45^\circ$ is an optimal value). Because of the quantum origin of the Stark effect the evolution of density matrix elements $f_{MM'}$ for the molecules in a beam must be considered. Choosing the quantization axis $Z \parallel \mathcal{E}$, Fig. 1(a), and neglecting relaxation processes in a beam, we get

$$f_{MM'} = {}^0f_{MM'} e^{-i\omega_{MM'}L/c}, \quad \omega_{MM'} = (E_M - E_{M'})/h, \quad (2)$$

where ${}^0f_{MM'}$, $f_{MM'}$ are density matrix elements before and after crossing the field \mathcal{E} region, and $E_M, E_{M'}$ are the energies of the M, M' magnetic sublevels. In order to connect ${}^0f_{MM'}$ with the classical alignment parameter a_2 as defined in the $X'Y'Z'$ coordinate system [Fig. 1(a)], we will use the approach developed in Ref. [23]. For this purpose the angular momentum distribution $n(\theta', \varphi')$, which in general depends on both spherical angles θ' and φ' , must be expanded over spherical functions Y_{KQ} [4,24],

$$n(\theta', \varphi') = n_0 (4\pi)^{-1/2} \sum_{KQ} (2K+1)^{1/2} \rho_Q^K (-1)^Q \times Y_{KQ}(\theta', \varphi'). \quad (3)$$

Using Eqs. (1) and (3) we can connect a_K with the classical polarization moments ρ_Q^K , getting $\rho_0^0 = a_0 = 1$ and $\rho_0^2 = a_2/5$, supposing hereafter $a_K = 0$ for $K > 2$. Then, using the Wigner D matrix [25], we transform ρ_Q^K into polarization moments $\rho_Q^K = \rho_Q^K D_{0Q}^{(K)}(0, \theta'_0, 0)$ in the XYZ coordinate system with $Z \parallel \mathcal{E}$, thus obtaining nonzero transverse alignment ρ_Q^2 values with $Q = \pm 1, \pm 2$. Further, we are using the fact [23] that in the $J \gg 1$ limit the classical polarization moments ρ_Q^K equal their quantum analog ${}^0f_Q^K$ defined as expansion coefficients of density matrix ${}^0f_{MM'}$ over irreducible tensor operators,

$${}^0f_{MM'} = \sum_{KQ} (2K+1)(2J+1)^{-1} (-1)^Q f_Q^K C_{JM'KQ}^{JM}, \quad (4)$$

where $C_{ab\beta}^{\gamma}$ are Clebsch-Gordan coefficients. That means that, as a result of transformation $a_2 \rightarrow \rho_0^2 \rightarrow \rho_Q^2 \rightarrow {}^0f_Q^2$, we get ${}^0f_{MM'}$ and place them into (2). As may be seen from the reverse of Eq. (4), in the XYZ coordinate system

$$f_Q^K = \sum_{MM'} C_{JM'KQ}^{JM} f_{MM'} = \sum_M C_{JM+Q}^{JM+Q} f_{MM+Q} e^{-i\omega_{MM+Q}L/c}, \quad (5)$$

and if M sublevels are split in the field \mathcal{E} nonequidistantly, ${}^0f_{MM}$, ${}^0f_{MM+1}$, and ${}^0f_{M-1M+1}$ produce not only transverse alignment f_Q^2 , but also *transverse orientation* f_Q^1 components. This orientation appears in the direction perpendicular to the (v, \mathcal{E}) plane, or along the Y axis [cf. Fig. 1(a)], thus breaking axial symmetry of the J distribution over the beam axis $Z' \parallel v$ as is schematically shown in Fig. 1(c). Note that because the field \mathcal{E} is not acting on ${}^0f_{MM}$, f_Q^2 remains unchanged and the appearance of longitudinal orientation f_Q^1 along the beam axis is excluded.

In order to calculate what fraction of alignment a_2 is transformed into transverse orientation, we must use a coordinate system with the Z'' axis parallel to the direction of orientation created, namely, $Z'' \parallel Y$, Fig. 1(a). In such a system the transverse orientation components $\rho_{\pm 1}^1$ (the classical analog of $f_{\pm 1}^1$) are transformed into one "longitudinal" component ρ_0^1 . This allows one to come back to a corresponding Legendre polynomial coefficient $'a_1 = 3\rho_0^1 = 3\sqrt{2} \text{Im}\rho_0^1$. In order to obtain ρ_0^1 the form of the Stark effect must be specified. We will use the Stark energy expression for a rigid-rotor-type diatomic (or linear) molecule, neglecting hyperfine interaction, in the form [26,27]

$$E_M = \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{hB} \left[\frac{J(J+1) - 3M^2}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right], \quad (6)$$

B being the rotational constant. This leads to an expression for $'a_1$ of the form

$$'a_1 = A \sum_{l=0}^{J-1} (2l+1)(J+l+1)(J-l) \sin[(2l+1)\varphi], \quad (7)$$

where A is a normalizing factor, and φ is equal to

$$\varphi = \frac{3\pi}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2 L}{h^2 B v}. \quad (8)$$

Calculation allows us to determine the efficiency factor for alignment-orientation conversion: $\kappa = 'a_1/a_2$; cf. Figs. 2, 3, and 5. As may be seen from Fig. 2, in $\varphi \sim \mathcal{E}^2$ coord-

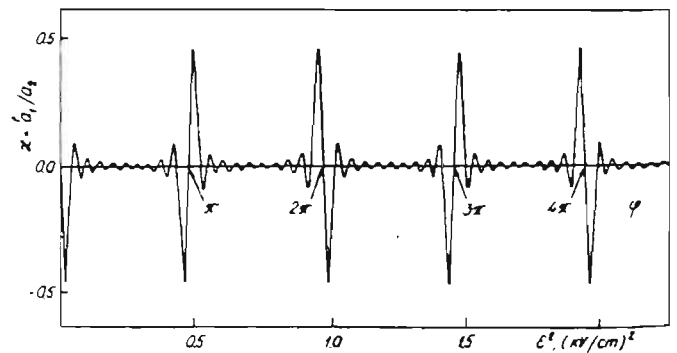


FIG. 2. SOG structure for conversion efficiency $'a_1/a_2 = \kappa(\varphi)$. \mathcal{E}^2 values correspond to an example of NaK molecule with $J = 10$.

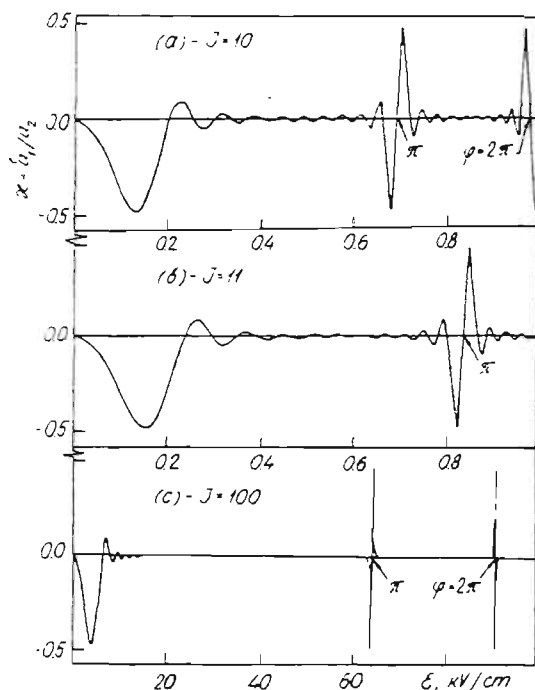


FIG. 3. Alignment-orientation conversion parameter κ dependence on electric field strength \mathcal{E} as calculated for a $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ ($X^1\Sigma$) molecule. (a) $J=10$. (b) $J=11$. (c) $J=100$.

ordinates, orientation appears in the form of some regular structure. Such a "Stark orientation grill" (SOG) exhibits equidistantly spaced alternating dispersion-form "principal" orientation signals centered at positions $\varphi = n\pi$, $n = 1, 2, \dots$, corresponding to field strength \mathcal{E}_n^2 values,

$$\mathcal{E}_n^2 = \frac{nh^2 BvJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}{3L\mu^2} \quad (9)$$

Between the centers of adjacent principal signals secondary maxima of a similar form can be distinguished. As J increases from 10 to 100 (Fig. 3), the principal $\kappa(\varphi)$ signals become relatively sharper (cf. Fig. 4), and secondary peaks, while increasing in number, become negligible in their effect. Such behavior of appearing orientation reminds one of a diffraction-grating-signal characteristic pattern for the $\kappa(\varphi)$ dependence; however, being linear with respect to $\sin[(2l+1)\varphi]$, cf. Eq. (7) (not squared, like in the case of a diffraction grating), this leads to dispersion-form signals. The amplitude values of $|\kappa(\varphi)|$ are sufficiently large, being equal to ≈ 0.468 for $J \geq 5$.

Let us examine as a concrete example, a polar NaK molecule, for which noticeable alignment in a supersonic beam can be expected, similar to the case of Na_2/Na [16,17]. A mixed halogen diatomic molecule, such as IBr, could also be considered as a convenient object [5,28]. Values of \mathcal{E}^2 and \mathcal{E} for NaK in its electronic ground $X^1\Sigma$ state obtained from Eqs. (7)–(9), assuming [29] $\mu = 2.667$ D, $B = 0.0905$ cm^{-1} , $L = 5$ cm, and $v = 10^5$ cm s^{-1} , are given in Figs. 2 and 3 for $J = 10, 11,$

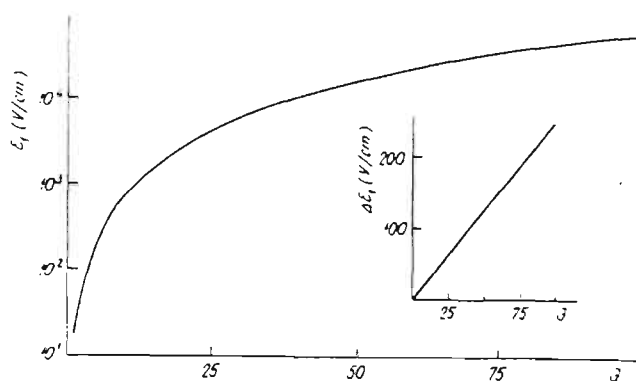


FIG. 4. Calculated J dependence of first-order ($\varphi = \pi$) signal position \mathcal{E}_1 and signal width $\Delta\mathcal{E}_1$.

and 100. Values of the field strength \mathcal{E}_1 for $n = 1$, corresponding to the location of the zero point for the first principal signal (taking place for $\varphi = \pi$) are given in Fig. 4. The signal width $\Delta\mathcal{E}_1$, defined as the distance between positions of maximum and minimum orientation values for the first principal signal, is also shown in Fig. 4. As may be seen, the relative signal width $\Delta\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_1$ diminishes with the growth of J . It is interesting that the \mathcal{E}_1 difference for different J allows, in principle, for production of orientation only for a selected J level; cf. Figs. 3(a) and 3(b) for $J = 10$ and 11. Moreover, selectivity of the SOG structure may allow one to resolve (orient separately) different isotope molecules. Figure 5 gives an example allowing one to compare orientation signals for $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ and $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$. The values of $B = 0.0386$ cm^{-1} and $v = 9.8425 \times 10^4$ cm s^{-1} were taken for the $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ molecule, assuming that changes in the numerical value of B are caused by changes in the moments of inertia of the molecule [27] and changes in v are caused by changes

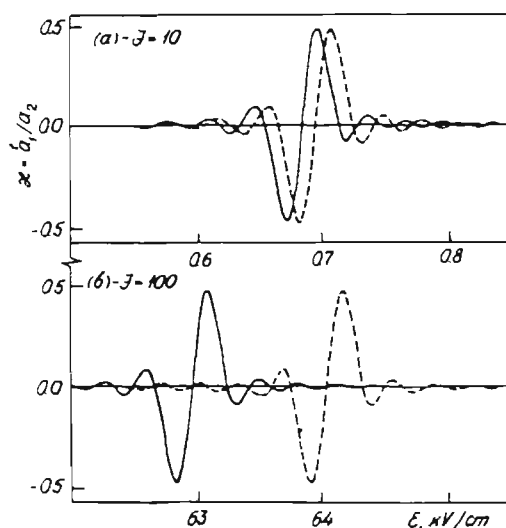


FIG. 5. First-order ($\varphi = \pi$) orientation maxima calculations for $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ isotopic molecule. (a) For $J=10$. (b) For $J=100$. Dashed curves reproduce signals for $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$.

in molecular mass. The isotopic shift is in principle resolvable, even for $J=10$ [cf. Fig. 5(a)], growing dramatically for $J=100$ [Fig. 5(b)]. Of course, the expected resolution takes place for a monoenergetic beam of molecules with fixed v value. From another point, however, for a given J value beam molecules with definite v can be oriented selectively. For a beam with a given, say, Maxwellian v distribution it may turn out to be more convenient to use the zero-order ($\varphi=0$) SOG signal, namely, the first minimum in Fig. 3, despite the loss in J selectivity. In fact, it requires considerably smaller electric field values of only about 135 V/cm for $J=10$; even a field strength of 4 kV/cm needed for $J=100$ does not seem too excessive. It must be emphasized that here we need much smaller electric field values than in the "brute force" method [11–15] and higher J values can be oriented. In contrast to the brute force method, the rotational movement remains undisturbed here because of the small value of $\mu\mathcal{E}_1/B$, being about 0.34 for $J=10$ and 31.7 for $J=100$, which leads to $\mu\mathcal{E}_1/BJ(J+1) < 4 \times 10^{-3}$.

The simplest and most straightforward method of registering the produced orientation is to detect changes in the degree of laser-induced-fluorescence circularity excited from the oriented state level. In order to extract alignment and orientation parameters, the approach developed by Zare and co-workers [30] can be used. It is not excluded that the registration procedure could be more effective using modulation of the electric field amplitude $\mathcal{E}_1 \pm \Delta\mathcal{E}_1/2$ with phase-sensitive detection.

Though the discussed picture may be somewhat idealized by choosing favorable conditions, it seems that the simplicity of the experimental realization, combined with the J selectivity of the SOG structure of conversion from alignment to transverse orientation of molecular rotation in a beam, allows one to perform different variants of this method, only partly touched upon in the present paper.

Support from the Latvian Science Council (Grant No. 90.467) is gratefully acknowledged.

- [1] Z. Karny, R. C. Estler, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **69**, 5199 (1978).
- [2] A. Mattheus, A. Fischer, G. Ziegler, E. Gottwald, and K. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 712 (1986).
- [3] M. S. de Vries, G. W. Tyndall, C. L. Cobb, and R. M. Martin, *J. Chem. Phys.* **86**, 2653 (1987).
- [4] M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Usp. Fiz. Nauk* **160**, 73 (1990) [*Sov. Phys. Usp.* **33**, 833 (1990)], and work cited therein.
- [5] B. Friedrich, D. P. Pullman, and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **95**, 8118 (1991), and work cited therein.
- [6] K. H. Kramer and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **42**, 767 (1965).
- [7] P. R. Brooks and E. M. Jones, *J. Chem. Phys.* **45**, 3449 (1966).
- [8] V. A. Cho and R. B. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **95**, 8129 (1991), and work cited therein.
- [9] H. G. Bennewitz, K. H. Kramer, W. Paul, and J. P. Toennies, *Z. Phys.* **177**, 84 (1964).
- [10] A. Lübert, G. Rotzoll, and F. Günther, *J. Chem. Phys.* **69**, 5174 (1978).
- [11] H. J. Loesch and A. Remscheid, *J. Chem. Phys.* **93**, 4779 (1990).
- [12] B. Friedrich and D. R. Herschbach, *Z. Phys. D* **18**, 153 (1991).
- [13] B. Friedrich and D. R. Herschbach, *Nature (London)* **353**, 412 (1991).
- [14] P. A. Block, E. J. Bohac, and R. E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1303 (1992).
- [15] J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1299 (1992).
- [16] M. P. Sinha, C. D. Caldwell, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **61**, 491 (1974).
- [17] A. G. Visser, J. P. Bekooy, L. K. van der Meij, C. De Vreugd, and J. Korving, *Chem. Phys.* **20**, 391 (1976).
- [18] D. P. Pullman, B. Friedrich, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **93**, 3224 (1990).
- [19] D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, S. F. Shane, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **91**, 3182 (1989).
- [20] R. N. Zare (private communication).
- [21] V. N. Rebane, *Opt. Spektrosk.* **24**, 309 (1968).
- [22] M. Lombardi, *C. R. Acad. Sci.* **265B**, 191 (1967).
- [23] M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. A* **43**, 2374 (1991).
- [24] M. Ducloy, *J. Phys. B* **9**, 357 (1976).
- [25] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1974).
- [26] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [27] W. H. Flygare, *Molecular Structure and Dynamics* (Princeton-Hall, Englewood Cliffs, 1978).
- [28] Y. Prior (private communication).
- [29] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [30] A. C. Kummel, G. O. Sitz, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **88**, 7357 (1988).

General restrictions for the relaxation constants of the polarization moments of the density matrix

M.P. Auzinsh

The University of Latvia, 226098, 19 Rainis Boulevard, Riga, Latvia

Received 26 March 1992; in final form 14 July 1992

General inequalities for the relaxation constants of polarization moments are examined. Concrete numerical limitations for the values of these constants are obtained.

In recent years it has been generally accepted to characterize the distribution of the angular momentum j of atomic as well as molecular states in the framework of the irreducible tensorial operators \hat{T}_Q^K . The state is described by means of polarization moments ρ_Q^K , which are the expansion coefficients of the angular momentum density matrix $\rho_{mm'}$ on the tensorial operators \hat{T}_Q^K :

$$\rho_{mm'} = \sum_{K=0}^{2j} \sum_{Q=-K}^K \rho_Q^K (T_Q^K)_{mm'} \quad (1)$$

Polarization moments have a very clear physical meaning. Thus a moment with rank $K=0$ characterizes the population of the level, with $K=1$ the orientation, and with $K=2$ the alignment [1].

One of the general advantages of this approach is that for isotropic relaxation processes the components of polarization moments change independently, and the relaxation rates of these components γ_K depend only on the rank K of the polarization moment [1]. In the case of molecules, when the quantum number j of the angular momentum appears to be high there is a great number of polarization moments characterizing the state. As has been demonstrated in ref. [2] by using polarization moment relaxation rate measurements in simple thermal cells the information on stereochemical forces in molecular collision dynamics may be obtained. Such mea-

surements were performed first for the case of I_2 and later for many other diatomic molecules, see ref. [2] and work cited therein.

If the information about the relaxation of different polarization moments is obtained from the laser-induced fluorescence measurements then only polarization moments up to rank $K=4$ have a direct influence on the dependence of the fluorescence intensity on the polarization of the absorbed and detected photons [3]. Nevertheless the higher rank moments may play an important role for example in experiments with optical pumping of molecules. So at rather moderate laser light intensity the polarization moments up to rank $K=10$ due to nonlinear coupling with smaller-rank polarization moments have a significant influence on the laser-induced fluorescence signals [4].

For all that, as demonstrated in refs. [1,5], the relaxation rates γ_K cannot be absolutely arbitrary. They must satisfy certain inequalities. Thus, in ref. [5] the system of inequalities

$$\sum_K (2K+1) (-1)^{m-m_1} \times \begin{pmatrix} j & j & K \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j & K \\ m_1 & -m_1 & 0 \end{pmatrix} \bar{\gamma}_K \leq 0, \quad (2)$$

$m \neq m_1,$

has been obtained, where $\bar{\gamma}_K$ is $\gamma_K - \gamma_0$ and the quantity in brackets is a $3j$ symbol. Another system of inequalities

Correspondence to: M.P. Auzinsh, The University of Latvia, 226098, 29 Rainis Boulevard, Riga, Latvia.

$$(-1)^{x+2j+1} \sum_K (-1)^K (2K+1) \left\{ \begin{matrix} j & K \\ \chi & \chi \end{matrix} \right\} \tilde{\gamma}_K \geq 0, \quad (3)$$

$$1 \leq \chi \leq 2j,$$

different from the previous one, is given in ref. [1], where the quantity in curly brackets is a $6j$ symbol. It should be stressed that different authors use different normalizations of polarization moments; nevertheless the inequalities (2) and (3) are valid independent of normalization. For example, the authors of the cited papers [1] and [5] use a different, K -dependent, normalization of \hat{T}_0^K , which leads to a different normalization of ρ_0^K , yet both systems (2) and (3) are valid in both cases.

Beside their general significance, the given inequalities should be taken into account when relaxation processes are described phenomenologically, as well as in computer approximations of experimental data with theoretical curves, see for example refs. [6–8]. Systems (2) and (3) contain a different number of independent inequalities. Taking into consideration the symmetry properties of $3j$ symbols [9], it is quite simple to show that system (2) contains $j(j+1)$ independent inequalities, when j is an integer, and $j(j+1)+1/4$ inequalities, when j is a half-integer. This means that for $j \geq 3/2$ the number of inequalities exceeds (and for large j values by a considerable amount) the number of relaxation constants $\tilde{\gamma}_K$. In the case of (3) the number of inequalities coincides with the number of constants $\tilde{\gamma}_K$. Let us assume that all relaxation constants $\tilde{\gamma}_K$ are measured in units of one of them, say $\tilde{\gamma}_1$. In this case inequalities (2) or (3) in $(2j-1)$ -dimensional space define the region of allowed values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$. As an illustration, this region is shown in fig. 1 for $j=3/2$. Each straight line in the figure presents one inequality. The region of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ allowed by inequalities (2) is denoted by horizontal strokes, and the region allowed by inequalities (3) by vertical ones. As may be seen, in this case system (3) imposes more strict limitations on the constants $\tilde{\gamma}_K$. From the results of a computer analysis presented below we show that a similar situation occurs for arbitrary j values (at least for $j \leq 70$).

In the general case of arbitrary j values it is not easy to present in $(2j-1)$ -dimensional space the area of allowed $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ values. In order to characterize this

area it is possible to propose the following approach. Of all permitted $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ values it is necessary to determine the minimal and the maximal one for each rank K . Here it is necessary to take into consideration that all maximum or all minimum values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ cannot always be reached simultaneously. This assertion may be illustrated by fig. 1 in the case of the system of inequalities (2). The minimum value $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 = 0$ is attained when $\tilde{\gamma}_3/\tilde{\gamma}_1 = 1$, but the minimum value $\tilde{\gamma}_3/\tilde{\gamma}_1 = 1/6$ is attained when $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 = 1/2$.

An analysis of (2), in the case when the number of inequalities considerably exceeds the number of constants $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$, shows that it is possible to make use of the Monte Carlo method, i.e. one must generate by means of a computer random points in the $(2j-1)$ -dimensional space of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ and from all points hit into the allowed region (simultaneously satisfying all inequalities (2)) one must choose the minimal and the maximal values of constants $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ for each rank K .

In the analysis of (3), when the number of inequalities is equal to $2j$ it is possible to use another method of examination of the permitted region for $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$. One can pass from the system of inequalities to a system of equalities and solve them by alternately "switching off" one equality. In this way we will find in the $(2j-1)$ -space "corner point" (see

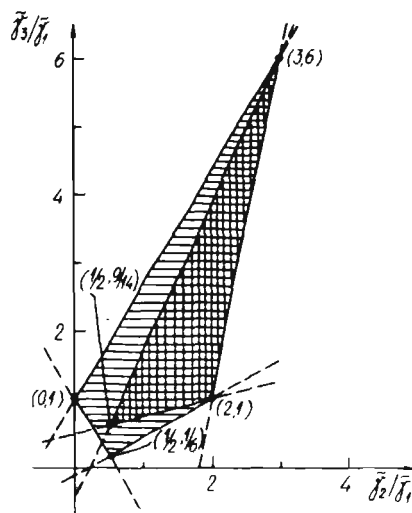


Fig. 1. Allowed region of the parameters $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ in the case $j=3/2$, determined by the system of inequalities (2) and (3).

fig. 1 in the case of inequalities (3) coordinates for the region of allowed values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$. From all coordinates of these corner points we must select those which correspond to the minimal and the maximal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ for each rank K .

By these methods we carried out an analysis of the systems of inequalities (2) and (3) for $j \leq 70$. It became clear, that for these j values, system (3) introduces more strict limitations on the minimal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ than system (2), and both systems introduce the same limitations on the maximal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$. In table 1 for $j \leq 10$ the results of absolute minimal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ given by (3) are presented. In table 2, for the same j values, the simultaneously existing minimal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ from (3) are presented. It may be easily seen that in both cases all these values are positive and do not exceed 0.6. A similar situation holds also for larger j values, at least for $j \leq 70$.

Absolute maximal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ can all be approached simultaneously and are given by $K(K+1)/2$. These values are thus independent of j .

These restrictions lead to one very general consequence to which we want to draw attention. If it is known that the relaxation rate γ_0 of the population equals one particular rate γ_K with $K \neq 0$, then all relaxation rates γ_K must be equal. This statement may be important in the analysis of some relaxation processes in molecules, see for example refs. [10–13].

In some special cases for minimal and maximal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ analytical expressions can be derived. In ref. [1] the following expansion of $\tilde{\gamma}_K$ is presented:

$$\tilde{\gamma}_K = \sum_{\chi > 1} a_{K\chi} A_\chi, \quad (4)$$

with

$$a_{K\chi} = (2j+1)^{-1} - (-1)^{K+\chi+2j} \left\{ \begin{matrix} j & j & K \\ j & j & \chi \end{matrix} \right\}, \quad (5)$$

but $A_\chi > 0$. It is easy to understand that

$$(a_{K\chi}/a_{1\chi})_{\min} \leq \tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1 \leq (a_{K\chi}/a_{1\chi})_{\max}. \quad (6)$$

In the last expression the minimum and the maximum is assumed on the parameter χ . As demonstrated in ref. [1]

$$(a_{2\chi}/a_{1\chi})_{\min} = a_{2(2j)}/a_{1(2j)} \quad (7a)$$

and

$$(a_{2\chi}/a_{1\chi})_{\max} = a_{21}/a_{11}. \quad (7b)$$

Unfortunately it is not possible to verify the generalization of (7a) and (7b) for arbitrary values of K . Yet a numerical analysis of (2) and (3) demonstrates that the generalization of (7b),

$$(a_{K\chi}/a_{1\chi})_{\max} = a_{K1}/a_{11} = K(K+1)/2, \quad (8)$$

is valid for arbitrary values of K . In order to derive an analytical formula for a_{K1}/a_{11} we have made use of the analytical expressions for $6j$ symbols from ref. [9].

With the aid of the analytical formulas for $6j$ symbols it is also possible to obtain

$$\begin{aligned} \frac{a_{K(2j)}}{a_{1(2j)}} &= \frac{1}{1+j/(j+1)} \\ &\times \left(1 - (-1)^K \frac{(2j-K+1)(2j-K+2) \dots (2j)}{(2j+2)(2j+3) \dots (2j+K+1)} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

but expression (9) does not lead to the results of table 1. This means that for arbitrary K values this expression does not give the values of the absolute minimum of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$. Nevertheless, it does give the simultaneously existing minimal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$, presented in table 2, and also for larger j values which are not presented in the table.

In this connection it is useful to derive expressions for $a_{K(2j)}/a_{1(2j)}$ in some special cases. Thus

$$\begin{aligned} \left(\frac{\tilde{\gamma}_{2j}}{\tilde{\gamma}_1} \right)_{\min(\text{simult})} &= \frac{a_{2j(2j)}}{a_{1(2j)}} \\ &= \frac{j+1}{2j+1} - (-1)^{2j} \frac{\pi^{1/2}}{2^{4j-1}} \frac{\Gamma(2j)}{\Gamma(2j+1/2)}, \end{aligned} \quad (10)$$

with $\Gamma(x)$ being the gamma function. These formulae in the high j limit give

$$\left(\frac{\tilde{\gamma}_{2j}}{\tilde{\gamma}_1} \right)_{\min(\text{simult})} \approx \frac{j+1}{2j+1}. \quad (11)$$

One must understand that the obtained limitations are less strict than inequalities (2) and (3). They do not characterize the shape of the allowed region of relaxation constants. The restrictions de-

Table 2
Simultaneously existing minimum values for λ_K/λ_1

<i>J</i>	<i>K</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.6000																			
3/2	0.5000	0.6429																		
2	0.4286	0.6429	0.5952																	
5/2	0.3750	0.6528	0.5694	0.5846																
3	0.3333	0.6667	0.5455	0.5758	0.5711															
7/2	0.3000	0.6818	0.5227	0.5717	0.5612	0.5626														
4	0.2727	0.6970	0.5012	0.5711	0.5524	0.5559	0.5555													
9/2	0.2500	0.7115	0.4808	0.5731	0.5442	0.5510	0.5499	0.5500												
5	0.2308	0.7253	0.4615	0.5769	0.5362	0.5475	0.5451	0.5455	0.5455											
11/2	0.2143	0.7381	0.4435	0.5821	0.5282	0.5452	0.5410	0.5418	0.5417	0.5417										
6	0.2000	0.7500	0.4265	0.5882	0.5201	0.5440	0.5372	0.5387	0.5384	0.5385	0.5385									
13/2	0.1875	0.7610	0.4105	0.5950	0.5120	0.5436	0.5336	0.5362	0.5356	0.5357	0.5357	0.5357								
7	0.1765	0.7712	0.3956	0.6022	0.5038	0.5441	0.5301	0.5341	0.5332	0.5334	0.5333	0.5333	0.5333							
15/2	0.1667	0.7807	0.3816	0.6096	0.4956	0.5452	0.5266	0.5326	0.5309	0.5313	0.5312	0.5313	0.5312	0.5313	0.5312	0.5313				
8	0.1579	0.7895	0.3684	0.6172	0.4874	0.5469	0.5231	0.5314	0.5289	0.5295	0.5294	0.5294	0.5294	0.5294	0.5294	0.5294	0.5294			
17/2	0.1500	0.7976	0.3561	0.6248	0.4792	0.5491	0.5196	0.5305	0.5270	0.5280	0.5277	0.5278	0.5278	0.5278	0.5278	0.5278	0.5278	0.5278		
9	0.1429	0.8052	0.3444	0.6324	0.4711	0.5518	0.5159	0.5300	0.5252	0.5266	0.5262	0.5263	0.5263	0.5263	0.5263	0.5263	0.5263	0.5263	0.5263	
19/2	0.1364	0.8123	0.3335	0.6399	0.4631	0.5548	0.5122	0.5298	0.5234	0.5255	0.5249	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250	0.5250
10	0.1304	0.8188	0.3232	0.6473	0.4552	0.5581	0.5084	0.5300	0.5216	0.5245	0.5236	0.5239	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238

fine the multidimensional parallelepiped in $(2j-1)$ -dimensional space, which is encircled around the allowed region of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ which satisfies the obtained restrictions. Nevertheless the obtained restrictions are much more obvious and they give a good idea about limitations imposed by inequalities (2) and (3).

The presented tables and formulae for the minimal values and the formulae for the maximal values of $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ seem to be very useful in the case when not all the relaxation constants with $0 \leq K \leq 2j$ are taken into consideration. In this situation it is impossible to use inequalities (2) or (3) directly, but the limitations for $\tilde{\gamma}_K/\tilde{\gamma}_1$ obtained in this paper are still valid. It is especially important in the case of molecules when the angular momentum values are, as a rule, large and not all the possible polarization moments of the state are taken into account in the description of the physical process, see for example ref. [14].

I am indebted to Professors S.D. Rosner and R.A. Holt for providing me with their computer programs for angular momentum sum coefficients. I would like to acknowledge the assistance of A. Gumilevskij in the computer calculations. This project was supported by the Latvian Science Council grant 90.467.

References

- [1] A. Omont, *Progr. Quantum Electron.* 5 (1977) 69.
- [2] A.J. McCaffery, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5451.
- [3] C.H. Greene and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 6741.
- [4] M.P. Auzinsh, in: *Collision and radiation processes involving excited particles* (Latvian University Press, Riga, 1987) p. 85 (in Russian).
- [5] M.I. Dyakonov and V.I. Perel, *Phys. Letters A* 41 (1972) 451.
- [6] M. Ducloy, M.P. Gorza and B. Decomp, *Opt. Commun.* 8 (1973) 21.
- [7] M.P. Auzinsh and R.S. Ferber, *Opt. Spectry. (USSR)* 55 (1983) 674.
- [8] M.P. Auzinsh and R.S. Ferber, *Sov. Phys. Usp.* 33 (1990) 833.
- [9] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev and V.K. Khersonskii, *Quantum theory of angular momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [10] J. McCormac, A.J. McCaffery and M.D. Rowe, *Chem. Phys.* 48 (1980) 121.
- [11] M.P. Auzinsh, R.S. Ferber, Ya.A. Harya and I.Ya. Pirags, *Chem. Phys. Letters* 124 (1986) 116.
- [12] M. Kolwas and J. Szonert, *Chem. Phys. Letters* 130 (1986) 498.
- [13] C.P. Fell, A.J. McCaffery and A. Ticktin, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 852.
- [14] M.P. Auzinsh and R.S. Ferber, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 2374.

Dynamic Stark effect action on optical pumping of atoms in an external magnetic field

M.P. Auzinsh

University of Latvia, 19 Rainis Boulevard, 226098 Riga, Latvia

Received 10 June 1992; accepted for publication 17 August 1992

Communicated by B. Fricke

The influence of the dynamic Stark effect on the optical pumping of atoms in a magnetic field, using the broad band approximation, is examined. It is demonstrated that the dynamic Stark effect can lead to a nonlinear effect on the light intensity conversion of alignment produced by linearly polarized light in the orientation of the angular momentum of atoms.

Practically immediately after the appearance of laser sources they became widely employed for optical pumping of atoms, see for example ref. [1]. The interaction between the laser radiation and the atoms must be of resonant nature. For this reason one and the same kind of atoms were at first used both for laser generation and for pumping. This resulted in a large amount of research on Ne atoms pumped by means of He–Ne lasers, cf., e.g., ref. [2].

The appearance of the dye laser made practically all atoms accessible for optical pumping. However, in this case a coincidence between the laser frequency and that of the pumped transition does not automatically take place. The present paper discusses the possible effects of a not precise coincidence between these frequencies.

A general theory of optical pumping of atoms by means of multimode lasers has been developed to a large extent in a series of papers by Ducloy [3–5]. In ref. [3] the author introduces the broad pumping line approximation (BLA) which makes it possible to exclude the dependence on the translation movement velocity of atoms from the equations of motion of the density matrix. So it is possible to concentrate all attention on the angular (magnetic quantum number dependent) part of absorption. It may seem that the BLA is far from realistic in the case of laser excitation. But on the other hand now an interest rises in the excitation of atoms with laser radiation with out of mode structure [6] for which the BLA holds very well. BLA assumes that independent of the velocity of the particle and of the magnitude of the applied magnetic field all the atoms, in any Zeeman state, are in sufficiently good resonance with the exciting light of large spectral width. The description method of optical pumping thus developed permitted us to perform a full analysis and interpretation of the results for a large number of experiments on Ne atoms.

A further extension of the method developed by Ducloy has recently made it possible [7–9] to show that the dynamic Stark effect may be of importance in the process of optical pumping in the BLA. We shall now present a detailed analysis of a possible manifestation of such an influence.

Using the BLA, the equations of motion for polarization moments (PM) were obtained in ref. [7], taking account of the dynamic Stark effect. In other words, the equations of motion for the expansion coefficients for the density matrix over the irreducible tensor operators [10] were obtained. They are

$$\begin{aligned} \dot{j}_Q^K = & \Gamma_p \sum_{XK} {}^K F^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(K)} \}_Q^K + 2i\omega_S \sum_{XK'} {}^K A_{1\pm}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K \\ & - \Gamma_p \sum_{XK'} {}^K A_{1\pm}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_J) f_Q^K, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_q^\kappa = & -\Gamma_p \sum_{XK'} {}^K A_{1\pm}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(K')} \}_q^\kappa + 2i\omega_S \sum_{XK'} {}^K A_{1\pm}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(K')} \}_q^\kappa + \Gamma_p \sum_{XK} {}^K F_{1\pm}^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K)} \}_q^\kappa \\ & (\gamma_\kappa - iq\omega_{J''}) \varphi_q^\kappa + \Gamma_{j_i} C_\kappa \delta_{K\kappa} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^\kappa \delta_{\kappa 0} \delta_{q0}. \end{aligned} \quad (1b)$$

Here f_Q^K and φ_q^κ denote PM of rank K and κ , respectively, describing the excited j_e and ground j_i state of the atom, Γ_K and γ_κ are their relaxation rates, ω_J , as well as $\omega_{J''}$ are the frequencies of the Zeeman splitting of states j_e and j_i in an external magnetic field. The first summand in the right-hand part of both equations describes the absorption of light. The absorption rate equals [11]

$$\Gamma_p = 2\pi(2j_e + 1)^{-1} \hbar^{-2} |j_e \| r \| j_i|^2 e^2 i(\omega_0), \quad (2)$$

where $(j_e \| r \| j_i)$ is the reduced matrix element, e is the electron charge, $i(\omega_0)$ is the spectral density of the laser radiation at the atomic transition frequency ω_0 . The coefficients ${}^K F^{XK}$, ${}^K F_{1\pm}^{XK}$, ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$, ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$, which account for the conservation of the angular momentum in the absorption and emission of a photon, can be found from

$${}^K F^{XK} = \frac{(2j_e + 1)^{3/2} (2X + 1) (2K + 1)}{(2j_i + 1)^{1/2} (2K + 1)^{1/2}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} K & j_e & j_e \\ X & 1 & 1 \\ \kappa & j_i & j_i \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

$${}^K F_{1\pm}^{XK} = \frac{(2j_e + 1)^{1/2} (2j_i + 1)^{1/2} (2X + 1) (2K + 1)}{(2K + 1)^{1/2}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} \kappa & j_i & j_i \\ X & 1 & 1 \\ K & j_e & j_e \end{Bmatrix}, \quad (4)$$

$${}^K A_{1\pm}^{XK'} = \frac{1 \pm (-1)^{\kappa+X+K'}}{2} \frac{(2j_i + 1) (2X + 1) (2K' + 1)}{(2K + 1)^{1/2}} (-1)^{j_e - j_i + \kappa} \begin{Bmatrix} \kappa & X & K' \\ j_i & j_i & j_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ j_i & j_i & j_e \end{Bmatrix}, \quad (5)$$

$${}^K A_{1\pm}^{XK'} = \frac{1 \pm (-1)^{K+X+K'}}{2} \frac{(2j_e + 1) (2X + 1) (2K' + 1)}{(2K + 1)^{1/2}} (-1)^{j_e - j_i + \kappa} \begin{Bmatrix} K & X & K' \\ j_e & j_e & j_e \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ j_e & j_e & j_i \end{Bmatrix}, \quad (6)$$

where the quantities inside the accolades are $9j$ and $6j$ symbols [12]. The polarization of the exciting light is denoted by the Dyakonov [13] tensor

$$\Phi_\xi^X = (2X + 1)^{-1/2} \sum_{q_1 q_2} (-1)^{q_2} E^{q_1} (E^{q_2})^* C_{1\pm}^{X\xi} e_{q_1} e_{q_2}, \quad (7)$$

where $C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\gamma}$ are the Clebsch–Gordan coefficients, e_{q_1} , e_{q_2} are cyclic components of the unit vector of light polarization, and \otimes denotes irreducible tensor multiplication.

The second summands in eqs. (1) are responsible for the dynamic Stark effect which causes a shift in the resonance frequency of the atomic transition by [11]

$$\omega_S = \frac{|j_e \| r \| j_i|^2}{\hbar^2 (2j_e + 1)} e^2 \int \frac{i(\omega_l)}{\omega_l - \omega_0} d\omega_l. \quad (8)$$

It may be seen from (8) that ω_S differs from zero in the case when the resonance absorption frequency is situated out of center in the spectral contour of the laser $i(\omega_l)$.

The third summands describe stimulated emission of light. This process is the reverse of absorption.

The fourth summands describe the relaxation of the PM, including their destruction by the external magnetic field.

The fifth summand of eq. (1b) characterizes the reverse spontaneous transitions $j_e \rightarrow j_i$ at a rate Γ_{j_e} . In the general case Γ_{j_e} does not coincide with Γ_{K_i} , since the latter includes also collisional relaxation and possible transitions on other levels, different from j_i . Conservation of angular momentum in reverse spontaneous transitions is provided by the coefficient

$$C_\kappa = (-1)^{j_e + j_i + \kappa + 1} (2j_e + 1)^{1/2} (2j_i + 1)^{1/2} \begin{Bmatrix} j_i & j_i & \kappa \\ j_e & j_e & 1 \end{Bmatrix}. \tag{9}$$

Finally, the last summand of eq. (1b) describes the restoration of the lower level j_i population in isotropic relaxation processes.

The main difference of the equations of motion of the PM from those used previously, cf., e.g., ref. [4], consists in the appearance of terms proportional to ω_s , which are responsible for the action of the dynamic Stark effect. We shall now try to demonstrate what new effects this phenomenon may lead to.

In the absence of the dynamic Stark effect only alignment of atoms, both in excited and ground states, is known to take place on excitation with linearly polarized light. In other words, the atomic ensemble is characterized by PM of even ranks K, κ , and no orientation or odd rank PM arise, cf., e.g., ref. [2]. This is formally due to the fact that Φ_ξ^X differs from zero only at $X=0, 2$ for linearly polarized light, whilst the coefficients ${}^K F^{X\kappa}, {}^K F_1^{X\kappa}, {}^K A_{1+}^{X\kappa}$ and ${}^K A_{1-}^{X\kappa}$ responsible for PM formation differ from zero only in the case of an even sum of the upper indices. The situation changes under the conditions of the dynamic Stark effect ($\omega_s \neq 0$), and the coefficients ${}^K A_{1-}^{X\kappa}$ and ${}^K A_{1+}^{X\kappa}$ which differ from zero at an odd sum of the upper indices start playing a role. Transition from alignment to orientation starts, which manifests itself experimentally in the form of the appearance of circularly polarized fluorescence, in the transition $j_e \rightarrow j_i$.

Let us discuss in more detail the following model situation. Let us assume that the exciting radiation is sufficiently weak, so as not to induce the stimulated transitions $\Gamma_p \ll \Gamma_K$, however, strong enough for the optical pumping of atoms $\Gamma_p \leq \gamma_K$. The magnitude of the orientation on the lower level j_i can then be estimated expanding the solution for the PM into a series over the parameters Γ_p/γ_K and ω_s/γ_K . If we put the angle between the polarization vector of the exciting light E and the external magnetic field equal to θ , then we have for the transitions $j_i = 1 - j_e = 1$ in second order of the expansion,

$$\langle \phi \rangle_0^1 = \frac{\sqrt{2}}{12} \frac{\omega_s \Gamma_p}{\gamma_i} \sin^2 \theta \left(\frac{\omega' \sin^2 \theta}{\gamma_i^2 + 4\omega_i^2} + \frac{\omega'' \cos^2 \theta}{\gamma_i^2 + \omega_i^2} \right), \tag{10}$$

where

$$\omega' = \omega_i + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{j_e j_i} (\omega_i \gamma_i + \omega_j \Gamma_2)}{\Gamma_2^2 + 4\omega_i^2}, \quad \omega'' = \omega_i + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{j_e j_i} (\omega_i \gamma_i + \omega_j \Gamma_2)}{\Gamma_2^2 + \omega_i^2},$$

and

$$\langle \phi \rangle_{\pm 1}^1 = \pm i e^{\pm i\varphi} \frac{\omega_s \Gamma_p \sin^2 \theta}{48 (\gamma_i \mp i\omega_i)} \left[\sin^2 \theta \left(\frac{o_1}{\gamma_i \mp 2i\omega_i} - \frac{o_2^*}{\gamma_i \pm i\omega_i} \right) + (3 \cos^2 \theta - 1) \left(\frac{o_2}{\gamma_i \mp i\omega_i} - \frac{o_3}{\gamma_i} \right) \right], \tag{11}$$

$$o_1 = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{j_e j_i}}{\Gamma_2 \mp 2i\omega_i}, \quad o_2 = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{j_e j_i}}{\Gamma_2 \mp i\omega_i}, \quad o_3 = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{j_e j_i}}{\Gamma_2}.$$

It may be seen that in the case of orthogonality between the vector E and the magnetic field, i.e. $\theta = \frac{1}{2}\pi$, only the longitudinal orientation ϕ_0^1 is formed, i.e. orientation along the magnetic field. In the opposite case, transversal orientation $\phi_{\pm 1}^1$ is also present in the ensemble. It ought to be stressed that a transition from alignment to orientation takes place only in the presence of the magnetic field $\omega_i, \omega_K \neq 0$, and if the dependence of the effect on ω_i and ω_K is of resonance character.

If we have arbitrary angular momentum values j_i, j_e , and at $\theta = \frac{1}{2}\pi$ the longitudinal orientation appearing in second order of the expansion is connected with the transversal alignment $(\phi_{-2}^1)^2$ calculated in first order,

$$(\phi_{-2}^1)_0^1 = -\frac{\omega_S}{\gamma_1} {}^1A_{-2}^{22} C_{222}^{10} \times 2 \operatorname{Im}(\Phi_{-2}^2 (\phi_{-2}^1)_0^1). \tag{12}$$

Since the coefficient ${}^1A_{-2}^{22}$ is proportional to j_i^{-1} in the limit of high j_i values, expression (12) permits one to conclude that the transition effect from alignment to orientation is purely of quantum nature and disappears at the transition in the limit $j_i \rightarrow \infty$.

In the case of the transition $j_i = 1 - j_e = 2$ the formula yields

$$(\phi_{-2}^1)_0^1 = \frac{\sqrt{2}}{108} \frac{\omega_S \Gamma_p}{\gamma_1 (\gamma_2^2 + 4\omega_{j_i}^2)} \left(\omega_{j_i} - \frac{7\Gamma_{j_e} (\omega_{j_e} \gamma_2 + \omega_{j_i} \Gamma_2)}{2(\Gamma_2^2 + 4\omega_{j_e}^2)} \right). \tag{13}$$

Comparison between expressions (10) at $\theta = \frac{1}{2}\pi$ and (13) shows that reverse spontaneous transitions at the rate Γ_{j_e} may enhance ($j_i = 1 - j_e = 1$) or weaken, and even (at $\Gamma_{j_e} \approx \Gamma_2$) change the sign of the effect of transition from alignment to orientation. In other words, the second summand between the large parentheses in expression (13) may turn out to be larger than the first one.

Experimental observation of the orientation thus formed is connected with the circular polarization of fluorescence along the magnetic field. The intensity of the fluorescence I with a polarization E' in the transition $j_i - j_0$ is expressed by [13]

$$I(E') \sim (-1)^{j_i + j_0} (2j_i + 1)^{1/2} \sum_{K=0}^2 (2K+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ j_i & j_i & j_0 \end{matrix} \right\} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q \rho_Q^K \Phi_{-Q}^K(\hat{E}'), \tag{14}$$

where ρ_Q^K is the PM on level j_i . If the observation is carried out along the magnetic field, then the degree of circular polarization equals

$$C = \frac{I_r - I_l}{I_r + I_l} \sim \rho_0^1, \tag{15}$$

where I_r, I_l are the right and left polarized components, respectively. In these examples it is possible to observe fluorescence from j_i to some lower situated level j_f . Then we have $\rho_0^1 = \phi_0^1$ in expression (15). If j_i represents the ground state of the atom, and fluorescence from it cannot be directly observed, the effect can nevertheless manifest itself by the following scheme. Orientation produced by the exciting light on level j_i according to eq. (1a) is transferred to the excited level j_e on which the PM $f_0^1 \sim \phi_0^1$ is produced. The observation is carried out on the transition $j_e \rightarrow j_f$ and we have $\rho_0^1 = f_0^1$ in formula (15).

The above analysis makes it possible to obtain a clear idea of the mechanism of the transition from alignment to orientation of atoms in a magnetic field under the action of the dynamic Stark effect. The physical reason for the appearance of the orientation is the following. On the excitation of atoms by intensive plane polarized light in a weak magnetic field the coherence of the magnetic sublevels of the states j_i, j_e appears [2]. An increase in the magnetic field intensity leads to a spread in the Zeeman components and to the destruction of the coherence. This spread proceeds with equal efficiency for all magnetic sublevels in the absence of the dynamic Stark effect, independently of the value of the magnetic quantum number, owing to the equidistance of all the Zeeman components. If, however, the dynamic Stark effect occurs, the equidistance of the magnetic sublevels does not exist any longer [14,15], and the coherence for the positive and negative magnetic sublevels disappears with a different efficiency. This is the reason which leads to the conversion of alignment into orientation. The modification of the Zeeman structure due to the dynamic Stark effect was experimentally studied and theoretically analyzed using an effective Hamiltonian formalism by Cohen-Tannoudji and Dupont-Roc [14]. Such a transformation of alignment into orientation in a discharge experiment with argon ions was experimentally studied in a recent paper of Elbel et al. [16]. In the discharge conditions there are problems to

separate the influence of the dynamic Stark effect and the collisional interaction with electrons. The authors suggest that in their experiments the influence of electrons prevails.

For a more exact, but less comprehensible analysis of the transformation of alignment into orientation as a result of the dynamic Stark effect, it is necessary to solve the system of equations (1) numerically.

As an example we shall analyze the optical pumping of the transition $2p_4-3s_2$ ($j_i=2-j_e=1$) for a Ne atom. The authors in ref. [2] observed optical pumping on this transition by means of excitation with a He-Ne laser. The geometry was chosen such that the vector \vec{E} of laser radiation and the magnetic field \vec{H} were oriented orthogonally, cf. fig. 1, whilst the signal was observed as the intensity difference I_1-I_2 between two fluorescence components in the transition $3s_2-2p_1$ ($j_e=1-j_f=0$). Since the pumped atoms and the atoms from which the laser generation takes place are of the same sort in this case, we have $\omega_S=0$. In the H dependence of I_1-I_2 as observed in the experiments, a peak appeared in the vicinity of the zero magnetic field, cf. curve 1 in fig. 2. This peak was interpreted as a manifestation of the hexadecapole moment ϕ_4^0 of the lower level j_i . Assume the following values of the dynamic constants, $\gamma_0=9.8 \mu s^{-1}$, $\gamma_2=\gamma_4=14.5 \mu s^{-1}$, $\Gamma_0=2.75 \mu s^{-1}$, $\Gamma_2=5.75 \mu s^{-1}$, $\Gamma_{j_e j_i}=0.5 \mu s^{-1}$, $\Gamma_p=115 \mu s^{-1}$, $\omega_{j_i}=1.299 \times \mu_B H/\hbar$, $\omega_{j_e}=1.293 \times \mu_B H/\hbar$, where μ_B is the Bohr magneton. An excellent coincidence of the theoretical curve with the experimental results was obtained [2] by solving a system of equations similar to (1) without accounting for the dynamic Stark effect. For the calculation of the observed signal formula (14) was employed. The results of the calculations repeated by us are presented by curve 1 of fig. 2.

Let us now assume that a similar experiment is performed by means of a dye laser, and the dynamic Stark effect is present due to the inexact tuning of the laser frequency on the atomic transition frequency, such that $\omega_S=\Gamma_p$. Leaving all parameters unchanged in the calculation but adding $\omega_S=115 \mu s^{-1}$ we obtain curve 2 of fig. 2. It may be seen that the dynamic Stark effect may substantially distort the signal if the observation is carried out with respect to the linearly polarized light. It ought to be noted that the situation, when ω_S equals Γ_p in magnitude or even exceeds it, is fully realistic, as may be seen from a comparison of formulas (2) and (8). This problem is discussed in ref. [9] in more detail.

In order to observe directly the orientation obtained on the levels j_i and j_e we may calculate the signal I_r-I_l as viewed along the direction of the magnetic field, cf. fig. 1. Repeating the calculations for the same parameter

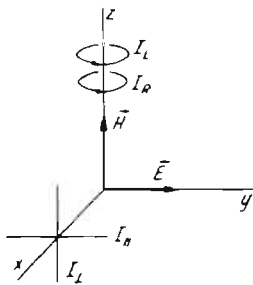


Fig. 1. Geometry for the calculations.

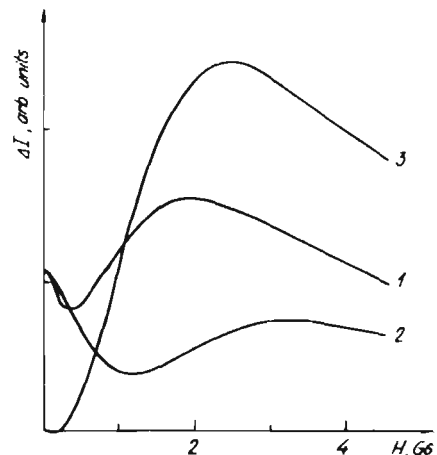


Fig. 2. Dependence of the difference between the two polarization components in the fluorescence on the external magnetic field H . (1) Absence of the dynamic Stark effect, linearly polarized observation; (2) presence of the dynamic Stark effect, linearly polarized observation; (3) presence of the dynamic Stark effect, circularly polarized observation.

values as for curve 2, we obtain curve 3 of fig. 2. In this case the amplitude of the expected signal exceeds that of the signal observed in the case of linearly polarized light.

Thus, accounting for the action of the dynamic Stark effect on optical pumping of atoms may be essential for a correct interpretation of the experimental results. Such an action may be observed in the transition from alignment to orientation. This, as shown above, is a nonlinear effect which disappears at states with high angular momentum values.

Owing to its large amplitude, the registration of signals of the type as in curve 3 of fig. 2 might be of independent interest in the studies of atoms and in the determination of various atomic constants on which these signals are dependent.

References

- [1] A. Javan, *Bull. Am. Phys. Soc.* 9 (1964) 489.
- [2] B. Decomps, M. Dumont and M. Ducloy, in: *Laser spectroscopy of atoms and molecules*, ed. H. Walther (Springer, Berlin, 1976).
- [3] M. Ducloy, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 1844.
- [4] M. Ducloy, *Phys. Rev. A* 9 (1974) 1319.
- [5] M. Ducloy, *J. Phys. B* 9 (1976) 357.
- [6] I.C.M. Littler, S. Balle and K. Bergmann, A c.w. laser without frequency domain mode structure: investigation of emission properties and built-up dynamics, *JOSA*, to be published.
- [7] M.P. Auzinsh and R.S. Ferber, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 2374.
- [8] M.P. Auzinsh, *Opt. Spectrosc.* 68 (1990) 695.
- [9] M.P. Auzinsh, *Opt. Spectrosc.* 69 (1990) 302.
- [10] A. Omont, *Prog. Quantum Electron.* 5 (1977) 69.
- [11] C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys. (Paris)* 7/8 (1962) 423.
- [12] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev and V.K. Khersonskii, *Quantum theory of angular momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [13] M.I. Dyakonov, *Sov. Phys. JETP* 20 (1965) 1484.
- [14] C. Cohen-Tannoudji and J. Dupont-Roc, *Phys. Rev. A* 5 (1972) 968.
- [15] A.M. Bonch-Brujevich and V.A. Hodovoy, *Usp. Fiz. Nauk* 93 (1967) 71.
- [16] M. Elbel, M. Simon and Th. Strauss, *Ann. Phys. (Leipzig)* 47 (1990) 467.

Rotational magnetic moment of the Na₂ molecule in A ¹Σ_u⁺ state: Perturbation effects

A. V. Stolyarov,^{a)} I. P. Klincare, M. Ya. Tamanis, M. P. Auzin'sh, and R. S. Ferber
Department of Physics and Mathematics, The University of Latvia, Riga, Latvia, 226098

(Received 11 March 1991; accepted 5 November 1991)

Values and signs of Landè factors (g) have been measured for four rovibronic levels of the A ¹Σ_u⁻ state of the Na₂ molecule. Because of a very small product $g\tau \sim 10^{-12}$ s, the level crossing signal of a dispersion shape was employed using circular light polarization and mutually orthogonal excitation, observation of laser induced fluorescence, and external magnetic field directions. The effects of the $b^3\Pi_u$, $B^1\Pi_u$, and $a^3\Sigma_u^+$ states on the g factors of the Na₂ (A ¹Σ_u⁻), as well as their dependence on vibrational and rotational quantum numbers, have been theoretically analyzed. An analytical connection has been found between the constants of Λ doubling (q) and Landè factors of the interacting singlet states. Simple expressions have been found for estimating the effects of distant electronic states on q and the g factors without summing over bounded and integrating over continuum levels of the perturbing state.

I. INTRODUCTION

The Na₂ molecule has been used for many years as a test molecule for spectroscopic theory and techniques. The first excited singlet state A ¹Σ_u⁻ and the second excited triplet state $b^3\Pi_u$ have been known to interact for a long time.¹⁻³ One of the most obvious manifestations of this interaction is the disturbance in the regular structure of the rotational bands, as observed both in emission and absorption. It is hardly surprising therefore that high-resolution spectroscopy is employed for studying such perturbations, since it makes it possible to determine small divergences in the position of rovibronic levels in the interacting electronic states. In the course of the past ten years, a number of laser spectroscopic methods have evolved which make it possible to obtain highly resolved spectra. These methods have been successfully employed for studying the A ¹Σ_u⁻ and $b^3\Pi_u$ states and their interaction.⁴⁻⁸

It is rather obvious that any perturbation affects not only the energy of the states, but also their wave functions. This naturally leads to changes in other affiliated molecular characteristics, such as radiational and magnetic properties.²⁻⁹

The present study deals with some peculiarities in the effects of A ¹Σ_u⁻-B ¹Π_u, A ¹Σ_u⁻- $b^3\Pi_u$, and A ¹Σ_u⁻- $b^3\Pi_u$ - $a^3\Sigma_u^+$ interactions on the rotational magnetic moment of the A state by means of determining Landè factors for a number of rovibronic levels of A state.

It ought to be noted that the method proposed for studying molecular perturbations¹⁰ does not require such high spectral resolving power, as is necessary in the experiments based solely on the measurements of the positions of rovibronic energy levels. The main advantage, however, of the use of Landè factors for studying perturbations of diamagnetic ($\Omega = 0$) states is their extreme sensitivity to the value and type of not only local, but also of regular interactions. This is

easily understood, if one keeps in mind that a nonperturbed diamagnetic state possesses a near zero magnetic moment, which is independent of vibrational and rotational quantum numbers. Accordingly, any, even small, perturbation due to paramagnetic electronic states leads to drastic relative changes of the magnetic moment value. This in turn is easily observed experimentally, since modern methods permit Landè factor measurements of the order of (10^{-4} - 10^{-5}).^{11,12} It may also be noted that the sign of the Landè factors is an additional source of information on the type of perturbation.¹³

The present work consists of the study of the basic causes of the appearance of a nonzero magnetic moment in the diamagnetic A ¹Σ_u⁻ state, as well as the calculation of the dependence of the g factors on vibrational and rotation quantum number values, and finally, performing experimental testing of results on a number of rovibronic levels of Na₂ (A ¹Σ_u⁻). Although the viability of the above statements can manifest itself most fully only in systematic g factor measurements over a large group of rovibronic levels of the A ¹Σ_u⁻ state, we have undertaken, by way of a first stage, measurements of four well known¹⁴ v, J levels, excited by the 632.8 nm He-Ne laser line. An initial report on the results obtained can be found in Ref. 15. For these levels the product $g\tau$ value is extremely small ($\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} s). To avoid the usage of very large magnetic field, we developed a special kind of method based on Hanle effect in laser induced fluorescence under circularly polarized excitation and mutually orthogonal excitation, observation and magnetic field directions. For ¹Σ-¹Σ transitions of P, R type, this leads to Hanle signal of dispersion shape having the greatest steepness when the magnetic field strength is equal to zero.

Expected Landè factors for Na₂ (A ¹Σ_u⁻) were located taking into account the "nuclear" contribution caused by the rotation of shielded sodium atom cores as well as the electronic part connected with A ¹Σ_u⁻- $b^3\Pi_u$ and A ¹Σ_u⁻-B ¹Π_u mixing. It is shown that in this concrete situation one can neglect the influence of the $a^3\Sigma_u^+$ state as well

^{a)} Present address: Department of Chemistry, Moscow M. Lomonosov State University, Moscow W-234, 119899, USSR

the role of the second order perturbation effects according to magnetic field strength. The interaction between the states $A^1\Sigma_u^-$ and $B^1\Pi_u$ has been used for analyzing the possibility of employing Landé factors for investigating structural and magnetic properties of mutually distant electronic terms, and that between the states $A^1\Sigma_u^-$ and $b^3\Pi_u$ for investigating local perturbations caused by the crossing terms.

II. EXPERIMENT

A. Method of measurement

The experimental determination of the g -factor values in Na₂ ($A^1\Sigma_u^-$) state is connected with certain difficulties. Indeed, application of optomagnetic methods of measurements requires that the product $\omega\tau$, where ω is the frequency of magnetic splitting, should have a value of the order of (or larger than) unity. If we consider that τ in the case of Na₂ ($A^1\Sigma_u^-$) has a characteristic value of 12.5 ns (Ref. 16), then the condition $\omega\tau = 1$ corresponds to magnetic fields of the order of $B = \hbar/(\mu_B g_J \tau) = 10\text{--}20$ T, which by far exceeds the possibilities of the electromagnet at our disposal. However, a certain chance of measuring the Landé factor under conditions when $\omega\tau$ lies considerably below unity value can be obtained by applying the Hanle effect in a variant implying a "dispersion shape" of signal. Such a variant of the method yielding information both on the value and the sign of the g factor, as far as we know, has been used with linearly polarized excitation, see e.g., Refs. 17–19.

Let us consider the fluorescence in the cycle $J''_e \rightarrow J''_f \rightarrow J''_e$ (Fig. 1), excited by directed light with a given polarization \hat{E} . In order to describe the effect of the magnetic field on polarization we shall apply a treatment in terms of polarization moments, e.g., Refs. 20–22. The intensity $I(\hat{E}')$ of given polarization \hat{E}' propagating in a definite direction on transition $J''_e \rightarrow J''_f$ may be represented, according to Ref. 21 in the following form:

$$I(\hat{E}') = (-1)^{J''_e - J''_f} (2J''_e + 1)^{1/2} J''_e \times \sum_{K=0}^{\infty} (2K + 1) \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ J''_e & J''_e & J''_f \end{Bmatrix} \times \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q f_Q^K \Phi_{-Q}^K(\hat{E}'). \quad (1)$$

Here $\begin{Bmatrix} \dots \end{Bmatrix}$ is a $6j$ -symbol, f_Q^K - the polarization moment of state J''_e , K - its rank, while its projection Q varies from $-K$ to K . The tensor $\Phi_{-Q}^K(\hat{E}')$ has been introduced in Ref.

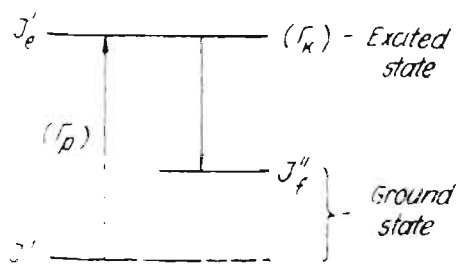


FIG. 1. Optical transition scheme.

21 and it characterizes the polarization of light. Its components may be calculated through the cyclic components E^Q of the polarization vector \hat{E} as

$$\Phi_Q^K(\hat{E}) = (2K + 1)^{-1/2} \times \sum_{Q', Q''=-1}^1 (-1)^{Q''} E^{Q'}(E^{Q''})^* C_{1-Q''}^{KQ} \quad (2)$$

using Clebsch–Gordan coefficients $C_{\alpha\beta\gamma}^\sigma$. The necessary values of Φ_Q^K can be found in table form, e.g., in Ref. 23. The polarization moments f_Q^K formed by the light in the act of absorption $J''_e \rightarrow J''_e$, (Fig. 1) proceeding at the rate Γ_ρ in the presence of an external magnetic field \mathbf{B} can be calculated as follows:

$$f_Q^K = (-1)^{J''_e + J''_e} \Gamma_\rho (\Gamma_\kappa - iQ\omega)^{-1} (2J''_e + 1)^{3/2} \times (2J''_e + 1)^{-1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ J''_e & J''_e & J''_e \end{Bmatrix} \Phi_Q^K(\hat{E}) n_{J''_e}, \quad (3)$$

where $n_{J''_e}$ is the concentration of absorbing molecules, Γ_κ is the relaxation rate of the moment of rank K (under assumption of $\Gamma_\rho \ll \Gamma_\kappa$), but $\Phi_Q^K(\hat{E})$ characterizes the polarization of the exciting radiation.

The Hanle effect is traditionally recorded with linearly polarized excitation [Figs. 2, 3(a), and 3(b)] with magnetic field $\mathbf{B} \perp \hat{E}$, while observation takes place along the Z axis. The signal is observed through the degree of linear polarization \mathcal{P} from the intensities of orthogonally polarized components $I_1 = I_x, I_2 = I_y = I_x - \pi/2$, which can easily be expressed through f_2^2, f_0^2 , and f_0^0 (e.g., Ref. 24)

$$\mathcal{P}(\chi) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = -\mathcal{P}(0) \frac{\cos 2\varphi + 2\chi \sin 2\varphi}{1 + 4\chi^2} \quad (4)$$

$$\chi = \omega/\Gamma_2.$$

Here $\mathcal{P}(0)$ denotes the degree of polarization of fluorescence, as it would be at $\varphi = \pi/2, \chi = 0$, i.e., in the absence of

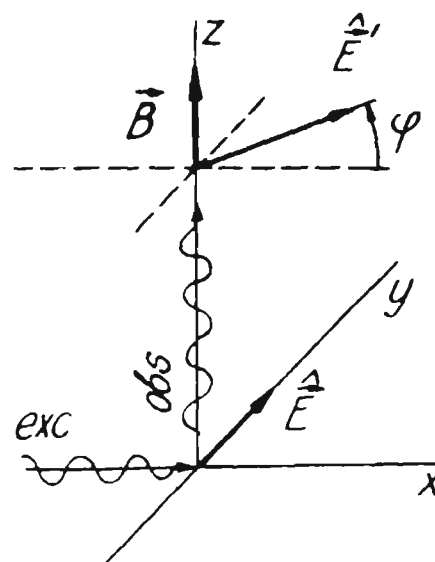


FIG. 2. Experimental geometry for linear polarized excitation (\hat{E}) and observation (\hat{E}').

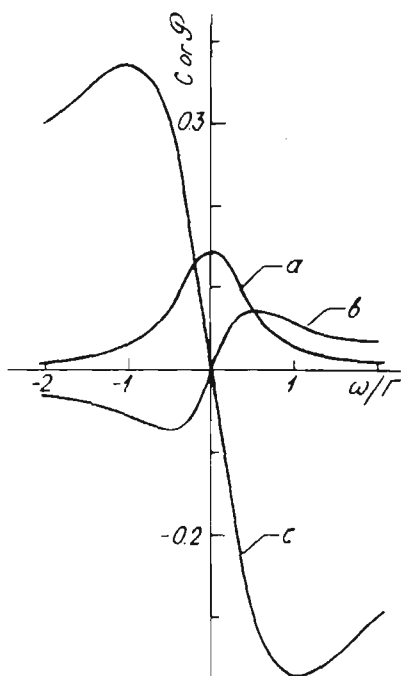


FIG. 3. Calculated Hanle signal curves. (a) linear polarized excitation (Fig. 2), $\varphi = \pi/2$ in Eq. (4); (b) the same conditions, except $\varphi = \pi/4$; (c) circularly polarized excitation (Fig. 4), cf. Eq. (8).

magnetic field. In the $J \rightarrow \infty$ limit the known²⁴ $\mathcal{P}(0)$ values are $1/7$ for (P, R) \uparrow, \downarrow and $1/2$ for Q \uparrow, \downarrow transitions (here the arrows \uparrow or \downarrow denote absorption or emission). In order to ascertain the possibility of observing a Hanle signal at $\chi \ll 1$, let us examine the behavior of the derivative

$$\frac{d\mathcal{P}}{d\chi} = -\mathcal{P}(0) \times \frac{2 \sin 2\varphi (1 + 4\chi^2) - (\cos 2\varphi - 2\chi \sin 2\varphi) 8\chi}{(1 + 4\chi^2)^2} \quad (5)$$

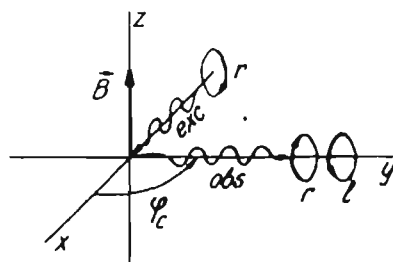


FIG. 4. Experimental geometry for circularly polarized excitation.

If $\varphi = 0$, then the derivative becomes zero at $\chi \rightarrow 0$. Hence the traditionally most frequently observed signal is of Lorentzian shape $\mathcal{P}(\chi) = \mathcal{P}(0)/(1 + 4\chi^2)$, dating back from Hanle's time,²⁵ Fig. 3(a). On the other hand, we get the largest value of $d\mathcal{P}/d\chi$ in the vicinity of $\chi = 0$ for $\varphi = \pi/4$, when the slope of the straight line equals $2\mathcal{P}(0)$, Fig. 3(b).

For Q -type transitions such conditions are, indeed, optimal, since $2\mathcal{P}(0) = 1$ at $J \rightarrow \infty$. At the same time, we get $2\mathcal{P}(0) = 2/7$ for P or R transitions, i.e., just the ones that take place in the ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ system of Na₂. As it turns out, one can find more advantageous conditions in this case. Let excitation, polarized along a right-hand circle, take place, as shown in Fig. 4. Let us now follow the degree of circularity

$$C = (I_r - I_l)/(I_r + I_l) \quad (6)$$

by measuring, at right angles to the field \mathbf{B} direction,²⁶ the intensity I_r, I_l , polarized along the right-hand (I_r) or left-hand (I_l) circle. The value of C for arbitrary angles φ_c between the excitation and observation directions, see Fig. 4, can be expressed through $f_1^1, f_2^2, f_0^2, f_0^0$ as

$$C = \frac{\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} \text{Re}(e^{-i\varphi_c} f_1^1)}{- (1/3) \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} f_0^0 + \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} [(1/6)\sqrt{5/2} f_0^2 - (1/2)\sqrt{5/3} \text{Re}(e^{-2i\varphi_c} f_2^2)]} \quad (7)$$

Substituting f_Q^K from Eq. (3), we obtain

$$C = \frac{36 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} (\Gamma_0/\Gamma_1) (\cos \varphi_c + \chi \sin \varphi_c) / (1 + \chi^2)}{[8(-1)^{J_1^1 - J_1^1} / (2J_1^1 + 1)] + \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_1^1 & J_1^1 & J_1^1 \end{Bmatrix} (\Gamma_0/\Gamma_2) [3 + 9(\cos 2\varphi_c + 2\chi \sin 2\varphi_c) / (1 + 4\chi^2)]} \quad (8)$$

The necessary values of the $6j$ -symbols are

$$\left. \begin{matrix} 1 \\ J' - 1 \\ J' \end{matrix} \right\} = \begin{cases} J' - J = -1(P); & \frac{1}{2} \left[\frac{2J'}{(2J' + 1)(J' + 1)3} \right]^{1/2} \\ J' - J = 0(Q); & \frac{1}{2} \left[\frac{2}{J'(2J' + 1)(J' + 1)3} \right]^{1/2} \\ J' - 1 = 1(R); & (-1)^{2J'+1} \frac{1}{2} \left[\frac{2(J' + 1)}{J'(2J' + 1)3} \right]^{1/2} \end{cases} \quad (9)$$

signal we are interested in will be determined by the derivative, which in the $J' \rightarrow \infty$ limit for P, R transitions is as follows:

$$\chi = 0 \\ = \pm 60 \frac{\sin \varphi_C (81 + 3 \cos 2\varphi_C) - 6 \cos \varphi_C \sin 2\varphi_C}{(81 + 3 \cos 2\varphi_C)^2} \quad (10)$$

The derivative assumes zero value at $\varphi_C = 0$. Its maximum value is attained in the case $\varphi_C = \pi/2$, as shown in Fig. 4, being equal to $\pm 10/13$, which exceeds the value for linear polarization by a factor of almost 3. Thus maximum slope of the Hanle signal can be achieved in the region of $\chi = 0$, cf. Fig. 3(c). This provides a new possibility to measure the g -factor values in conditions when $\omega\tau \ll 1$. An additional advantage consists in the fact that this situation provides the most favorable geometry for collecting fluorescence from the cell in the gap of the electromagnet, since observation is performed at right angles with respect to the direction of the magnetic field (Fig. 4). Unlike the situation in Fig. 2, here we have no problem of deflecting the fluorescent beam in order to direct it out the gap of the electromagnet.

B. Experimental details

Metallic sodium was placed into a glass cell joined to the vacuum system by means of a dry valve. The optical part of the cell was positioned in the gap of the electromagnet (up to 1 T) with 10 mm width. The saturating sodium vapor was at a

temperature of 550–630 K, which corresponds to a content of $[\text{Na}] = 1\text{--}16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Na}_2] = 7\text{--}240 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.²⁷ The exciting light from a He–Ne laser was cut down to a power of ~ 1 mW in order to avoid nonlinear effects of optical pumping of the lower state,²⁸ since at a working power of ~ 49 mW a nonlinear Hanle effect of the lower state had been observed of ~ 0.2 T half-width that is similar to the results in Ref. 29.

Convenient working lines of the $A^1\Sigma_u^+ \text{--} X^1\Sigma_g^+$ fluorescence spectrum corresponding to the ν', J' levels (Table I) were selected out by means of a double diffraction monochromator (5 Å/mm). The degree of linear polarization or circularity was measured in the following way. The entrance slit of the spectrometer was divided in height into two parts, and two orthogonal analyzers were placed in front of them. Light guides conducted the light from two respective parts of the exit slit of the monochromator to the two photomultipliers, which counted simultaneously one-photon pulses from two channels. Circular polarization was provided by inserting two mica quarter-wave plates.

C. Results

Dispersion-shaped initial parts of Hanle signals in the regions $\omega/\Gamma \ll 1$, as obtained within the $B = \pm 1$ T range were of rather insignificant magnitude at linear polarization of light. However, they made it possible to obtain a preliminary estimate of the g factors for Na_2 ($A^1\Sigma_u^+$), as well as to determine their sign. More definite results were obtained from signals received in an arrangement according to Fig. 4

TABLE I. Calculated mixing coefficients S_{11} , S_{12} and g factors for rovibronic states of Na_2 ($A^1\Sigma_u^+, \nu', J'$) involved in this work. Here $g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(b^3\Pi_u)$ and $g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(B^3\Pi_u)$ denote the corresponding parts due to $A^1\Sigma_u^+ \text{--} b^3\Pi_u$ or $A^1\Sigma_u^+ \text{--} B^3\Pi_u$ interaction, $g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(\text{tot}) = g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(b^3\Pi_u) + g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(B^3\Pi_u) + g_n$, while $g_{\nu', J'}^{\text{exp}}$ are experimentally measured values.

	$\nu' = 14, J' = 45$	$\nu' = 22, J' = 86$	$\nu' = 25, J' = 87$	$\nu' = 16, J' = 17$
S_{11}	4.56×10^{-2}	-1.64×10^{-1}	-8.06×10^{-1}	6.17×10^{-3}
S_{12}	-2.42×10^{-2}	-5.07×10^{-2}	4.77×10^{-2}	-7.74×10^{-4}
S_{11}	1.38×10^{-2}	-4.11×10^{-2}	-5.78×10^{-2}	1.23×10^{-4}
S_{12}	9.98×10^{-1}	9.98×10^{-1}	9.97×10^{-1}	1.0000
$g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(b^3\Pi_u)$	8.88×10^{-1}	-7.21×10^{-1}	8.32×10^{-1}	7.86×10^{-2}
$g_{\nu', J'}^{A^1\Sigma_u^+}(B^3\Pi_u)$	-7.32×10^{-1}	-6.88×10^{-1}	-6.84×10^{-1}	-7.44×10^{-3}
$g_{\nu', J'}^{\text{tot}}$	-3.95×10^{-1}	-11.7×10^{-1}	-3.87×10^{-1}	-5.05×10^{-3}
$g_{\nu', J'}^{\text{exp}}$	-3.13×10^{-1}	-13.6×10^{-1}	-2.41×10^{-1}	-5.32×10^{-3}

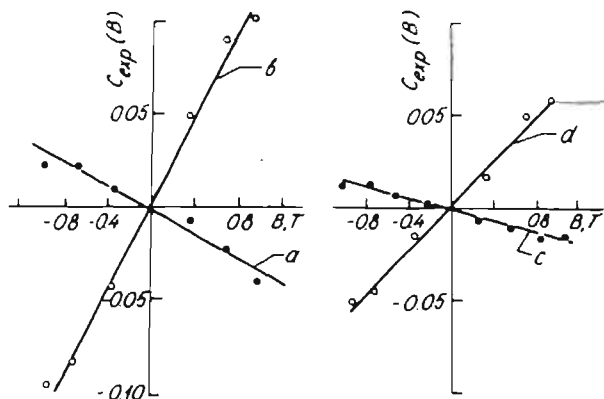


FIG. 5. Magnetic field dependence for the degree of circularity C measured using the geometry shown in Fig. 4. The quantum numbers involved in a transition $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$ are as follows: (a) $(2,46) \rightarrow (14,45)$; (b) $(6,85) \rightarrow (22,86)$; (c) $(8,86) \rightarrow (25,87)$; (d) $(4,18) \rightarrow (16,17)$.

($\varphi_C = \pi/2$). Examples of $C_{\text{exp}}(B)$ dependences obtained are presented in Fig. 5. Satisfactory accuracy within the given ω/Γ range can be achieved by approximating the results obtained by straight lines

$$\left. \frac{dC}{d\chi} \right|_{\chi=0} = \begin{cases} \pm \frac{6}{8(J' + 1)/J' - (1/5)(2J' - 1)/(2J' + 3)}, & (P \uparrow, P \downarrow) \\ \pm \frac{6}{8J'/(J' - 1) - (1/5)(2J' + 3)/(2J' - 1)}, & (R \uparrow, R \downarrow) \end{cases} \quad (12)$$

This yields $(dC/d\chi)_{\chi=0}$ values of 0.7236 ($J' = 17$), and 0.7513 ($J' = 45$), as opposed to the value of $10/13 = 0.7692$ ($J' \rightarrow \infty$). The relaxation constant Γ was found through the time of spontaneous decay. This lies within the range of $\tau_{\text{sp}} = 12.45\text{--}12.50$ ns¹⁶ for the v', J' levels of Na_2 ($A^1\Sigma_u^-$) included in the present discussion. The contribution of collisions at the working concentrations of vapors is expected to be insignificant. It was accounted for, assuming, as a fair estimate, a quenching cross section of 5×10^{-14} cm², as given in Ref. 30 for Na_2 ($B^1\Pi_u$)– Na collisions, leading to an increase in Γ by 4% with respect to τ_{sp}^{-1} .

The g -factor values obtained from the above procedure, as averaged over a number of experimental trials, are presented in Table I. The relative error of the values obtained was estimated to be 15%.

III. CAUSES FOR THE APPEARANCE OF A NONZERO ROTATIONAL MAGNETIC MOMENT IN THE $A^1\Sigma_u^+$ STATE OF Na_2

The Landé factor (g) of a diatomic molecule is well known to consist of a nuclear contribution (g_n) caused by the rotation of the nuclear core of the molecule, and of the electronic contribution (g_{el}^*) created by the electronic shell of the rotating molecule.³¹ In the case of a diamagnetic electronic state, as we have it in the $A^1\Sigma_u^+$ state ($\Omega = 0$) of Na_2 , the electronic contribution is exclusively due to interaction

$$C_{\text{exp}}(B) = a \left(\frac{dC}{d\chi} \right)_{\chi=0} g_{v',J'}^{\text{exp}} \mu_B B / \hbar \Gamma + \delta. \quad (11)$$

For better fit the term δ is introduced to compensate for the residual errors of calibrating the channels. The data in Fig. 5 are normalized allowing for condition $\delta = 0$ for better clarity. The correcting coefficient a , which is close to unity, accounts for the depolarizing effect of the optical channel. Its value was found from results of testing the setup. For $R \uparrow, P \downarrow$ or $P \uparrow, R \downarrow$ transitions, which took place in the cases represented in Fig. 5, the value $(dC/d\chi)_{\chi=0} = \pm 10/13$ was assumed, as obtained for $J \rightarrow \infty$. This may be done, since it is well known²⁴ that for this type of transition the values of the degree of circularity do not depend on J . In the case when circularity was measured for the second component of the doublet, which would correspond to $P \uparrow, P \downarrow$ or $R \uparrow, R \downarrow$ transitions, use of expression (10) leads to a certain error, which becomes particularly significant for $J'_c \equiv J' = 17$. Therefore, one must use, in such cases, values of the derivative $dC/d\chi$ for arbitrary J values, as obtained by employing expressions (1)–(3) and (6)–(9). At $\varphi_C = \pm \pi/2$ they are of the form

of the given state with other electronic states which themselves possess a nonzero magnetic moment.

Obviously, the degree of the effect of different electronic states on the magnetic properties of the $A^1\Sigma_u^+$ state is determined by the ratio between the interaction matrix element value and the distance between the interacting states. Considering this circumstance, as well as the necessity of paramagnetism of the perturbing state, as well as the $u \leftrightarrow u$ selection rules, it becomes possible to select the basic electronic states, interaction with which leads to the appearance of a nonzero magnetic moment in the $A^1\Sigma_u^+$ state. The relative positions of potential curves employed in the present work are presented in Fig. 6.

A. Calculation of the nuclear contribution (g_n)

For a homonuclear diatomic molecule the value of the nuclear contribution is given by the expression^{32–34}

$$g_n = \frac{\mu_n}{\mu_B} \frac{Z_{\text{eff}}^*}{M_n}, \quad (13)$$

where M_n is the mass of the atom forming the molecule. Here μ_B and μ_n are the Bohr and nuclear magnetons, and Z_{eff}^* is the effective nuclear charge produced by the atomic core screened by the internal "nonvalence" atomic shell. The value of Z_{eff}^* is obviously not known *a priori*. Its calculation requires knowledge of the electronic wave functions of

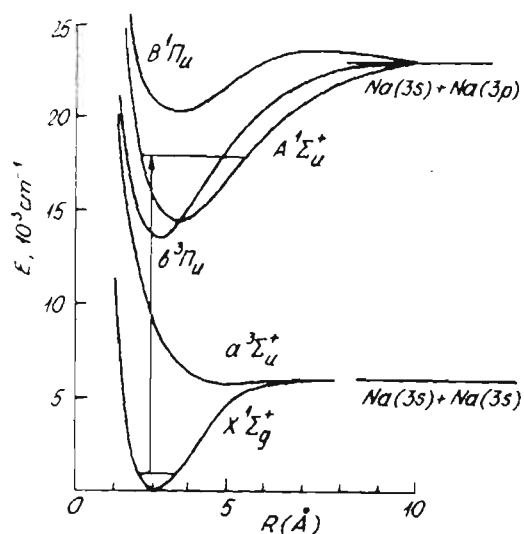


FIG. 6. Potential curves for the electronic states of Na₂ molecule considered in this work.

the molecule. Nevertheless, using a number of simplified model notions on the electronic structure of the given molecule, the value of Z_{eff}^* may be tentatively estimated. Thus, assuming that the electronic structure of alkali metal dimers is hydrogenlike, i.e., assuming that in the formation of the dimer only one external valence electron takes part from each atom, and assuming further that the structure of the internal shells of the atoms does not undergo any change in the transition from isolated atoms to a molecule, one may conclude that the value of Z_{eff}^* for them must be close to unity. In that case the value of the nuclear contribution for the Na₂ molecule must equal 2.4×10^{-5} (in Bohr magnetons).

The viability of the given model of accounting for the nuclear contribution is supported by the fair coincidence between calculated and measured rotational magnetic moment values for the electronic ground states of alkali metal dimers.³⁴ It ought to be stressed that the nuclear contribution is always positive and does not depend on vibrational and rotational quantum numbers. It appears also to change little from one electronic state to another.

B. Effect of $^1\Sigma-^3\Pi$ interaction on the Landé factors of the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states

Let us first consider in a general way the effect of $^1\Sigma-^3\Pi$ perturbation on the Landé factors of interacting states of a diatomic molecule. After that we shall analyze in detail the peculiarities of its manifestation in the case of concrete rovibronic levels of $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of the Na₂ molecule.

We shall represent the total wave function Ψ_i of the states under consideration in the form of a linear combination of nonperturbed wave functions corresponding to a "pure" Hund's case a

$$\Psi_i = S_{\Sigma} |^1\Sigma\rangle + S_{\Pi_0} |^3\Pi_0\rangle + S_{\Pi_1} |^3\Pi_1\rangle + S_{\Pi_2} |^3\Pi_2\rangle, \quad (14)$$

and the nonzero interaction matrix elements between $^1\Sigma$ and

$^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ components of the $^3\Pi$ state, after Kovács³⁵ in the form

$$H_{\Sigma\Pi_0} \equiv \xi \approx \xi_{\text{el}} \langle v_{\Sigma} | v_{\Pi_0} \rangle, \quad (15a)$$

$$H_{\Sigma\Pi_1} = \gamma_{\text{el}} \langle v_{\Sigma} | v_{\Pi_1} \rangle [J(J+1)]^{1/2}, \quad (15b)$$

where v_{Σ} , v_{Π} are vibrational quantum numbers and J denotes the rotational quantum number that must be equal for both interacting states. The strongest $^1\Sigma-^3\Pi$ interaction is due to the spin-orbit interaction operator $\sum_k a_k l_k s_k$, where the summation is over all valence electrons. This interaction connects the $^1\Sigma$ and the $^3\Pi_0$ components and does not depend on J in explicit form, but does depend on the overlap integral between the vibrational wave functions $|v_{\Sigma}\rangle$ and $|v_{\Pi_0}\rangle$ of the interacting states. The nonzero matrix element of interaction between the $^1\Sigma$ and $^3\Pi_1$ component appears by virtue of the operator terms $-[1/(2\mu R^3)] \times (J^- L^+ + J^+ L^-)$, where μ is the reduced mass, and R the internuclear distance (in atomic units). It is assumed here that the pure Hund's case a is disturbed, and the quantum number S of the spin vector \mathbf{S} is no longer a good one.³⁶ The value of the matrix element $H_{\Sigma\Pi_1}$ for the molecules following pure Hund's case a must obviously be smaller than $H_{\Sigma\Pi_0}$. This appears to hold for such light molecules as Li₂ and Na₂.

An expression for the g factors of the states under discussion can be obtained from averaging the Zeeman operator $\hat{H}_Z = \mu_B \hat{B} (\hat{L} + 2\hat{S})$,³⁷ where \hat{B} is the magnetic field operator, over the total wave functions Ψ_i , cf. Eq. (14). Then, using the expressions for the matrix elements of operator \hat{H}_Z acting on the basic wave functions, and corresponding to Hund's case a we find, in first-order perturbation theory³²

$$g_{\omega}^i = -[J(J+1)]^{-1} \{ (S_{\Pi_1}^2 + 4S_{\Pi_0}^2) + 2\sqrt{2}S_{\Pi_1} [S_{\Pi_0}\sqrt{J(J+1)} + S_{\Pi_2}\sqrt{J(J+1)-2}] + 2S_{\Sigma}S_{\Pi_1}\sqrt{J(J+1)}\eta_{\text{el}}\langle v_{\Sigma} | v_{\Pi_1} \rangle \}, \quad (16a)$$

where

$$\eta_{\text{el}} = \langle ^3\Pi_1 | l^+ + 2s^+ | ^1\Sigma \rangle. \quad (16b)$$

Expression (16) is valid for describing Landé factors for the $^1\Sigma$ state, as well as for each component of the $^3\Pi_i$ state. Thus in absence of $^1\Sigma-^3\Pi$ interaction ($S_{\Sigma} = 0$), formula (16) gets transformed into the well known expression for the g factor of the nonperturbed $^3\Pi$ state.³² The characteristic dependence of Landé factors of each component of the nonperturbed $b^3\Pi_u$ state of Na₂ on the rotational quantum number J is represented in Fig. 7. It ought to be noted that the values of the g_{ω}^i factors are practically independent of the vibrational quantum number v .

The value of the electronic matrix element η_{el} , similar to γ_{el} from Eq. (15b), must theoretically tend towards zero in the case of closeness of the electronic states under consideration to pure Hund's case a or b. One may, accordingly, easily neglect the last terms in Eq. (16a) for such light molecules as Li₂ and Na₂. With this in mind, we obtain a simple expression for the Landé factor of the perturbed $^1\Sigma$ state

$$g_{\omega}^i \approx -2\sqrt{2}S_{\Pi_1} (S_{\Pi_0} + S_{\Pi_2})/J. \quad (17)$$

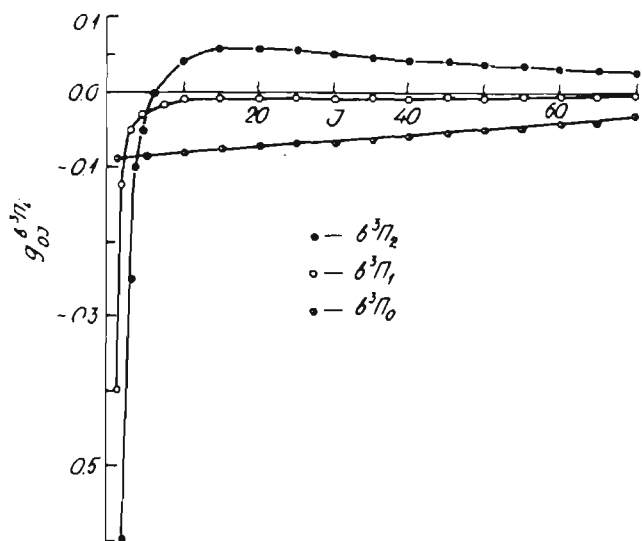


FIG. 7. The Lande factors' variation with the rotational quantum number J for the ${}^3\Pi$, components of nonperturbed Na_2 ($b^3\Pi_u$) triplet state with $v=0$.

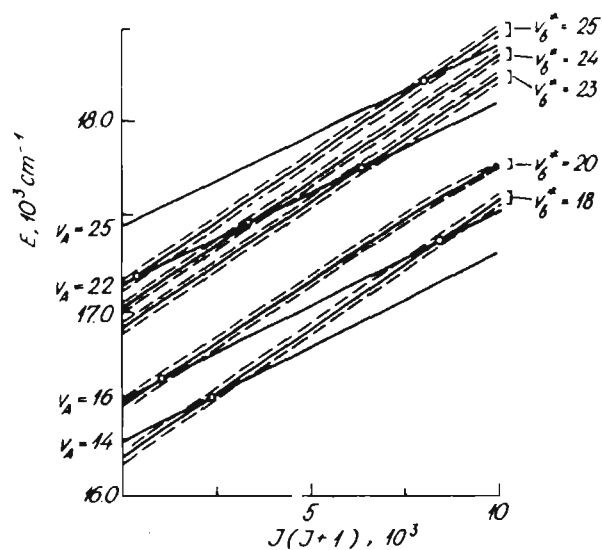


FIG. 8. Intersection of rovibronic levels $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^-, v_A, J)$ and $\text{Na}_2(b^3\Pi_u, v_b, J)$ for vibration states involved in this work. The values of triplet splitting for $b^3\Pi_u$ state (dashed lines) are strongly exaggerated.

We wish to draw attention to the following peculiarity of ${}^1\Sigma-{}^3\Pi$ interaction effect on the magnetic properties of the ${}^1\Sigma$ state. As mentioned above, for pure Hund's case a, non-zero matrix elements exist only between the ${}^1\Sigma$ state and the ${}^3\Pi_0$ component, which is itself diamagnetic, like the ${}^1\Sigma$ state ($\Omega=0$). It follows that this component cannot contribute towards the magnetic moments of the ${}^1\Sigma$ state. The magnetism of the latter is, in this case, determined by indirect interaction with the paramagnetic ${}^3\Pi_1$ and ${}^3\Pi_2$ components through ${}^3\Pi_0$. This effect is analogous to well known phenomenon of accidental predissociation.³⁸ It is interesting to note that the degree of interaction of the ${}^3\Pi_1$ and ${}^3\Pi_2$ components with the ${}^1\Sigma$ state increases with increasing rotational quantum number J , cf. Eq. (16a). On the other hand, the rotational magnetic moment of a molecule is well known to decrease with increasing rotation.^{10,32,38} The resulting magnetic moment is thus determined by the competition between these two processes.

We now consider specific results for the Na_2 molecule. As may be seen from Fig. 6, the potential curves of the $A^1\Sigma_u^-$ and $b^3\Pi_u$ states of Na_2 intersect and are strongly displaced with respect to each other. It follows that interaction between them is of distinctly local nature. Accordingly, the Lande factors of these states ought to depend strongly not only on rotational quantum numbers (J), but also on vibrational ones (v) in these regions. All vibrational levels of the $A^1\Sigma_u^-$ state are known to be perturbed by at least one, more frequently by two, and sometimes, within the observed J range, even by three levels of the $b^3\Pi_u$ state.^{4,7,8} In each of these regions there are three resonances corresponding to maximum interaction with components ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$, and ${}^3\Pi_0$, respectively, as shown in Fig. 8. In order to study the peculiarities of the behavior of the g factors of perturbed $A^1\Sigma_u^-$ and all components of $b^3\Pi_u$ states ($i=0,1,2$), as well as for analysis of their dependence on the absolute value of J and on the sign of the overlap integral $\langle v_A | v_b \rangle$, cf. Eq. (15a), a

number of vibrational levels of the $A^1\Sigma_u^-$ state were selected, having various ranges of J values, cf. Fig. 9. The g -factor values for these levels were calculated according to formula (16a), assuming $\eta_{ei}=0$, cf. Eq. (16b). To this purpose, at first the full wave functions were found through numerical diagonalization of the 4×4 Hamilton matrix, cf. Eq. (14). The matrix elements were given in the form proposed in Ref. 7. The vibrational wave functions of the interacting states used in the calculations of $\langle v_A | v_b \rangle$, cf. Eq. (15a) were found from a numerical solution of the radial Schrödinger equation with RKR potentials for the $A^1\Sigma_u^-$ and $b^3\Pi_u$ states over deperturbed molecular states, according to Ref. 3 and 7, respectively. The electronic matrix element ξ_{ei} was assumed to be independent of the internuclear distance.

It was found that in the vicinity of the points of intersection, i.e., in the vicinity of resonances, as shown in Fig. 8, the values and signs of mixing coefficients, i.e., of the Lande factors as well, are strongly dependent on the accuracy of the employed matrix elements of the Hamiltonian matrix, and are determined by the accuracy of the vibrational and rotational molecular constants for the $A^1\Sigma_u^-$ and $b^3\Pi_u$ states. However, the reliability of the deperturbed molecular constants for both states, as given in the literature, is regrettably small, the constants of centrifugal distortion D_v , H_v , etc., being particularly poorly known (in percent). This, in its turn, dramatically affects the accuracy of the calculated g factors at large J values. We therefore used effective sets of molecular constants and matrix elements in the Hamiltonian matrix for more accurate calculation of full wave functions of these levels. These sets are valid only within a limited range of values of v_A , v_b , and J .^{4,7,8} The results of calculations of the rovibronic levels of the $A^1\Sigma_u^-$ state, for which the Lande factors have been measured in the present work (cf. Sec. II) are given in Table I in form of mixing coeffi-

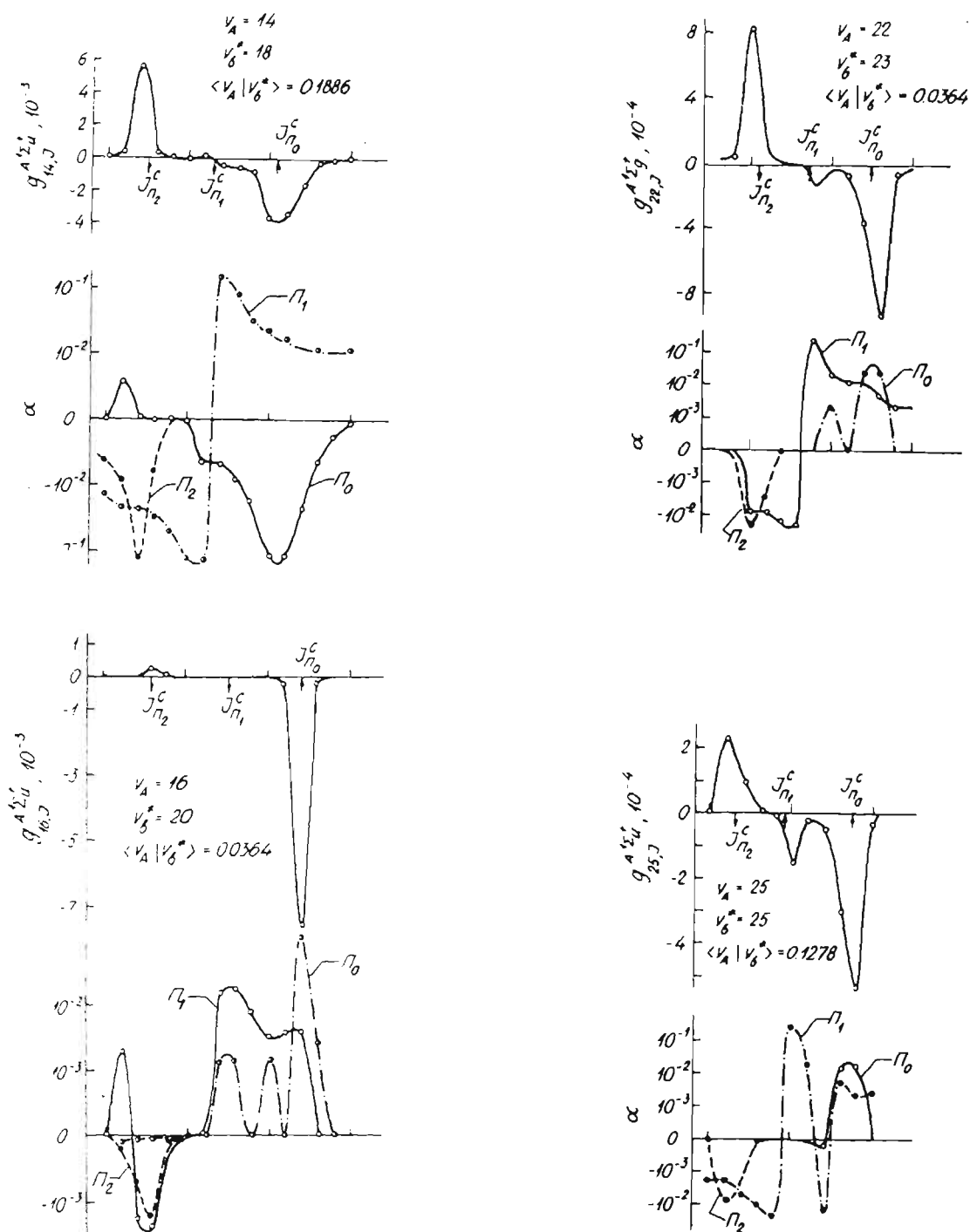


FIG. 9. J dependence of $g_{v_A, v_B^*}^{A^1\Sigma_u^+}$ factors for $A^1\Sigma_u^+$ state, as well as of coefficients $\alpha = (g - g^*)/g$ for the components of $b^3\Pi_u$ state. Mutual $b^3\Pi_u - A^1\Sigma_u^+$ perturbation is considered according to Eq. (4). Ranges of J are 45–60 for $v_A = 14$, 25–40 for $v_A = 16$, 80–90 for $v_A = 22$, and 85–95 for $v_A = 25$.

coefficients and g factors. It may be seen from the presented data that level $v_A = 16$, $J = 17$ may be considered as nonperturbed with respect to other levels, i.e., its magnetism is not determined by $A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_u$ interaction.

On the whole, the following conclusions can be drawn from the results of our calculations of Landé factor dependences and of mixing factors, as dependent on quantum number J values, and presented in Fig. 9:

(i) As expected, the g factors $g_{v_A, v_B^*}^{A^1\Sigma_u^+}$ of the $A^1\Sigma_u^+$ state change relatively considerably more than the g factors of the $b^3\Pi_u$ state. Maximum changes of the values of $g_{v_A, v_B^*}^{A^1\Sigma_u^+}$ are observed in the vicinity of intersection with the $^3\Pi_2$ component (positive sign of the g factor), and with the $^3\Pi_0$ component (negative sign of the g factor). Absence of or very insignificant resonance in the vicinity of intersection with the $^3\Pi_1$

component may be due to opposite signs of mixing coefficients for S_{Π_0} and S_{Π_2} , cf. Eq. (17).

(ii) The absolute value of $g_{vJ}^{A^1\Sigma_u^+}$ near the resonances for the given vibrational level v decreases monotonically with increasing rotational quantum number J , assuming values from 10^{-1} – 10^{-2} for low J values, down to 10^{-3} – 10^{-4} for high ones. This is due to the fact that follows from Eq. (17): the mixing coefficient values in resonance vicinity depend only weakly on absolute J value and are mainly determined by the distance between deperturbed rovibronic levels of $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states near the resonances.

(iii) The nature of the J dependence of g factors of perturbed $b^3\Pi_u$ states in the vicinity of resonances is affected by circumstances: first, the distance between nonperturbed rovibronic levels of the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states, and second, the steepness of the J dependence of nonperturbed components of the $b^3\Pi_u$ state, cf. Fig. 7. [For sake of convenience relative additions to the nonperturbed g factors in form of $\alpha = (g^* - g)/g$ are presented in Fig. 9.] It is for both these reasons, as may be seen from Fig. 9, that the relative addition to the g factor of $b^3\Pi_u$ state is most drastically dependent on J .

C. Effect of ${}^1\Sigma^-1\Pi$ interaction of the $A^1\Sigma_u^+$ and $B^1\Pi_u$ state Landè factors. Connection between Landè factors and Λ -doubling constants

The singlet ${}^1\Pi$ and ${}^1\Sigma$ states of diatomic molecules of similar parity ($u \leftrightarrow u$ and $g \leftrightarrow g$) interact owing to nonzero matrix elements of operator $[-1/(2\mu R^2)] \times (J^+L^- + J^-L^+)$. In energy characteristics this leads to Λ doubling of the ${}^1\Pi$ state, which manifests itself experimentally in the splitting of the ${}^1\Pi$ state levels with different parity ($+\leftrightarrow+$ or $-\leftrightarrow-$). The Λ -doubling constant (q) is determined by the dependence³⁸

$$q_{vJ} = 2 \sum_{v^*} \langle v_J^* | L^-(R)/R^2 | v_J \rangle^2 / \Delta T_{v^*vJ}, \quad (18a)$$

where

$$L^-(R) = \langle {}^1\Pi | L^- | {}^1\Sigma \rangle, \quad (18b)$$

$$\Delta T_{v^*vJ} = E_{v^*J} - E_{vJ}. \quad (18c)$$

In the case of the ${}^1\Sigma$ state this interaction leads to a change in the value of the experimentally found rotational constant $B_v^{\text{eff}} = B_v^{\text{true}} + q_v$. An experimental determination of the divergence of the effective rotational constant B_v^{eff} from the value B_v^{true} is difficult in the case of regular perturbations, by virtue of the smallness of q_v and its smooth dependence on the vibrational quantum number. Here B_v^{true} must be considered as the so-called "deperturbed" value of the rotational constant.³⁸

The given interaction is also known to lead to a change in the Landè factors of the states under discussion³²

$$g_{vJ} = -2 \sum_{v^*} \langle v_J^* | L^-(R)/R^2 | v_J \rangle \times \langle v_J^* | L^-(R) | v_J \rangle / \Delta T_{v^*vJ}. \quad (19)$$

As may be seen, using expressions (18a) and (19) for calcu-

lating g and q factors it is necessary to perform the summing (integrating) over all vibrational states of both the discrete and the continuous spectrum. The difficulty here is due to the necessity of executing a numerical solution of the radial Schrödinger equation for a large (in the general case, an infinite) number of levels of the discrete spectrum (v_J^*) and the continuous spectrum (ϵ_J), in order to satisfy the well-known sum rule

$$\sum_{v^*} \langle v_J | v_J^* \rangle^2 + \int_{\epsilon_J} \langle v_J | \epsilon_J \rangle^2 d\epsilon_J = 1. \quad (20)$$

This problem becomes particularly acute in the case where the potential curves of the interacting electronic states are strongly displaced with respect to each other. Then condition (20) is approximately satisfied only in case of a very large number of terms in the summation and integration process in Eqs. (18a) and (19). We have used simple expressions for estimating effects of distant electronic states on q and the g factor without performing the summation and the integration over the nonbounded rovibronic levels of the perturbing state (cf. the Appendix). These expressions prove to be extremely time and labor saving in calculations.

Since there is one cause leading both to Λ doubling of rotational levels as well as to change in Landè factors, there must obviously exist a connection between the constants characterizing both effects. If such a connection is found, it becomes possible to estimate the effect of remote electronic states by means of experimentally accessible magnitudes. Hence, in order to assess such an effect in the case of interacting $A^1\Sigma_u^+$ and $B^1\Pi_u$ states of Na₂, let us start by finding in a general form the connection between q and the g factors of the interacting singlet states.

If we assume that for ${}^1\Pi$ and ${}^1\Sigma$ states $L^+(R) \approx |L^+| = \text{const}$ and $\Delta T_{v^*vJ} \approx \Delta T_e = \text{const}$, Eqs. (18a) and (19) can be written in following form:

$$q_v^{\Pi} \approx 2|L^+|^2 (B_{v^*}^{\Pi})^2 / \Delta T_e, \quad (21a)$$

$$g_v^{\Sigma} \approx -2|L^+|^2 B_v^{\Sigma} / \Delta T_e. \quad (21b)$$

Then, using Eqs. (21), we can easily find the connection between Λ -doubling constant of the ${}^1\Pi$ state and Landè factor of the ${}^1\Sigma$ state

$$q_v^{\Sigma} \approx -q_v^{\Pi} B_v^{\Sigma} / (B_{v^*}^{\Pi})^2. \quad (22)$$

The interaction between the $A^1\Sigma_u^+$ and $B^1\Pi_u$ states of Na₂ is known to have been experimentally established in the course of studying the Λ doubling of the rotational levels of the $B^1\Pi_u$ state.³⁹ In order to estimate the effect of this interaction on the Landè factors of the $A^1\Sigma_u^+$ state, we employed expressions (18a) and (19), as well as approximate relations (A9) and (A10). Before we did this, however, we checked the feasibility of Eqs. (A6) and (A7) for the states where relation (20) is valid, i.e., $0 < v < 10$ and $0 < v^* < 10$. In order to simplify the calculations we assumed that $|L^+| = 1$. Calculation results for q and g factors obtained with the aid of formula (18a), Eqs. (19), (A9), and (A10) were compared for above-mentioned v values, as well as for those used in the experiment. In all cases the relative difference of the results given by Eqs. (18a), (19), (A9), and (A10) does not exceed

$\times 10^{-4}$, which lies far below experimental error range.

In order to construct the potential curve for the $B^1\Pi_u$ state we used data according to Refs. 39–41. Subsequently, formula (A9) was employed under the assumption $L^+(R) = \text{const}$ for calculating the values of factors $g_{v,J}$ for the levels of the $B^1\Pi_u$ state, viz. for $0 \leq v^* < 30$ and $0 \leq J < 100$. Comparison between experimental values of Λ -doubling constants, $q_{v,J}^{\text{exp}}$, as presented in Ref. 39, and theoretical $q_{v,J}^{\text{th}}$, shows that the magnitude $|L^+|$ can be considered as constant for all levels under study with 5% accuracy: $|L^+| = 1.42 \pm 0.05$. This demonstrates, on the one hand, the validity of the assumption $L^+(R) = \text{const}$ for the states under consideration, and confirms, on the other hand, with respect to these states, the hypothesis of pure Van Vleck precession:⁴² $\langle^1\Pi|L^+|^1\Sigma\rangle = \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{2}$. After that, using $|L^+|$, as obtained by means of formulas (A9) and (A10) the values of the g factors for the $B^1\Pi_u$ state were calculated, as well as the g factor of the $A^1\Sigma_u^+$ state. The dependences of the values obtained for the vibrational (v) and rotational (J) quantum numbers are presented in Fig.

Thus the interaction between the $A^1\Sigma_u^-$ and $B^1\Pi_u$ states leads to the production of a negative magnetic moment of the order of 7.5×10^{-5} in the $A^1\Sigma_u^-$ state, which only slightly depends on v and J .

Effect of indirect $A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_u - a^3\Sigma_u^+$ interaction on the Landé factors of the $A^1\Sigma_u^+$ state

As may be seen from Fig. 6, the next nearest to $A^1\Sigma_u^-$ paramagnetic state after $b^3\Pi_u$ and $B^1\Pi_u$ is the weakly bonded $a^3\Sigma_u^-$ state.^{43,44} Interaction with the latter can also contribute towards the rotational magnetic moment of the $A^1\Sigma_u^-$ state. The peculiarity of this interaction consists in the circumstance that it is of indirect nature, since any non-zero matrix elements between the $^1\Sigma_u^-$ and the $^3\Sigma_u^-$ state do not exist, subject to pure Hund's case a.³⁵ This interaction here takes place through the $b^3\Pi_0$ component of the $b^3\Pi_u$ state. Another important feature of this $A-b-a$ interactions is due to the repulsive nature of the potential curve of the $a^3\Sigma_u^-$ state in the relevant region of internuclear distances (Fig. 6). It may be of interest to note that in the case of the Li₂ molecule the potential curves of the $a^3\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states intersect,⁴⁵ and the interaction produces an effect of indirect predissociation.⁴⁶ Such an effect may take place also in the case of Na₂, but only for very high vibrational quantum numbers of the $A^1\Sigma_u^-$ state.⁴³ In the case of the rovibronic levels of the $A^1\Sigma_u^-$ state under consideration interaction between the $b^3\Pi_0^-$ and $a^3\Sigma_1^-$ levels is small and is of regular nature owing to the remoteness of the $a^3\Sigma_u^-$ state [$\Delta T_v = T_v(b^3\Pi_u) - T_v(a^3\Sigma_u^-) \approx 7000 \text{ cm}^{-1}$]. Nevertheless, by virtue of locality of $A^1\Sigma_u^- - b^3\Pi_0$ interaction, the total effect of $a^3\Sigma_u^-$ on the magnetism of the $A^1\Sigma_u^-$ state is also of local nature. Using the expression for the matrix elements of $^1\Pi_0^- - ^3\Sigma_1^-$ interaction,³⁵ viz.,

$$H_{11,\Sigma} = \langle v_b | \beta(R) / R^2 | v_b^* \rangle \sqrt{J(J-1)}, \quad (23a)$$

where

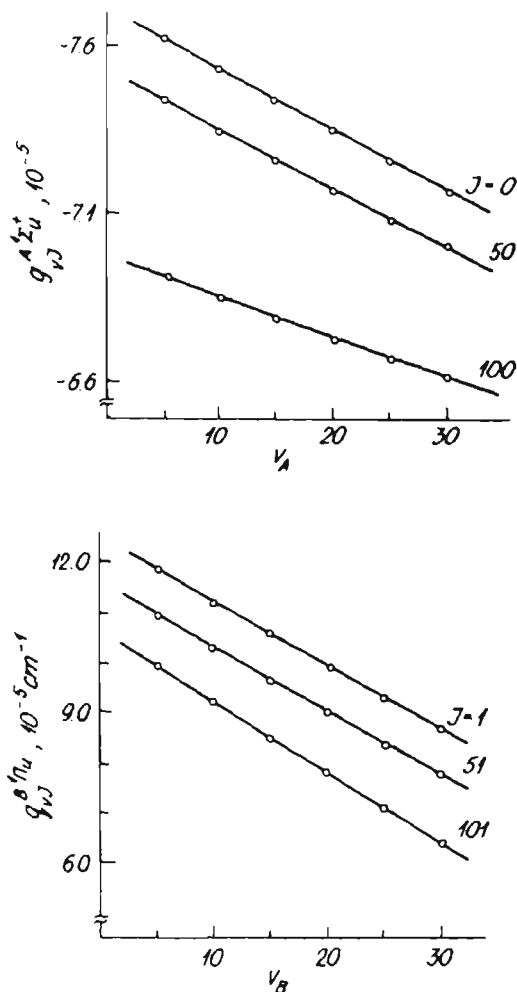


FIG. 10. v dependence of $g_{v,J}$ for $A^1\Sigma_u^-$ and $g_{v,J}$ factors for $B^1\Pi_u$ states of Na₂, as calculated according to Eqs. (A9) and (A10) for various J .

$$\beta(R) = \langle^3\Sigma_1^- | L^+ | ^3\Pi_0\rangle, \quad (23b)$$

we obtain in first-order perturbation theory an expression for the contribution of the $a^3\Sigma_u^+$ state to the g factor of the $A^1\Sigma_u^-$ state

$$g_{v,J}^{A^1\Sigma} = 2S_{\Pi_0} \sum_{v_b^*}^{\infty} [\langle v_b | \beta(R) / R^2 | v_b^* \rangle \times \langle v_b^* | \beta(R) | v_b \rangle] / (E_{v_b^*} - E_{v_b}). \quad (24)$$

It ought to be stressed that, owing to the almost repulsive nature of the $a^3\Sigma_u^-$ state, it is necessary to perform the integration over the non-bonded states of the continuous spectrum [cf. Eq. (A1)].

Expression (24) can be easily simplified on assuming that Eq. (A2) is valid in the case of the states under discussion. Then we can use the approximate dependence (A10), thus obtaining

$$g_{v,J}^{A^1\Sigma} \approx 2S_{\Pi_0} \langle v_b | \beta^2(R) / [R^2 \Delta U(R)] | v_b \rangle, \quad (25a)$$

where (cf. Fig. 11)

$$\Delta U(R) = U_v(R) - U_b(R). \quad (25b)$$

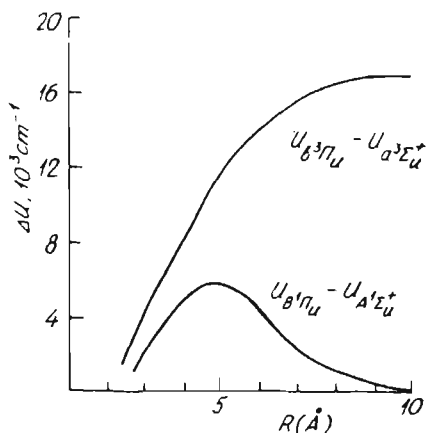


FIG. 11. The difference potential $\Delta U(R)$ between $B^1\Pi_u$ - $A^1\Sigma_u^-$ and $b^3\Pi_u$ - $a^3\Sigma_u^-$ states of Na₂.

Assuming further that the $b^3\Pi_u$ and $a^3\Sigma_u^-$ states, as well as the $A^1\Sigma_u^-$ and the $B^1\Pi_u$ states follow the Van Vleck "pure precession" hypothesis,⁴² the magnitude $\beta(R)$ can be estimated as $\beta(R) \approx \text{const} = 2$. We then obtain a rough assessment of the contribution of the $a^3\Sigma_u^-$ state

$$g_{\omega J}^{A^1\Sigma_u^-} \approx 4S_{\Pi_0} B_c^{b^3\Pi_u} / \Delta T_e. \quad (26)$$

The contribution of the $a^3\Sigma_u^-$ state into the g factor of the $A^1\Sigma_u^-$ state as evaluated according to Eq. (26) does not exceed 0.01–0.1 of the contribution from the $b^3\Pi_u$ state. From our point of view it is small enough to neglect this effect for the vibrational levels under consideration. However, the influence of the $a^3\Sigma_u^-$ state may increase dramatically in the vicinity of intersection of the curves of the $b^3\Pi_u$ and $a^3\Sigma_u^-$ states when $[\Delta U(R)]^{-1} \rightarrow \infty$. In this situation expression (24) clearly ceases to apply, and the $b^3\Pi_u$ - $a^3\Sigma_u^-$ perturbation changes from regular to local, such as in the case of $A^1\Sigma^-$ - $b^3\Pi_u$ mixing.

IV. DISCUSSION

The resulting g -factor values, as obtained for Na₂ ($A^1\Sigma_u^-$) from measurements ($g_{\omega J}^{exp}$) and from calculations ($g_{\omega J}^{th}$) presented in Table I are, in principle, not in contradiction to each other. The best coincidence, for $v' = 16$, $J' = 17$, might be due to the circumstance that, in this case, the contribution from $A^1\Sigma_u^-$ - $b^3\Pi_u$ interaction is negligibly small. On the other hand, inaccuracy in the calculation of this interaction can affect most strongly the relative error in $g_{\omega J}^{th}$ (tot) in a situation when the g -factor value (or, rather, its electronic part $g_{\omega J}^{e}$) is the difference of two partial contributions of interactions with the states $b^3\Pi_u$ and $B^1\Pi_u$, these contributions being comparable in value, but opposite in sign. This may be the cause of the deviation from the experimental results for levels with $v' = 14$, and $v' = 25$.

We performed an analysis, in order to elucidate the accuracy of calculations of the contribution of the $b^3\Pi_u$ - $A^1\Sigma_u^-$ interaction to the Landè factor value of the $A^1\Sigma_u^-$ state. We found this contribution to be highly sensi-

tive to the accuracy of the unperturbed molecular constants used. This was most striking at high J values. Thus, for example, a change in the constant of centrifugal distortion D_{v^*} , for $v^* = 25$ of the $b^3\Pi_u$ level by 20% (which lies far below the experimental error in its determination) causes a change in Landè factor values of the $v' = 25$ level of the $A^1\Sigma_u^-$ state in the resonance region ($85 < J < 95$) by several orders of magnitude. It may be expected that systematic high precision measurements of g factors of the $A^1\Sigma_u^-$ state for each J value within the probable resonance range might permit, by solving the reverse problem, readjust the position of the rotational number of the points of intersection (cf. Figs. 8 and 9), and thus obtain more accurate values of the molecular constants.

Owing to the circumstance that the discussed electronic states of Na₂ are, in our opinion, subject to pure Hund's case a, the interference term in Eq. (16a), which corresponds to direct interaction, turns out to be negligibly small. It is known, however, that with increasing nuclear charge in the molecular series K₂, Rb₂, and Cs₂ (Ref. 47), an increase in relativistic effects takes place. In particular, the value of spin-orbit interaction becomes larger,¹³ and it is not excluded that the interference term in Eq. (16a) may play some role in the formation of the Landè factors of the state, particularly for the levels with high J values.

Moreover, with increase in spin splitting of the triplet one may apparently neglect the effect of $A^1\Sigma_u^-$ interaction with the components of $b^3\Pi_0$ and $b^3\Pi_2$ on the g factors of the $A^1\Sigma_u^-$ state. It will be the direct interaction between $A^1\Sigma_u^-$ and the $b^3\Pi_1^-$ component of $b^3\Pi_u$, which will play the main part in the formation of the nonzero magnetic moment of the A state. Expression (16a) will then assume the form

$$g_{\omega J}^{A^1\Sigma_u^-} = \frac{2S_{\Sigma} S_{\Pi_1} \eta_{e1} \langle v_{\Sigma} | v_{\Pi_1}^* \rangle}{\sqrt{J(J+1)}} + \frac{S_{\Pi_1}^2}{J(J+1)}, \quad (27a)$$

where

$$\eta_{e1} = \langle {}^1\Sigma^+ | J_{\sigma}^+ | {}^3\Pi_1^- \rangle. \quad (27b)$$

The present example of $A^1\Sigma_u^-$ - $B^1\Pi_u$ interaction permits one to draw an interesting conclusion on how it is possible to study experimentally the characteristics of a distant electronic state. As may be seen, the effect of distant electronic states on the position of rovibronic levels of the ${}^1\Sigma$ state are practically impossible to observe experimentally by virtue of the insignificance of q_v with respect to the deperturbed $B_{v'}^{true}$ values. At the same time this effect can be easily assessed experimentally from the change in Landè factor value, since this change is very considerable against the zero value g factor of the unperturbed $A^1\Sigma_u^-$ state. In opposition to this, it appears to be experimentally simpler to notice and measure the Λ -doubling effect in the ${}^1\Pi$ state, since the change in Landè factor value can be experimentally noticed only at very large J values, when the intrinsic magnetism of the ${}^1\Pi$ state $g_J = -1/[J(J+1)]$ is negligible. The connection between q and the g factors, as employed in the present work, makes it possible to establish an unequivocal connection between the results of physical experiments which are alien to each other. This circumstance acts in addition to the

ously established⁴⁸ connection between g factors and constants of hyperfine (spin-orbital) interaction. Thus results of magnetism studies may in certain cases be used for determination of structural parameters of molecules more accurately than possible by direct measurements. Study of the effect of the above-mentioned interactions on magnetic properties appears to be of interest also from the point of view of studies of the peculiarities of their manifestation in states belonging to various cases of Hund coupling in the $\text{Li}_2 - \text{Cs}_2$ sequence. Thus, for example, in the case of the molecule the peculiarity of the effect of the interactions under discussion is connected with the circumstance that for a light molecule the value of spin-orbital interaction is smaller by an order of magnitude than in the case of Na_2 , belonging to a Hund's case b.⁴⁷ Apparently, this leads both to a considerable weakening of $A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_u$ interaction effect on the magnetic properties of the $A^1\Sigma_u^+$ state and narrowing of the resonance signal's (in $g_{\text{eff}}^{1\Sigma_u^+}$) dependence on J . Recently the magnetism in Li_2 ($A^1\Sigma_u^+$) was studied in Ref. 49 using the Faraday rotation method. On the other hand, with diminishing reduced mass value of the molecule an increase in the contribution of nuclear rotation takes place, cf. Eq. (3), as well as of the electronic contribution on the part of the distant $B^1\Pi_u$ state, cf. Eq. (3). Another peculiarity in the behavior of Li_2 is connected with the fact that, owing to the equal intersection of the potential curves of $b^3\Pi_u$ and $A^1\Sigma_u^+$, there is a noticeable increase in the effect of the $A^1\Sigma_u^+$ state (in comparison with Na_2), this effect necessarily being of pronounced local nature. As a further consequence of this intersection there must be a diminution in the lifetime of the perturbed levels of the $A^1\Sigma_u^+$ state, caused by accidental predissociation.⁴⁹

CONCLUSION

The approach used in the present work for studying perturbations, based on Landé factor measurements of perturbed diamagnetic ($\Omega = 0$) states, appears to us to be a highly competitive method permitting detailed investigation not only of local, but also of weak regular perturbations, the analysis of which may be inaccessible by traditional high-resolution spectroscopic methods.

$$\langle v_j | f(R) / \Delta U(R) | v_j^* \rangle \approx \frac{\langle v_j | f(R) | v_j^* \rangle - y_1 f'(R_c) X_2 + f(R_c) [X_2 (y_1^2 - y_2) - Y_2 y_2]}{E_{v_j} - E_{v_j^*}}, \quad (\text{A6})$$

where $X_2 = \langle v_j | (\Delta R)^2 | v_j^* \rangle$. Then multiplying both parts of eq. (A6) with $\langle v_j^* | \mu(R) | v_j \rangle$ and using the sum rule (20) it is possible to get the approximation (A2) and also to estimate its relative error ξ_F as

$$\xi_F \approx \sum \{ [(f_1 - y_1) y_1 - y_2] X_2 - Y_2 y_2 \}, \quad (\text{A7})$$

where $f_1 = f'(R_c)/f(R_c)$. It is clear that $\xi_F = 0$ in the R -centroid approximation. In real case the ξ_F value is the

APPENDIX

In the assessment of the effect of distant electronic states on the characteristics under discussion [cf., e.g., expressions (18a) and (19)] of the given rovibronic state it is necessary to calculate the following form^{38,50}

$$F = \sum_{\sigma^*} \frac{\langle v_j | f(R) | v_j^* \rangle \langle v_j^* | \mu(R) | v_j \rangle}{E_{v_j} - E_{v_j^*}} + \int \frac{\langle v_j | f(R) | \epsilon_j \rangle \langle \epsilon_j | \mu(R) | v_j \rangle d\epsilon_j}{E_{v_j} - \epsilon_j}, \quad (\text{A1})$$

where summation and integration is performed over all rovibronic states of the discrete and continuous spectrum, $f(R)$ and $\mu(R)$ being known continuous functions of the internuclear distance.

In the case then the perturbing electronic state is far off the perturbed one, we propose a simple form for estimating the expressions of (A1) type

$$F \approx \langle v_j | f(R) \mu(R) / \Delta U(R) | v_j \rangle, \quad (\text{A2})$$

where $\Delta U(R)$ is a potential difference of the states under consideration. Let us consider the conditions when the approximation (A2) is valid. For this purpose let us use the expansion of $\Delta U(R)$ into a Taylor series in the vicinity of the point R_c

$$\Delta U(R) = \Delta U(R_c) + \Delta U'(R_c) \Delta R + \Delta U''(R_c) (\Delta R)^2 / 2 + \dots, \quad (\text{A3})$$

where $\Delta R = R - R_c$, and $R_c = \langle v_j | R | v_j^* \rangle / \langle v_j | v_j^* \rangle$ is so-called R centroid.⁵¹ Then neglecting the higher powers in Eq. (A3) one can obtain

$$\frac{f(R)}{\Delta U(R)} \approx \frac{f(R)}{\Delta U(R_c)} [1 - y_1 \Delta R + (y_1^2 - y_2) (\Delta R)^2], \quad (\text{A4})$$

where $y_1 = \Delta U'(R_c) / \Delta U(R_c)$, $y_2 = \Delta U''(R_c) / [2\Delta U(R_c)]$. Taking into account that⁵²

$$E_{v_j} - E_{v_j^*} = \langle v_j | \Delta U(R) | v_j^* \rangle / \langle v_j | v_j^* \rangle \approx \Delta U(R_c) (1 + y_2 Y_2 + \dots), \quad (\text{A5})$$

where $Y_2 = \langle v_j | (\Delta R)^2 | v_j^* \rangle / \langle v_j | v_j^* \rangle$, and assuming that $f(R) \approx f(R_c) + f'(R_c) \Delta R$ is weakly dependent on R after integrating the both parts of Eq. (A4) we can obtain

smaller, the larger is the distance $\Delta U(R)$ between the interacting electronic states, and the closer to each other are the shapes of their potential curves, i.e., the smaller the difference between their vibrational and rotational constants. The $\Delta U = U_{111} - U_{112}$ and $\Delta U = U_{011} - U_{012}$ values, as dependent on internuclear distance R are represented in Fig. 11 for the electronic states discussed in this paper. Additionally, the ξ_F is smaller for the low vibrational levels and for the states with small values of the parameter $\gamma = B_c / \omega_e$.⁵³ It may be of interest to know that the obtained expression

(A2) is similar to the approximation for lifetime estimation^{5,4}

$$\tau_{\omega}^{-1} \approx \langle v_j | [\Delta U(R)]^3 \mu^2(R) | v_j \rangle. \quad (\text{A8})$$

Thus substituting $f(R) = L^+(R)/R^2$, $\mu(R) = L^+(R)$ into Eq. (A2), we obtain the following expressions for the q and g factors:

$$q_{v_j} \approx 2 \langle v_j^* | [L^+(R)]^2 / [R^4 \Delta U(R)] | v_j^* \rangle, \quad (\text{A9})$$

$$g_{\omega} \approx -2 \langle v_j | [L^+(R)]^2 / [R^2 \Delta U(R)] | v_j \rangle. \quad (\text{A10})$$

¹R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 15 (1932).

²T. Carrol, *Phys. Rev.* **52**, 822 (1937).

³M. E. Kaminsky, *J. Chem. Phys.* **66**, 4951 (1977).

⁴J. B. Atkinson, J. Becker, and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 92 (1982).

⁵F. Engelke, H. Hage, and C. D. Caldwell, *Chem. Phys.* **64**, 221 (1982).

⁶K. Shimizu and F. Shimizu, *J. Chem. Phys.* **78**, 1126 (1983).

⁷C. Effantin, O. Babaky, K. Hussein, J. d'Incan, and R. F. Barrow, *J. Phys. B* **18**, 4077 (1985); O. Babaky and K. Hussein, *Z. Naturforsch. Teil A* **45**, 795 (1990).

⁸H. Kato, M. Otani, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **89**, 653 (1988).

⁹O. C. Mullins, C. R. Makon, and T. F. Gallagher, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 501 (1986).

¹⁰G. Gouedard and J. C. Lehmann, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 143 (1981).

¹¹R. S. Ferber, O. A. Shmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 393 (1982).

¹²R. S. Ferber, A. I. Okunevich, O. A. Shmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 476 (1982).

¹³A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, L. A. Kuznetsova, Ya. A. Harya, and R. S. Ferber, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 290 (1990).

¹⁴K. K. Verma, T. H. Vu, and W. C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **85**, 131 (1981).

¹⁵I. P. Klincare, A. V. Stolyarov, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, in *Opticheskaya Orientatsia Atomov i Molekul*, Part 2, edited by G. V. Klementyev (Leningrad, RTP LIYaF, 1990), pp. 16–21.

¹⁶G. Baumgartner, H. Kornmeier, and W. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 13 (1984).

¹⁷F. W. Dalby, J. Vigue, and J. C. Lehmann, *Can. J. Phys.* **53**, 140 (1975).

¹⁸M. P. Auzin'sh, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, *Opt. Spektrosk.* **63**, 989 (1987) [*Opt. Spectrosc. (USSR)* **63**, 582 (1987)].

¹⁹I. P. Klincare, A. V. Stolyarov, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, *Opt. Spektrosk.* **66**, 1018 (1989).

²⁰A. Omont, *Prog. Quantum Electron.* **5**, 69 (1977).

²¹M. I. Dyakonov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 2213 (1964) [*Sov. Phys. JETP* **20**, 1484 (1965)].

²²K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum, New York, 1981).

²³M. P. Auzin'sh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. A* **43**, 2374 (1991).

²⁴P. P. Feofilov, *The Physical Basis of Polarized Emission* (Consultants Bureau Ent., New York, 1961); R. Zare, *Angular Momentum* (Wiley-Interscience, New York, 1988).

²⁵W. Hanle, *Z. Phys.* **30**, 93 (1924).

²⁶M. P. Auzin'sh and R. S. Ferber, *Zh. Tehn. Fiz.* **55**, 1591 (1985) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **30**, 630 (1985)].

²⁷A. N. Nesmeyanov, *The Vapor Pressure of the Chemical Elements* (Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1961).

²⁸R. N. Drullinger and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **51**, 5532 (1969).

²⁹R. S. Ferber, O. A. Shmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 441 (1979).

³⁰W. Demtröder, *Laser Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1982).

³¹N. F. Ramsey, *Molecular Beams* (Oxford University, London, 1955).

³²M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules* (Wiley, New York, 1975).

³³L. Veseth, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 180 (1976).

³⁴R. A. Brooks, C. H. Anderson, and N. F. Ramsay, *Phys. Rev. A* **136**, 62 (1964).

³⁵I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (Higler, London, 1969).

³⁶J. T. Hougen, *The Calculations of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecule*, NBS Monograph, 115 (Nat. Bur. Stand., Washington, D.C., 1970).

³⁷L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics—Nonrelativistic Theory* (Pergamon, London, 1958).

³⁸H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).

³⁹P. Kusch and M. M. Hessel, *J. Chem. Phys.* **68**, 2591 (1978).

⁴⁰G. K. Chawla, H. Vedder, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **86**, 3082 (1987).

⁴¹E. Tiemann, *Z. Phys. D.* **5**, 77 (1987).

⁴²J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).

⁴³D. D. Konowalow, M. E. Rosenkrantz, and M. L. Olson, *J. Chem. Phys.* **72**, 2612 (1980).

⁴⁴Li Li, S. F. Rice, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 1178 (1985).

⁴⁵J. L. Fish and D. D. Konowalow, *Chem. Phys.* **84**, 463 (1984).

⁴⁶T. User and A. Dalgarno, *Chem. Phys.* **51**, 271 (1980).

⁴⁷A. J. Ross, P. Crozet, C. Effantin, J. d'Incan, and R. F. Barrow, *J. Phys. B* **20**, 6225 (1987).

⁴⁸C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).

⁴⁹W. H. Jeng, X. Xie, L. P. Gold, and R. A. Bernheim, *J. Chem. Phys.* **93**, 2957 (1990); *ibid.* **94**, 928 (1991).

⁵⁰R. N. Zare, A. L. Schmeltekoph, W. J. Harrop, and D. L. Albritton, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 37 (1973).

⁵¹P. A. Fraser, *Can. J. Phys.* **32**, 515 (1954).

⁵²C. Noda and R. F. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 254 (1982).

⁵³N. E. Kuz'menko and A. V. Stolyarov, *J. Q.S.R.T.* **35**, 415 (1986).

⁵⁴J. Tellinghuisen and P. S. Julienne, *J. Chem. Phys.* **81**, 5779 (1984).

Emergence of circularity at linear polarized excitation of molecules

M. P. Auzinsh and R. S. Ferber

Department of Physics, University of Latvia, Riga LV-1586, Latvia

(Received 27 April 1993; accepted 8 July 1993)

General conditions causing partial transformation of optical alignment of excited state angular momenta J into orientation at weak linear polarized broad line excitation of molecules are examined. As is shown, the phenomenon takes place under the effect of an external perturbing factor leading to such magnetic sublevel M splitting $\omega_{MM'}$ when $\omega_{MM\pm 1} \neq \omega_{-M\mp 1-M}$ and $\omega_{MM'}$ is of the order of molecular state relaxation rate. An analytical expression is obtained describing the appearing circularity of fluorescence for arbitrary J values. A numeric example is given for $^1\Sigma$ state molecules with $J=10$ assuming a quadratic Stark effect in a homogeneous external electric field.

I. INTRODUCTION

Excitation of an ensemble of particles (atoms, molecules) with a directed light beam is known to produce anisotropic angular momenta distribution possessing cylindrical symmetry around a certain axis (z axis). If there exists such a plane perpendicular to the z axis that the momenta distribution remains unchanged at reflection in this plane, we have alignment of angular momenta of the ensemble. If the distribution is changed at such a reflection, the angular momenta system possesses orientation. Alignment can be readily illustrated by a double pointed arrow (\leftrightarrow), symbolizing that no singled out direction is created, and the averaged angular momentum value is zero along with the corresponding magnetic moment. Orientation can be denoted as a single pointed arrow (\rightarrow), thus pointing out the preferable direction of momenta distribution. If orientation exists, it leads to a nonzero averaged angular (and magnetic) momentum value. As is clear from symmetry considerations, excitation with a linear polarized light beam is able to create only alignment, the light vector \hat{E} defining the axis of cylindrical symmetry.

It has been of interest for a rather long time to examine perturbing factors able to break this strong symmetry rule and thus to transfer alignment into orientation. The basis of a very fruitful theoretical approach was actually formulated by Fano¹ in 1964. He expanded over irreducible tensorial sets not only the state density matrix but also that of the external perturbation Hamiltonian as well, thus employing the advantages of treatment in term of polarization moments accounting in a most adequate way for the symmetry properties of the angular momentum distribution. In the case, when we have external perturbation, the z axis of quantization is directed along this perturbation. Let us remind the reader that polarization moments f_Q^2 of rank $K=2$ describe alignment (longitudinal for $Q=0$, transversal for $Q=\pm 1, \pm 2$). If only alignment components with $Q=\pm 2$ differ from zero the transversal alignment is perpendicular to the z axis, but if $Q=\pm 1$ components differ from zero the alignment is "tilted" with respect to the z axis.² The moments f_0^1 and $f_{\pm 1}^1$ describe the longitudinal and transversal orientation, respectively. Under certain conditions the tilted alignment components $f_{\pm 1}^2$ can be

transformed into transversal orientation $f_{\pm 1}^1$. There are two groups of works considering this effect: as a result of either anisotropic collisions, or of external field action.

References 3 and 4 have shown that partial alignment-orientation conversion is induced in an atomic ensemble by anisotropic collisions, when the angle between collision axis and that of alignment differs from 0 or $\pm \pi/2$. The idea was later confirmed in experimental observations.^{5,6} Thus in Ref. 6 the anisotropic velocity distribution of excited atoms $\text{Ne}^*(^3P_2)$ was achieved by frequency shifted linear polarized laser excitation. The application of a constant magnetic field $\mathbf{H} \perp \hat{E}$ inclined the axis of optical alignment, thus causing the appearance of tilted alignment ($f_{\pm 1}^2$) components. In this case anisotropic $\text{Ne}^* + \text{Ne}$ collisions are able to transform $f_{\pm 1}^2$ into transversal orientation $f_{\pm 1}^1$. The effect has been detected as an appearance of circularity in fluorescence in agreement with the prediction in Ref. 7 and with detailed description in Ref. 8. A more subtle experiment was performed by Chaika and co-workers.⁹ They used "hidden" alignment in Ne discharge to align $\text{Ne } ^3P_1$ atoms. The axis of this alignment coincides with the symmetry axis of anisotropic collisions. Again, the alignment axis was turned in a weak magnetic field \mathbf{H} , thus leading to a collision induced partial transformation from hidden alignment into orientation. The effect was monitored⁹ via intensity changes with H of a linear polarized probe laser beam passing in \mathbf{H} direction through the discharge tube placed between crossed polarizers. The appearance of orientation causes the appearance of transmitted laser light due to rotation of its \hat{E} vector. The collisional alignment-orientation transformation is, in principle, expected for various kinds of collisions including ion-surface collisions.¹⁰

The other group of works deals with electric field effects. Lombardi¹¹ describes a circularity signal from $\text{He}(4^1D_2)$ in a HF capacitive electrodeless helium discharge. Collisions with electrons served as a source of alignment, whilst external magnetic field \mathbf{H} inclines the produced alignment. The electric field \mathcal{E} of the discharge was considered as a perturbing factor able to produce an orientation signal. Reference 12 observed a circularity signal in fluorescence under linear polarized laser excitation of Ar^+ in a hollow-cathode discharge, applying both elec-

tric and weak magnetic field. The signal was, however, interpreted rather as an effect on tilted alignment of collisions with electrons than as electric field effect. We recently proposed¹³ to apply an external electric field \mathcal{E} directed at angle $\theta = \pi/4$ to the molecular beam direction, in order to convert a distribution of molecules moving with the same velocity v from having alignment of its J vectors into one having orientation via second order Stark effect. Estimates performed for a NaK molecule show the possibility to produce rotational and isotope selective J orientation at impressively small \mathcal{E} values; thus $\mathcal{E} \cong 135 \text{ V cm}^{-1}$ for $J=10$.

The E-vector action of sufficiently intensive light may be also considered as a source of Stark effect. A demonstration of this effect was made by Cohen-Tannoudji and Dupont-Roc¹⁴ for the case of optically pumped ^{201}Hg atoms. They used the dynamic Stark effect caused by off-resonant strong light beam in order to induce orientation of atoms which were optically aligned by means of a resonant pumping light; the alignment-orientation conversion was of maximal value when the angle between two light vectors was equal to $\pi/4$.

In an optical pumping cycle the common action of dynamic Stark effect and external magnetic field when $H, E \neq 0$, $\pi/2$ may also cause alignment-orientation transfer. The calculations for stimulated $0 \rightarrow 1$ transitions between $J=0$ and 1 were performed in Ref. 15, and for arbitrary J values in Ref. 16. The similar alignment-orientation transfer effect in case of "depopulation" optical pumping of ground state molecules was calculated in Refs. 17 and 18, the effect being pronounced nonlinear ($f_{\pm 1}^1$ proportional to cubed pumping light intensity) and of pure quantum origin, that is, it disappears at $J \rightarrow \infty$.

The more trivial effect of appearance of longitudinal orientation f_0^1 due to population difference between magnetic sublevels $\pm M$ caused by detuned monochromatic excitation and magnetic field action was treated in Refs. 15 and 19. The case when f_0^1 appears at broad line excitation in magnetic field $H \perp \vec{E}$ due to hyperfine decoupling was considered in Refs. 20 and 21 where optical pumping of Rb atoms was examined.

An interesting possibility to produce the orientation of angular momenta of beam molecules was demonstrated by Zare and co-workers.^{22,23} They measured the orientation produced in direct inelastic scattering of N_2 molecules from a single-crystal surface of $\text{Ag}(111)$. The orientation appeared along a direction perpendicular to the scattering plane and was interpreted qualitatively by hard-cube hard-ellipsoid model as a result of the action of the tangential frictional forces.

Finally it is worth mentioning that parity violation is also able to cause fluorescence circularity, and this effect has been predicted²⁴ for some cases, such as $^2\Sigma$ states in $\text{LaO} \cdots \text{LuO}$, to be 10^4 times larger than in the $2s$ state of a hydrogen atom. Such a magnitude of the effect is expected owing to a very small interval between the rotational levels of opposite parity.

As follows from the cited papers, the essential requirement for appearance of transversal orientation $f_{\pm 1}^1$ under linear polarized broad line excitation is an oblique angle

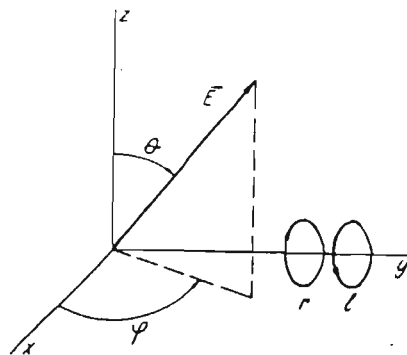


FIG. 1. Excitation and observation geometry.

between alignment axis and that of the external perturbing factor. This requirement is, however, insufficient, as is well known, that, say, orientation does not appear as a result of a linear Zeeman effect at any angle between \vec{E} and H . The present paper is aimed at clarifying the general conditions in which the optical alignment of molecules by weak linear polarized broad line excitation can be transformed into orientation under perturbation effect which causes magnetic sublevel splitting $\omega_{MM'}$, and to present an analytical expression for the appearing circularity of fluorescence at arbitrary J values. Since appearing of fluorescence circularity can be detected with extremely high accuracy, the phenomenon promises to serve as an essentially new sensitive method for detailed investigation of intramolecular interactions causing nonlinearity of magnetic sublevel splitting in external fields. One example, which demonstrates such a possibility, is realized in the following paper, cf. Ref. 25, where the experiment on a $\text{Te}_2(A1_u^-)$ molecule was performed showing alignment-orientation conversion due to quadratic Zeeman effect, appearing as a result of magnetic field-induced $\Delta J = \pm 1$ interaction between different electronic states.

II. THEORY

Let us assume that the ensemble of molecules undergoes resonance excitation by a linear polarized light beam with its \vec{E} vector characterized by the spherical angles θ, φ , cf. Fig. 1. The excitation process creates the excited state (J') density matrix $f_{MM'}$, M, M' being the magnetic quantum numbers. f_{MM} describes the M -level population whilst $f_{MM'}$ describes the coherence between the M, M' levels. The connection between $f_{MM'}$ and polarization moments f_Q^K is^{26,27}

$$f_Q^K = \sum_{MM'} C_{J'MKQ}^{J'M'} f_{MM'}, \quad Q = M' - M, \quad (1)$$

where $C_{J'MKQ}^{J'M'}$ are Clebsch-Gordan coefficients and the projection Q varies between $-K$ and K . In the geometry of Fig. 1 the tilted alignment $f_{\pm 1}^2$ is created. As follows from Eq. (1), $f_{\pm 1}^2$ are formed from the same matrix elements $f_{MM'}$ with $\Delta M = M - M' = \pm 1$ as the orientation components $f_{\pm 1}^1$. However, owing to the symmetry of Clebsch-Gordan coefficients, $f_{\pm 1}^1$ possess zero values. Let us now

see whether the situation will change when molecules are subjected to external perturbation causing magnetic sublevel splitting $\omega_{MM'} = (E_M - E_{M'})/\hbar$. For this purpose we shall analyze the respective density matrix $f_{MM'}$ evolution, assuming that the perturbation does not affect population f_{MM} , and then come back to Eq. (1). In case of stationary $J'' \rightarrow J'$ excitation with a sufficiently broad spectral line the density matrix elements $f_{MM'}$ can be found as a stationary ($\dot{f}_{MM'} = 0$) solution of the kinetic equation,²⁸ namely,

$$f_{MM'} = \frac{\tilde{\Gamma}_\rho}{\Gamma + i\omega_{MM'}} \sum_\mu \langle M | \hat{E}^* \hat{D} | \mu \rangle \langle M' | \hat{E} \hat{D} | \mu \rangle^* \quad (2)$$

where μ stands for the ground (lower) state J'' magnetic quantum number, \hat{D} is the unit vector of an electric transition dipole moment, $\tilde{\Gamma}_\rho$ is the reduced excitation (pumping) rate which is proportional to exciting light intensity, Γ is the excited state decay rate. The explicit form of dipole transition matrix elements can be found by applying the definition of scalar multiplication in cyclic coordinates E^q, D^q

$$\langle M | \hat{E}^* \hat{D} | \mu \rangle = \sum_q (E^q)^* \langle M | D^q | \mu \rangle, \quad (3)$$

and by the Wigner-Eckart theorem^{29,30}

$$\langle M | D^q | \mu \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} C_{J''\mu 1q}^{J'M} \langle J'' \| D \| J'' \rangle, \quad (4)$$

where $\langle J'' \| D \| J'' \rangle$ is the reduced matrix element. Putting Eq. (4) into Eq. (3) and then into Eq. (2), we get the $f_{MM'}$ expression in the form:

$$f_{MM'} = \frac{\tilde{\Gamma}_\rho |\langle J'' \| D \| J'' \rangle|^2}{2J'+1} \frac{1}{\Gamma + i\omega_{MM'}} \times \sum_{\mu q_1 q_2} (E^{q_1})^* (E^{q_2}) C_{J''\mu 1q_1}^{J'M} C_{J''\mu 1q_2}^{J'M'} \quad (5)$$

Here the first product $\tilde{\Gamma}_\rho |\langle J'' \| D \| J'' \rangle|^2 / (2J'+1) = \Gamma_\rho$ is often called the pumping rate and will not be discussed in more detail. The second factor, $(\Gamma + i\omega_{MM'})^{-1}$, accounts for external field effect, whilst the sum describes the angular part (geometric factor) of the excitation process. We would like to remind the θ, φ dependence of the cyclic components of vector \hat{E} ,

$$\begin{aligned} E^{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\sin \theta) e^{-i\varphi}, \\ E^0 &= \cos \theta, \\ E^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sin \theta) e^{i\varphi}. \end{aligned} \quad (6)$$

The scheme presented in Fig. 2 is aimed at helping to imagine the way of creation nonzero $f_{MM'}$ values following from the symmetry properties of Clebsch-Gordan coefficients. $f_{MM'}$ expressions thus obtained are then introduced into Eq. (1) in order to conclude what polarization moments have been produced. If $\theta=0$, only f_{MM} components differ from zero, yielding according to Eq. (1) only popu-

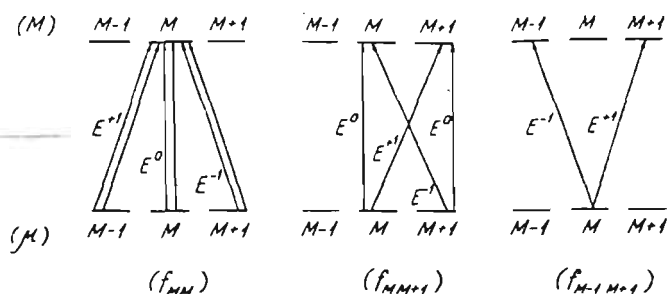


FIG. 2. Scheme of $f_{MM'}$ formation in $\mu \rightarrow M$ transitions induced by linear polarized light.

lation f_0^0 and longitudinal ($Q=0$) alignment f_0^2 . If $\theta = \pi/2$, matrix elements f_{MM} and $f_{M \mp 1 M \pm 1}$ arise, producing not only f_0^0 and f_0^2 , but the transversal ($Q = \pm 2$) alignment $f_{\pm 2}^2$ as well. It is important to point out that orientation f_0^1 does not appear in these cases. As may be seen, if θ differs from zero and $\pi/2$, the components f_{MM} , $f_{MM \pm 1}$, and $f_{M \mp 1 M \pm 1}$ appear, leading to polarization moments f_0^0 , f_0^2 , $f_{\pm 1}^2$, and $f_{\pm 2}^2$. The fact that the transversal orientation $f_{\pm 1}^1$ is not produced can be understood, taking into account that $f_{MM \pm 1} = -f_{-M \mp 1 -M}$, and

$$\begin{aligned} f_{\pm 1}^1 &= \sum_{MM'} C_{J'M \pm 1}^{J'M'} f_{MM'} \\ &= \sum_M C_{J'M \pm 1}^{J'M \pm 1} f_{MM \pm 1} \\ &= \mp \sum_M \sqrt{\frac{(J' \pm M \pm 1)(J' \mp M \mp 1 + 1)}{2J'(J'+1)}} f_{MM \pm 1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Hence $f_{MM \pm 1}$ and $f_{-M \mp 1 -M}$ are entering the sum of Eq. (1) for $f_{\pm 1}^1$ with equal coefficients, thus resulting in $f_{\pm 1}^1 = 0$. This, in fact, also explains why external field effect is not able to produce orientation when E_M is proportional to the field strength: $E_M \propto M \times \text{external field strength}$, thus leading to $\omega_{MM'} \propto (M - M') \times \text{external field strength}$ and $\omega_{MM \pm 1} = \omega_{-M \mp 1 -M}$. In case of such external field action the equality $f_{MM \pm 1} = -f_{-M \mp 1 -M}$ is still valid and $f_{\pm 1}^1$ remains zero.

Let us now assume that external perturbation is removing degeneration between M, M' sublevels in such an "asymmetric" way, that

$$\omega_{MM \pm 1} \neq \omega_{-M \mp 1 -M}. \quad (8)$$

This leads to $f_{MM \pm 1} \neq -f_{-M \mp 1 -M}$ and thus results in arising excited state transversal orientation, $f_{\pm 1}^1 \neq 0$. The last contention may be formulated in a more general way. We may introduce the multipole moments ω_0^X of a perturbation, cf. Ref. 1,

$$\omega_0^X = \sum_M C_{J'M X 0}^{J'M} \omega_{M,1}, \quad \omega_M = E_M / \hbar, \quad (9)$$

where E_M is the energy shift of the M sublevel due to perturbation. If even rank X components of ω_0^X differ from zero (as it is in cases of quadratic Stark or Zeeman effects), alignment-orientation conversion will take place. If only odd rank components differ from zero (as it is in the case

of linear Zeeman effect), such conversion is impossible. Conditions (8) and (9) are the only way in which an external field is able to produce transformation from alignment into orientation. Indeed, the perturbation is neither able to affect light polarization (E^q), nor, of course, the Clebsch–Gordan coefficients determining the angular factor in Eq. (5). The pumping rate Γ_p remains constant, as we suppose that energetic conditions of excitation remain unchanged in an external field in case of broad exciting line approximation. We also neglect the effect of any anisotropic “pure” depolarizing collisions, thus assuming a relaxation rate Γ independent of M, M' .

The prerequisite for creation of orientation in aligned state can be restated in terms of time reversal properties of a Hamiltonian operator which represents the perturbation. The conclusion is that alignment-orientation conversion will take place only if the time invariant Hamiltonian is involved.³¹ For instance, the Hamiltonian operator of linear Zeeman effect is odd under time reversal¹¹ and thus is not able to cause the conversion. On the contrary, the Hamiltonian operator of quadratic Stark effect is even under time reversal and, as a consequence, the quadratic Stark effect can produce alignment-orientation conversion.

We shall further discuss the manifestation of transversal orientation $f_{\pm 1}^1$ in $J' \rightarrow J''$ fluorescence. The general expression for fluorescence intensity I_f in terms of density matrix $f_{MM'}$ can be written in the form²⁸

$$I_f = K \sum_{\mu M M'} f_{MM'} \langle \mu | \hat{E}_f^* \hat{D} | M \rangle \langle \mu | \hat{E}_f \hat{D} | M' \rangle^*, \quad (10)$$

where \hat{E}_f is the unit polarization vector of emitted light. Applying similar manipulations as employed above in passing from Eq. (2) to Eq. (5), we get an explicit form of Eq. (10)

$$I_f = \frac{K | \langle J''_1 || D || J'_1 \rangle |^2}{2J' + 1} \sum_{\mu M M' q_1 q_2} f_{MM'} \times (-1)^{q_1 + q_2} (E_f^{-q_1})^* E_f^{-q_2} C_{J''_1 \mu_1 q_1}^{J'' M} C_{J'_1 \mu_1 q_2}^{J' M'}, \quad (11)$$

where $E_f^{q_i}$ are cyclic components of \hat{E}_f .

It is most straightforward to certify the creation of excited state orientation by way of appearance of fluorescence circularity, namely, the nonzero difference $I_r - I_l$, where I_r, I_l are right-handed and left-handed circularly polarized light intensities. It is often convenient to measure the normalized quantity, namely the degree of circularity

$$\mathcal{C} = \frac{I_r - I_l}{I_r + I_l}. \quad (12)$$

If light emission is viewed along the z axis, only $E_f^{-1} = 1$ differs from zero for I_l and $E_f^1 = 1$ for I_r . As, however, only the transversal orientation $f_{\pm 1}^1$ has been produced in our case, we can not expect to obtain $\mathcal{C} \neq 0$, if fluorescence light is spreading along the quantization axis.² Let us thus choose the y axis as observation direction, cf. Fig. 1. This means that the cyclic components E_f^q entering into Eq. (11) are to be transformed by means of Wigner D matrices^{29,30}

$$E_f^q = \sum_{q'} E_f^{q'} D_{q'q}^{(1)*}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (13)$$

where α, β, γ are Euler angles describing the turn of the coordinate system in Fig. 1 to one with a “new” z' axis directed along the “old” y axis. Accounting for this and combining Eqs. (5) and (11), the following final expressions can be found:

$$I_r - I_l \propto \Gamma_p \frac{\sin 2\theta}{2} \sum_M \frac{\Gamma \sin \varphi + \omega_{MM+1} \cos \varphi}{\Gamma^2 + \omega_{MM+1}^2} \left(C_{J'' M+11-1}^{J'' M} C_{J'' M+110}^{J'' M+1} - C_{J'' M10}^{J'' M} C_{J'' M11}^{J'' M+1} \right) \left(C_{J'_1 M10}^{J' M} C_{J'_1 M11}^{J' M+1} + C_{J'_1 M+11-1}^{J' M} C_{J'_1 M+110}^{J' M+1} \right), \quad (14)$$

$$I_r + I_l \propto \sum_M \frac{\Gamma_p}{\Gamma} \left[\frac{\sin^2 \theta}{2} \left[\left(C_{J'' M-111}^{J'' M} \right)^2 + \left(C_{J'' M+11-1}^{J'' M} \right)^2 \right] + \cos^2 \theta \left(C_{J'' M10}^{J'' M} \right)^2 \right] \left[\frac{1}{2} \left(C_{J'_1 M-111}^{J' M} \right)^2 + \left(C_{J'_1 M10}^{J' M} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(C_{J'_1 M+11-1}^{J' M} \right)^2 \right] + \Gamma_p \frac{\sin^2 \theta \Gamma \cos 2\varphi - \omega_{M-1M+1} \sin 2\varphi}{\Gamma^2 + \omega_{M-1M+1}^2} C_{J'' M1-1}^{J'' M-1} C_{J'' M11}^{J'' M+1} C_{J'_1 M1-1}^{J' M-1} C_{J'_1 M11}^{J' M+1}, \quad (15)$$

allowing to compute the orientation signal, $I_r - I_l$ or the degree of circular polarization of fluorescence, \mathcal{C} , cf. Eq. (12) and Fig. 1, excited by a linear polarized light beam with arbitrary direction of $\hat{E}(\theta, \varphi)$. Note, that knowledge of $\omega_{MM'}$, namely, of the magnetic sublevel energy set E_M , is the only information about perturbation needed to compute the signal.

III. AN EXAMPLE: QUADRATIC STARK EFFECT

Let us consider the situation when an external homogeneous electric field \mathcal{E} is applied along the z axis, Fig. 1. We will use quadratic Stark effect energy expression in form³²

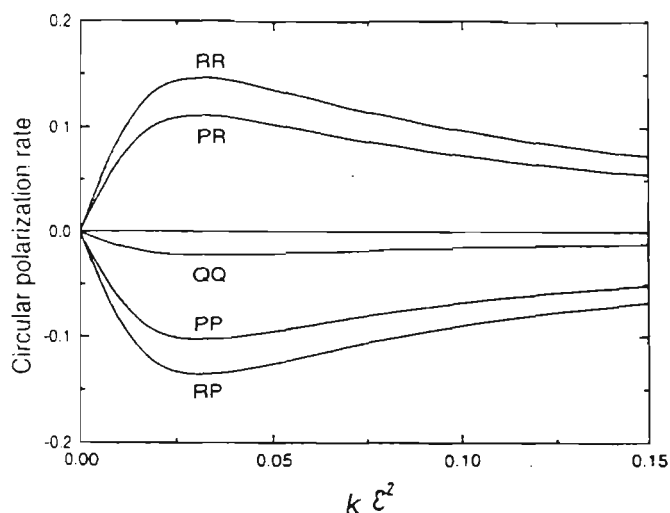


FIG. 3. Calculated degree of circularity under linear polarized excitation as dependent on squared electric field \mathcal{E}^2 for different absorption-fluorescence branches.

$$E_M = \frac{d^2 \mathcal{E}^2}{hB} \left[\frac{J(J+1) - 3M^2}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right], \quad (16)$$

d being the electric dipole moment, B —the rotational constant of a rigid rotator. As can be seen from Eq. (14), $\theta_0 = 45^\circ$ is an optimal angle between \mathcal{E} and \hat{E} to obtain maximal circularity of fluorescence viewed along the y axis, cf. Fig. 1. The choice of azimuth angle φ value needs more discussion. First, one must remember that the $I_r - I_l$ signal appears only if the longitudinal orientation component along the observation direction possesses nonzero value. In the case, when E_M is given by Eq. (16), orientation appears only in the direction perpendicular to the \mathcal{E} , \hat{E} plane, hence φ thus must differ from $\pi/2$ possessing the optimal value $\varphi = 0$. This can be seen from the form of the φ dependence in Eq. (14). Indeed, as E_M is dependent only on M^2 , cf. Eq. (16), we have $\omega_{MM+1} = -\omega_{-M-1-M}$. The circularity $I_r - I_l$ is zero for $\varphi = \pi/2$ since the terms in Eq. (14) contain ω_{MM+1}^2 only, whilst the total product of Clebsch-Gordan coefficients change the sign when we pass from $M, M+1$ term to $-M-1, -M$ term. In fact, this might be a sensitive test to check type of Stark effect for a certain molecular state.

In the special case $J'' = J'_1 = 0$, $J' = 1$, the analytic solution of Eqs. (14)–(16) for $\varphi = 0$ may be obtained, leading to a simple formula

$$\mathcal{C} = \frac{I_r - I_l}{I_r + I_l} = \frac{(\omega_{01}/\Gamma)}{1 + (\omega_{01}/\Gamma)^2}. \quad (17)$$

A result of numeric computation for $J = 10$ is presented in Fig. 3. The degree of circularity \mathcal{C} is given as dependent on a dimensionless parameter $k\mathcal{E}^2$, where

$$k = \frac{d^2}{hB\Gamma} \frac{1}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)},$$

for all types (P, Q, R) of molecular transitions in excitation and radiation processes. The signal possesses maximal

value in the region $\omega_{MM'} \sim \Gamma$, dropping to zero when $\omega_{MM'} \gg \Gamma$, that is when the M, M' coherence is completely destroyed. As the creation of transversal orientation $f_{\pm 1}^1$ by perturbation leading to E_M in form of Eq. (16) is independent of the type of molecular transition in excitation, the signals caused by the different absorption branches (P or R) have the same signs for the same radiation branches. It is easy to understand³³ that the difference between, say, PR and RR will vanish with $J \rightarrow \infty$. It is also clear, cf. Ref. 33, that the degree of circularity for a QQ type of transition must tend to zero with J .

To consider a concrete electric field scale, let us take NaK as an example of a diatomic molecule possessing a relatively large electric dipole moment value. For example, taking for the $C(3)^1\Sigma^+$ state the values $d = 2.7$ D,³⁴ $B = 0.0905$ cm⁻¹ (Ref. 35) and assuming the inverse spontaneous decay time $\tau^{-1} = \Gamma = 10^8$ s⁻¹, we get

$$k \approx \frac{4.6 \times 10^{-5}}{2J'(J'+1)(2J'-1)(2J'+3)}.$$

Hence, an electric field $\mathcal{E}_{\max} \approx 400$ V/cm is needed to obtain signal maxima for $J = 1$, and $\mathcal{E}_{\max} \approx 8.5$ kV/cm for $J = 10$, Fig. 3. \mathcal{E}_{\max} value is growing rapidly with J , reaching $\mathcal{E}_{\max} \approx 250$ kV/cm for $J = 100$.

IV. CONCLUDING REMARKS

The nonequidistant splitting of magnetic sublevels by perturbation effect, when the requirements of Eqs. (8) and (9) are fulfilled, is able to produce partial conversion of the excited state alignment induced by weak linear polarized optical excitation into the transversal orientation of the excited molecular level. The orientation manifests itself in appearing fluorescence circularity. One of the simplest examples is the effect of a homogeneous electric field, causing the quadratic Stark effect and leading to a considerably high degree of circularity for R, P types of molecular transitions, varying from $\mathcal{C} = 0.5$ for $J = 1$ to $\mathcal{C} \approx 0.12$ for $J \rightarrow \infty$. The measurements of appearing circularity can be expected to provide a useful method for the determination of dipole moments and (or) the relaxation rates, for studying the Stark effect origin and the symmetry of an excited state. It is worth noting that the alignment-orientation conversion is expected to appear also in other cases, such as nonlinear Zeeman splitting caused by magnetic field due to simultaneous action of both external and intramolecular interaction. The latter case is considered in a following paper²⁵ where experimental results are presented.

ACKNOWLEDGMENT

Support from Latvian Science Council (Grant No. 90467) is gratefully acknowledged.

¹ U. Fano, Phys. Rev. 133, B828 (1964).

² M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, Usp. Fiz. Nauk. 160, 73 (October 1990) [Sov. Phys. Usp. 33, 833 (1990)].

³ V. N. Rebane, Opt. Spektrosk. 24, 309 (1968).

⁴ M. Lombardi, Compt. Rend. B 265, 191 (1967).

⁵ E. Chamoun, M. Lombardi, M. Carré, and M. L. Gaillard, J. Phys. (Paris) 38, 591 (1977).

- ⁶T. Manabe, T. Yabuzaki, and T. Ogawa, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 637 (1981).
- ⁷T. Manabe, T. Yabuzaki, and T. Ogawa, *Phys. Rev. A* **20**, 1946 (1979).
- ⁸A. G. Petrashen, V. N. Rebane, and T. K. Rebane, *Opt. Spektrosk.* **69**, 259 (1990).
- ⁹N. G. Lukomsky, V. A. Polishchuk, and M. P. Chaika, *Opt. Spektrosk.* **58**, 474 (1985); **59**, 1008 (1985).
- ¹⁰V. N. Rebane and T. K. Rebane, *Opt. Spektrosk.* **72**, 271 (1992).
- ¹¹M. Lombardi, *J. Phys. (Paris)* **30**, 631 (1969).
- ¹²M. Elbel, M. Simon, and Th. Strauss, *Ann. Phys. (Leipzig)* **47**, 467 (1990).
- ¹³M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3463 (1992).
- ¹⁴C. Cohen-Tannoudji and J. Dupont-Roc, *Opt. Commun.* **1**, 84 (1969).
- ¹⁵K. K. Boyarsky and E. N. Kotlikov, *Opt. Spektrosk.* **55**, 443 (1983).
- ¹⁶M. P. Auzinsh, *Phys. Lett. A* **169**, 463 (1992).
- ¹⁷M. P. Auzinsh, *Opt. Spektrosk.* **69**, 302 (1990).
- ¹⁸M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. A* **43**, 2374 (1991).
- ¹⁹E. N. Kotlikov and M. P. Chaika, *Opt. Spektrosk.* **55**, 242 (1983).
- ²⁰M. Krańska-Miszczak, *J. Phys. B* **12**, 555 (1979).
- ²¹M. Krańska-Miszczak, *J. Phys. B* **12**, L205 (1979).
- ²²G. O. Sitz, A. C. Kummel, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **87**, 3247 (1987).
- ²³G. O. Sitz, A. C. Kummel, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **89**, 2572 (1988).
- ²⁴V. L. Flambaum and I. B. Khriplovich, *Phys. Lett. A* **110**, 121 (1985).
- ²⁵I. P. Klincare, M. Ya Tamanis, A. V. Stolyarov, M. P. Auzinsh, and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **99**, 5748 (1993).
- ²⁶M. I. D'yakonov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 2213 (1964) [*Sov. Phys. JETP* **20**, 1484 (1964)].
- ²⁷K. Blum, *Density Matrix. Theory and Applications* (Plenum, New York, 1981).
- ²⁸C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Phys.* **7**, 423 (1962).
- ²⁹A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University, Princeton, 1974).
- ³⁰D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- ³¹M. Lombardi, in *Beam Foil Spectroscopy*, edited by I. A. Sellin and D. J. Pegg (Plenum, New York, 1976), Vol. 2, p. 731.
- ³²C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- ³³R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- ³⁴W. J. Stevens, D. D. Konowalow, and L. B. Ratcliff, *J. Chem. Phys.* **80**, 1215 (1984).
- ³⁵R. F. Barrow, R. M. Clements, G. Delacrétaz, C. Effantin, J. d'Incan, A. J. Ross, J. Vergés, and L. Wöste, *J. Phys. B* **20**, 3047 (1987).

Alignment-orientation conversion by quadratic Zeeman effect: Analysis and observation for Te₂

I. P. Klinkare, M. Ya. Tamanis, A. V. Stolyarov,^{a)} M. P. Auzinsh, and R. S. Ferber
Department of Physics, University of Latvia, Riga LV-1586, Latvia

(Received 27 April 1993; accepted 8 July 1993)

This paper reports the observation of the molecular fluorescence circularity under irradiation with linear polarized light. The phenomenon arises as a result of partial transformation from alignment of the ensemble of molecular angular momenta into orientation due to quadratic correction to Zeeman effect. Circularity rate up to 0.05 at magnetic field 0.4 T was registered in $B^3\Sigma_u^-(1_u^-) \rightarrow X^3\Sigma_g^-(1_g^-)$ fluorescence of ¹³⁰Te₂ molecules at angle $\pi/4$ with respect to \hat{E} vector of linear polarized exciting light. Quadratic magnetic energy terms are associated with magnetic field induced $\Delta J = \pm 1$ e/f mixing between $1_u^- \sim 1_u^+$ and $1_u^- \sim 0_u^+$ states. Circularity data fitting shows that the electronic part of Landé factor caused by $1_u^- \sim 0_u^+$ interaction is equal to $G_{\pm} \cong g_l \langle 0_u | J_{z\pm} | 1_u \rangle + (g_s - g_l) \langle 0_u | S_{\pm} | 1_u \rangle \cong 2.72$.

I. INTRODUCTION

In the preceding paper¹ a theoretical consideration was presented allowing to predict the appearance of orientation of angular momenta under excitation by broadband linear polarized light through the action of external perturbation causing asymmetric splitting between coherent $M, M \pm 1$ magnetic sublevels when the corresponding magnetic splitting frequencies $\omega_{MM \pm 1} \neq \omega_{-M \mp 1 - M}$. In this situation one is inclined to speak about anisotropic destruction of coherence, and the external field may play the same role as anisotropic collisions, which, as was first forecast in Refs. 2 and 3, are able to produce partial transformation from alignment to orientation. Significant interest in such a phenomenon of alignment-orientation conversion is connected with changing the symmetry type of angular momenta distribution, namely, with breaking the symmetry in respect to the reflection in the plane perpendicular to the axis of alignment. Nevertheless, as far as we know, there exist up to now only a few direct experimental observations, cf. Refs. 4–7, demonstrating the above mentioned effect of alignment-orientation transformation, which have been performed on atoms under anisotropic collisions. As is, in principle, clear,¹ any kind of external field action may cause the effect, if necessary asymmetric magnetic sublevel splitting is produced. In Ref. 8 it was proposed to achieve effective J -selective angular momenta orientation of aligned linear molecules moving in a beam with a fixed velocity by means of quadratic Stark effect.

An interesting possibility appears to be the use of the quadratic correction to the Zeeman effect in diatomic molecules. In particular, we direct now our attention on external magnetic field \mathcal{B} induced interaction between the levels with $\Delta J = \pm 1$, leading to quadratic Zeeman energy dependence on field strength. We have chosen the Te₂ molecule as a convenient object for analysis and experimental observation of the effect. Indeed, sufficiently enough data are known about the energetic and radiative properties of

low-lying excited electronic states of Te₂, among them the closely positioned $B0_u^+$ and 1_u^{\pm} states (cf. Refs. 9–13 and works cited therein). A number of data about g factors of these states have been obtained previously by measuring Hanle effect in laser induced fluorescence^{14–16} supposing that only a linear Zeeman effect is taking place. In fact, as recently established by deperturbation analysis in Ref. 13, the 1_u^{\pm} state mentioned above is, most likely, predominantly a $\Omega = 1$ component of the $B^3\Sigma_u^-$ state, and not of the $A^3\Pi_u$ state, as previously supposed,^{9,10} hence the notation $B^3\Sigma_u^-(1_u^-)$ will be used herein for this state. It is worth mentioning that the 1_u^- component can be considered, with fair approximation, as unperturbed by heterogeneous electron-rotation $\Delta J = 0$ interaction with 0_u^+ state. For this reason the 1_u^- component of Te₂ molecule was chosen here in order to demonstrate the appearance of alignment-orientation transformation induced by quadratic Zeeman effect.

II. ZEEMAN ENERGY CALCULATION

The Zeeman operator \mathcal{H}_{mag} for Hund's (c) coupling case can be written in the following form:¹⁷

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -\mu_B \mathcal{B} [g_l J_{z\alpha} + (g_s - g_l) S]. \quad (1)$$

We suppose here that the space-fixed z axis of quantization is directed along the external magnetic field \mathcal{B} , $g_l = 1$ is the orbital electronic g factor, $g_s \cong 2.0023$ is the spin electronic g factor, $J_{\alpha} = L + S$ is an overall electronic orbital and electronic spin angular momentum of the molecule, μ_B is the Bohr magneton.

In contrast to intramolecular perturbations the Zeeman operator has nonzero off-diagonal ($\Delta J = \pm 1$) matrix elements,^{18,19} hence, a magnetic field is able to induce interaction between levels with different J in $0_u^+ \sim 1_u^{\pm}$ complex of $B^3\Sigma_u^-$ state. As follows from the rigorously valid selection rule, total parity \oplus or \ominus is conserved, cf. Fig. 1. In terms of e/f labeling,¹⁸ this means that allowed interactions with $\Delta J = \pm 1$ are $1_u^- \sim 1_u^+$ and $1_u^- \sim 0_u^+$, thus leading to magnetic field induced $e \sim f$ mixing. At the same time, the 1_u^- state can be considered as nonperturbed by

^{a)}Present address: Department of Chemistry, Moscow M. Lomonosov State University, Moscow W-234, 119899, Russia.

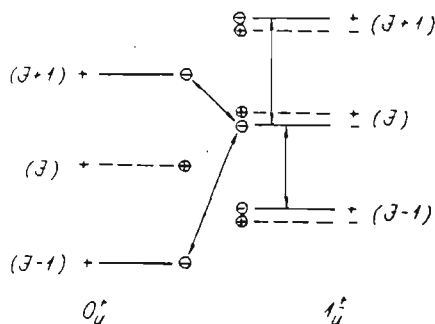


FIG. 1. Magnetic field induced mixing between 1_u^- and 1_u^+ , 0_u^+ state levels with $\Delta J = \pm 1$. For an even isotopic $^{130}\text{Te}_2$ molecule J possesses an even integer value and the levels shown with dashed lines are not realized due to symmetry considerations. \oplus, \ominus is the total parity, whilst $+, -$ is the electronic parity corresponding to e, f states, respectively.

both intramolecular electron rotation $1_u^- \sim 0_u^+$ as well as by diagonal over J ($\Delta J = 0$) magnetic $1_u^- \sim 1_u^+$, $1_u^- \sim 0_u^+$ interactions; it is the 1_u^- state which is of interest to study in order to analyze the role of quadratic Zeeman effect. Indeed, neglecting diamagnetic terms^{19,20} the quadratic over \mathcal{B} contribution ΔE_M to magnetic energy can be written for 1_u^- state as

$$\Delta E_M(1_u^-, v_1, J) = \frac{\langle 1_u^-(J) | \mathcal{H}_{\text{mag}} | 1_u^+(J \pm 1) \rangle^2}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{1_u^+}^{v_1, J \pm 1}} + \frac{\langle 1_u^-(J) | \mathcal{H}_{\text{mag}} | 0_u^+(J \pm 1) \rangle^2}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{0_u^+}^{v_0, J \pm 1}}. \quad (2)$$

Here v_0 and v_1 denote the vibrational levels of 0_u^+ and 1_u^- , 1_u^+ states, respectively.

We further neglect the heterogeneous $0_u^+ \sim 1_u^+$ interaction effect on rovibronic level energies of 0_u^+ and 1_u^+ states and their wave functions. Then, assuming that the electronic part of the Zeeman operator \mathcal{H}_{mag} is independent of internuclear distance, the total magnetic energy of a certain rovibronic level (v_1, J) takes the form

$$E_M(1_u^-, v_1, J) = \frac{G_z}{J(J+1)} M \mu_B \mathcal{B} + G_z^2 A(M, J) \mu_B^2 \mathcal{B}^2 + G_{\pm}^2 B(M, J) \mu_B^2 \mathcal{B}^2, \quad (3)$$

where the first term corresponds to linear Zeeman effect. G_z is the electronic part of the molecular g factor in the $\Omega = 1$ state, which is equal to^{17,18}

$$G_z = [g_r \Omega + (g_r - g_l) \langle \Omega | S_z | \Omega \rangle] \Omega. \quad (4)$$

The second term of Eq. (3), in agreement with Eq. (2), is emerging due to $1_u^+ \sim 1_u^-$, $\Delta J = \pm 1$ interaction. The "geometric" factor $A(M, J)$ in Eq. (3) can be found by application of direct cosine matrix elements^{18,21} α_{11}

$$A(M, J) = \frac{\alpha_{11}^2(M, J; M, J+1)}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{1_u^+}^{v_1, J+1}} + \frac{\alpha_{11}^2(M, J; M, J-1)}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{1_u^+}^{v_1, J-1}},$$

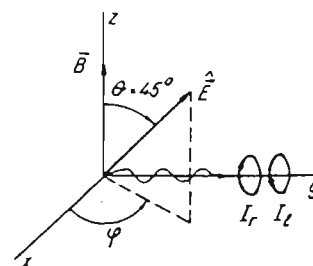


FIG. 2. Excitation and observation geometry.

$$\alpha_{11}^2(M, J; M, J+1) = J(J+2) f(J, M),$$

$$\alpha_{11}^2(M, J; M, J-1) = (J^2 - 1) h(J, M),$$

$$f(J, M) = \frac{1}{(J+1)^2} \left[\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2 - 1} \right],$$

$$h(J, M) = \frac{1}{J^2} \left(\frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1} \right). \quad (5)$$

We are neglecting here the interaction between different vibronic 1_u^- state levels, supposing that the overlap integrals $\langle v_1' | v_1^{\pm 1} \rangle \cong 0$ for $v_1 \neq v_1'$, where v_0, v_1 are different 1_u^- state vibrational quantum numbers. Then, neglecting the centrifugal distortion terms in expressions for energies entering Eq. (5), we get

$$A(M, J) \cong \frac{1}{2B_v} \left[\frac{\alpha_{11}^2(M, J; M, J-1)}{J} - \frac{\alpha_{11}^2(M, J; M, J+1)}{J+1} \right]. \quad (6)$$

The second quadratic term in Eq. (3) describes the magnetic field induced $1_u^- \sim 0_u^+$, $\Delta J = \pm 1$ interaction, and G_{\pm} is the component of the electronic part of the g factor caused by heterogeneous ($\Omega' - \Omega = \Delta\Omega = 1$) interaction^{17,18}

$$G_{\pm} = g_l \langle \Omega | J_{a\pm} | \Omega' \rangle + (g_r - g_l) \langle \Omega | S_{\pm} | \Omega' \rangle. \quad (7)$$

The geometric factor $B(M, J)$ then appears as

$$B(M, J) = \alpha_{10}^2(M, J; M, J+1) S_1 + \alpha_{10}^2(M, J; M, J-1) S_2,$$

$$\alpha_{10}^2(M, J; M, J+1) = \frac{J(J+1)}{2} f(J, M),$$

$$\alpha_{10}^2(M, J; M, J-1) = \frac{J(J+1)}{2} h(J, M), \quad (8)$$

where

$$S_1 = \sum_{v_0} \frac{\langle v_1' | v_0^{J+1} \rangle^2}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{0_u^+}^{v_0, J+1}}, \quad S_2 = \sum_{v_0} \frac{\langle v_1' | v_0^{J-1} \rangle^2}{E_{1_u^-}^{v_1, J} - E_{0_u^+}^{v_0, J-1}}. \quad (9)$$

The direction cosine matrix elements²¹ α_{11} and α_{10} in Eqs. (6) and (8) are arising in the transformation from the molecule-fixed coordinate system to a space-fixed one. The overlap integrals and energy differences entering into Eq. (9) can be calculated for given v, J values using molecular constant set.^{9,10}

Thus the problem of getting Zeeman energy $E_M(1_{\bar{u}}, v_1, J)$ values accounted for quadratic terms due to magnetic field induced interaction, cf. Eq. (3), is reduced to a minimum number of adjustable parameters, namely, G_z and G_{\pm} .

III. CALCULATION OF FLUORESCENCE CIRCULARITY

The general requirements imposed on the Zeeman sub-level splitting matrix $\omega_{MM'} = (E_M - E_{M'})/\hbar$ which are necessary to observe the occurrence of circularity under linear polarized excitation were examined in Ref. 1. According to

this, the nonzero even rank X coefficient ω_0^X value has to appear in $\omega_{MM'}$ expansion over irreducible tensor operators of the rotation group. This is equivalent to the condition

$$\omega_{MM+1} \neq \omega_{-M-1-M}, \quad (10)$$

which is fulfilled for the case described by Eq. (3) together with Eqs. (6) and (8) due to the M^2 dependence of α_{11} , α_{10} . By substitution the analytical expressions for the α_{11} and α_{10} values into Eqs. (6), (8) and then into Eq. (3), we get the explicit form for E_M

$$E_M(1_{\bar{u}}, v_1, J) = \frac{G_z M \mu_B \mathcal{B}}{J(J+1)} + \frac{G_z^2 \mu_B^2 \mathcal{B}^2}{2B_u} \left[\frac{(J^2-1)(J^2-M^2)}{J^3(4J^2-1)} - \frac{J(J+2)[(J+1)^2-M^2]}{(J+1)^3[4(J+1)^2-1]} \right] \\ + \frac{G_{\pm}^2 \mu_B^2 \mathcal{B}^2}{2} \left[\frac{J[(J+1)^2-M^2]}{(J+1)[4(J+1)^2-1]} S_1 + \frac{(J+1)(J^2-M^2)}{J(4J^2-1)} S_2 \right]. \quad (11)$$

This leads to

$$\omega_{MM+1} = \omega_L [-1 - (a_J + b_J)\omega_L(2M+1)], \\ \omega_{-M-1-M} = \omega_L [-1 + (a_J + b_J)\omega_L(2M+1)], \quad (12)$$

where

$$\omega_L = \frac{G_z}{J(J+1)} \mu_B \frac{\mathcal{B}}{\hbar}, \quad (13)$$

and a_J and b_J are M -independent factors arising from $A(M, J)$ and $B(M, J)$, respectively. As is evident from Eqs. (11)–(13), condition (10) holds and hence the appearance of circularity $I_r - I_l$ is expected, I_r, I_l being fluorescence intensities in the cycle $J'' \rightarrow J' \rightarrow J'''$ possessing right-handed and left-handed circular polarization, respectively. Let us discuss the geometry of excitation and observation, cf. Fig. 2. The \hat{E} -vector of linear polarized excitation is directed at spherical angles θ, φ , whilst the direction of observation is chosen along y axis. Expressions for $I_r - I_l$ and $I_r + I_l$ at arbitrary θ, φ are given in Ref. 1. The optimal θ value equal to $\pi/4$, will be supposed in further treatment, and we obtain

$$I_r - I_l \propto \sum_M \frac{\Gamma_p(\Gamma \sin \varphi + \omega_{MM+1} \cos \varphi)}{\Gamma^2 + \omega_{MM+1}^2} \\ \times (C_{J''M+11-1}^{J'M} C_{J''M+110}^{J'M+1} - C_{J''M10}^{J'M} C_{J''M11}^{J'M+1}) \\ \times (C_{J''M10}^{J'M} C_{J''M11}^{J'M+1} + C_{J''M+11-1}^{J'M} C_{J''M+110}^{J'M+1}). \quad (14)$$

where $C_{ab\theta}^{\gamma}$ are Clebsch–Gordan coefficients, Γ is the excited state relaxation rate and Γ_p is the pumping (excitation) rate.

Figure 3 demonstrates the results of numeric calculation of the expected value of circularity rate $\mathcal{C} = (I_r - I_l)/(I_r + I_l)$ as dependent on a dimensionless parameter ω_L/Γ

$\Gamma \propto \mathcal{B}$, cf. Eq. (13). The $I_r + I_l$ value has been calculated according to Eq. (15) from Ref. 1. Fig. 3(a) demonstrates the case when $\varphi = \pi/2$ which is fulfilled when the exciting beam is perpendicular to the direction of observation, cf. Fig. 2. Figure 3(b) refer to the geometry when $\varphi = 0$, which can be achieved when fluorescence is observed along the exciting beam direction. Parameters involved in the calculation refer to the $B^3\Sigma_u^-(1_{\bar{u}}^-)$ state of $^{130}\text{Te}_2$ with $v_1 = 2$ ($J = 96$), as studied in Refs. 13, 14, and 16. The $J-1 \rightarrow J \rightarrow J+1$ cycle was considered. We used here $G_z = -1.86$ and $\Gamma = \tau^{-1} = 8.55 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ obtained from Hanle effect and lifetime measurements. Deperturbed molecular constants were taken from Refs. 13 and 22.

Curves 1 in Figs. 3(a) and 3(b) correspond to the situation when we suppose $G_{\pm} = 0$ in Eqs. (3) and (11) leading to $b_J = 0$ in Eq. (12). Thus we are neglecting the magnetic field induced $1_{\bar{u}}^- \sim 0_u^+$ interaction. This assumption means that the G_z is the only parameter describing the magnetic energy, and the quadratic term arises due to $1_{\bar{u}}^- \sim 1_u^+$, $\Delta J = \pm 1$ interaction. As may be seen, curve 1 in Fig. 3(a) is of dispersion type, being an odd ω_L/Γ function with a maximum at $\omega_L/\Gamma \sim 1.5$, and the appearing circularity does not exceed 0.1. The orientation signal $\mathcal{C}(\omega_L/\Gamma)$ in Fig. 3(b), cf. curve 1, is an even ω_L/Γ function and shows a more subtle form changing its sign in the vicinity of $\omega_L/\Gamma = 1$. The fact that curves in Fig. 3(a) are odd by reversing the magnetic field whilst those in Fig. 3(b) are even has a simple geometric interpretation. The orientation is always created perpendicular to the plane defined by the light \hat{E} vector and the direction of perturbation causing alignment-orientation conversion.^{1,8} In the case of Figs. 3(a) and 3(b) the created orientation is perpendicular to the \hat{E}, \mathcal{B} plane. The appeared orientation starts to precess in the magnetic field \mathcal{B} . For the geometry of Fig. 3(a) the orientation is created perpendicular to the direction of observation. Hence, the fluorescence circularity depends strictly on the direction of precession (defined by the sign

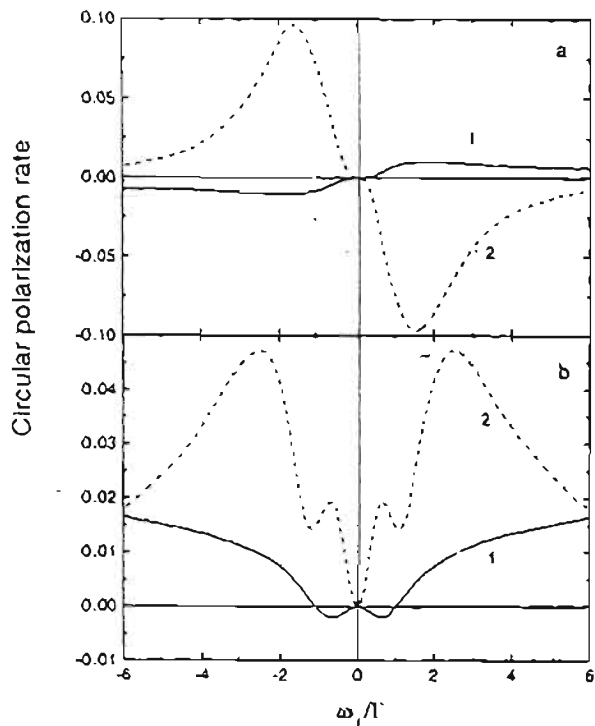


FIG. 3. Calculated circularity rate \mathcal{C} as dependent on parameter ω_L/Γ , which is proportional to magnetic field strength \mathcal{B} . (a) For E vector directed at $\theta = \pi/4$, $\varphi = \pi/2$ (cf. Fig. 2), (b) $\theta = \pi/4$, $\varphi = 0$. Curves 1 correspond to $G_{\pm} = 0$. Curves 2 correspond to $G_{\pm} = 2.9$.

of magnetic field) and can be described by the odd type $\mathcal{C}(\mathcal{B})$ function. In the case of geometry of Fig. 3(b) the orientation is created in the direction of observation. It means that the observed fluorescence circularity is independent on the direction of precession of orientation and can be described by the even type $\mathcal{C}(\mathcal{B})$ function.

Let us now include magnetic field induced $1_u^- \sim 0_u^+$ mixing which follows the selection rule $\Delta J = \pm 1$. Using molecular constant sets¹³ for 1_u^- and 0_u^+ states we get for $v_1 = 2(J = 96)$ the following values for the sums entering Eq. (11): $S_1 = -0.019$ 1/cm⁻¹, $S_2 = -0.029$ 1/cm⁻¹. If the G_{\pm} value is known, G_{\pm} remains the only adjustable parameter. Curves 2 in Fig. 3(a) and 3(b) demonstrate the total circularity signal which appears owing to both $1_u^- \sim 1_u^+$ and $1_u^- \sim 0_u^+$ Zeeman mixing. The concrete $G_{\pm} = 2.9$ value was used as established in Ref. 13 by "global" deperturbation analysis from simultaneous processing of magnetic and radiative data. As is seen, the circularity caused owing to $1_u^- \sim 0_u^+$ interaction dominates in this case. Circularity signals, as shown by curves 1 and 2 for the more simple dependence in Fig. 3(a), are of opposite sign due to the opposite sign of a_j and b_j in Eq. (12). Figure 4 demonstrates high sensitivity of the appeared orientation signal to G_{\pm} changes. Hence, it is promising to use the alignment-orientation conversion effect in order to determine G_{\pm} values and thus to pass to the matrix element of the heterogeneous electronic interaction.

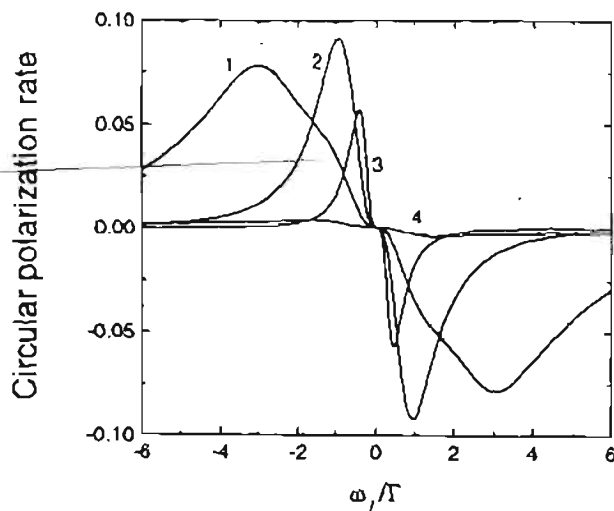


FIG. 4. The same dependence as shown by curve 2 in Fig. 3(a) for different G_{\pm} values: (1) $G_{\pm} = 8$, (2) $G_{\pm} = 4$, (3) $G_{\pm} = 2$, (4) $G_{\pm} = 1$.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Molecular fluorescence from ¹³⁰Te₂ vapor was induced by a linear polarized line 514.5 nm from an Ar⁺ laser operating in a multimode regime. The tellurium isotope was held in a fused silica cell at a temperature $T = 650$ K and connected with a vacuum system through a dry valve. The R-type molecular transition ($X1_g^-, v'' = 4, J'' = 95$) \rightarrow ($B1_u^-, v' = 2, J' = 96$) was excited.⁹

The degree of circularity was measured at the geometry shown in Fig. 2 when $\theta = \pi/4$, $\varphi = \pi/2$. The external magnetic field was varied between $\mathcal{B} = -0.4$ and $+0.4$ T. The results for a fluorescence transition ($B1_u^-, v' = 2, J' = 96$) \rightarrow ($X1_g^-, v'' = 8, J'' = 97$) are presented in Fig. 5, showing the appearance of circularity up to $\mathcal{C} = 0.05$. The solid line was calculated in the same way as the curve 1 in Fig. 3(a) using G_{\pm} as the only nonlinear fitting parameter, and the value $G_{\pm} = 2.72$ yielding by fitting is in excellent agreement with the results obtained in a

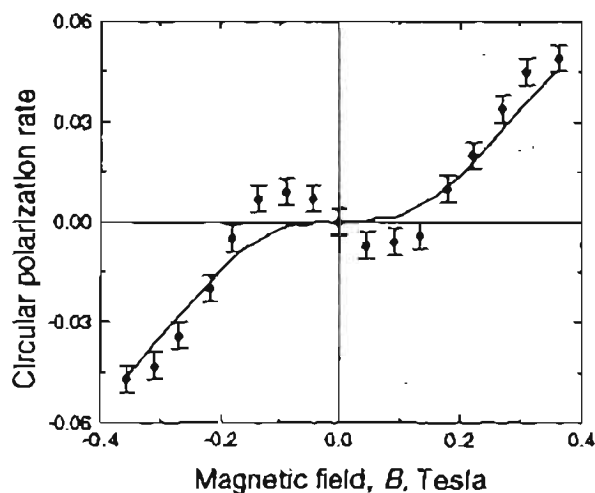


FIG. 5. Measured circularity signal for $v_1 = 2 (J = 96)$ level of $B^3\Sigma_u^-(1_u^-)$ state in ¹³⁰Te₂. Full line is obtained by fitting according to Eq. (17).

different way in Ref. 13. As it may be seen from Fig. 5, the general behavior of the calculated dependence reflects, to a major extent, the main behavior of the measured circularity values. It seems, however, that one can notice some distinction which is beyond the statistical error limit. The discrepancy in the small \mathcal{B} region can not be explained by accounting for the simultaneous $1_u^-, 0_u^+$, and 1_u^+ interaction, which gives an additional contribution to the quadratic Zeeman term in Eqs. (3) and (11) and is able to change only slightly the G_{\pm} value yielded by fitting, without changing the shape of the signal at a small magnetic field. The higher order magnetic terms not involved in our description are also unable to produce the structure. Thus, up to now we can only suppose that the discrepancy may be due to either some systematic experimental errors, or else, because the broad excitation line approximation is not valid with sufficient precision.

It is interesting to compare the information available from magnetic field induced alignment-orientation conversion with that yielded by conventional L_z Zeeman factor measurements supposing the linear Zeeman effect conditions. Landé factors $g_{B0_u^+}$ of a diamagnetic ($\Omega=0$) $B0_u^+$ state of $^{130}\text{Te}_2$ were obtained in Ref. 15. The $g_{B0_u^+}$ values are determined by electron-rotation $0_u^+ \sim 1_u^+$ interaction with $\Delta J=0$. The $g_{B0_u^+}$ data interpretation needs, however, the notion of the electronic matrix element $\eta = \langle \Omega | J_{\sigma_{\pm}} | \Omega' \rangle$ for heterogeneous electron-rotation state mixing $|\Omega' - \Omega| = 1$ of the coupled 0_u^+ and 1_u^+ states. For weakly coupled levels we get^{13,15,22}

$$g_{B0_u^+} \approx 2G_{\pm}\eta \sum_{v'_i} \frac{\langle v_0 | B(R) | v'_i \rangle \langle v_0 | v'_i \rangle}{E_{0_u^+}^{v_0} - E_{1_u^+}^{v'_i}} \quad (15)$$

Hence, the $g_{B0_u^+}$ factor data yield only the product $G_{\pm}\eta$ and does not allow to determine G_{\pm} in a direct way. The η value for $0_u^+ \sim 1_u^+$ mixing in Te_2 was determined¹³ from energetic and radiative data as $\eta \approx 1.43$. This leads, for instance, to $G_{\pm} \approx 2.9$ for the $B0_u^+$ state level $v_0=0$ ($J=179$). This result is in a good agreement with the G_{\pm} values obtained in a direct and independent way in the present work. Such an agreement confirms once more that the G_{\pm} value is very close to 2η , and thus we have an additional reason for the conclusion¹³ that the $\text{Te}_2(1_u)$ state studied here is in main a $^3\Sigma_1$ component of the $B^3\Sigma_u^-$ state. Indeed, as follows from Eqs. (7) and (15), G_{\pm} and η are not independent, and $G_{\pm} \sim \eta = \langle \Omega | S_{\pm} | \Omega' \rangle$. Passing to Hund's case (a) basis set, we get $G_{\pm} \approx g_{\pm} \langle ^3\Sigma_0 | S_{\pm} | ^3\Sigma_1 \rangle = 2\eta$. If the 1_u state is a $^3\Pi_1$ component of the $A^3\Pi_u$ state according to the point of view of the authors of Refs. 9 and 10, it should be $G_{\pm} \approx g_{\pm} \langle ^3\Sigma_0 | L_{\pm} | ^3\Pi_1 \rangle = \eta$.

It is worth mentioning that the alignment-orientation conversion induced by nonlinear Zeeman mixing gives the possibility to study the weak intramolecular interaction effects via magnetic characteristics of not only diamagnetic but paramagnetic states as well. For instance, the 1_u^- state of Te_2 studied here was always treated as unperturbed by $1_u^- \sim 0_u^+$ interaction and its magnetic properties were described by the G_{\pm} value only.^{13,14,16}

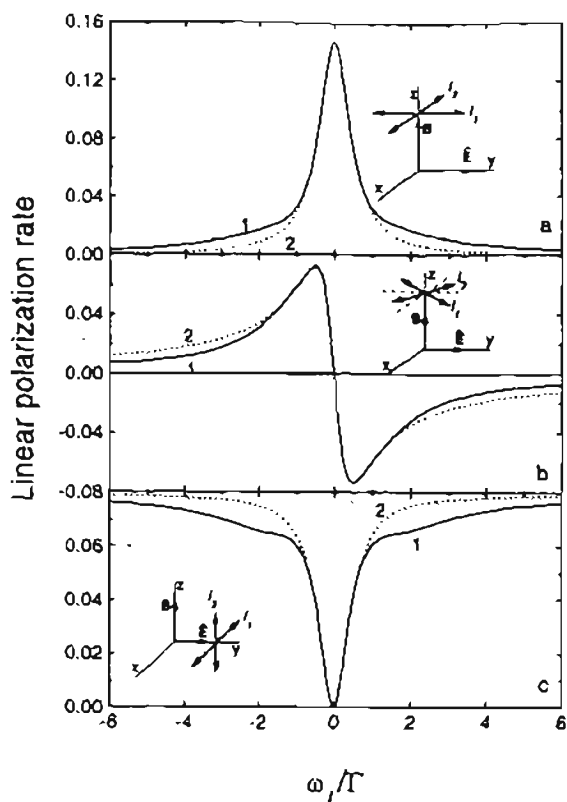


FIG. 6. Calculated linear polarization rate $\mathcal{P} = (I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)$ as dependent on ω_L/Γ for various observation-excitation schemes. Curve 1—with accounting on quadratic Zeeman term in Eq. (11), curve 2—the ordinary Hanle effect signal.

Let us now follow the influence of quadratic Zeeman effect terms in Eqs. (3) and (11) on the Hanle effect signal measured in linear polarization of laser induced fluorescence. The results of calculations of linear polarization rate $(I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)$ of fluorescence as dependent on magnetic field strength \mathcal{B} are presented in Fig. 6 for three different excitation-observation schemes for the same molecular transitions and parameters as in Fig. 5. As one may see, the dependencies accounting for nonlinear Zeeman term (curves 1) do not differ much from the signal caused by linear Zeeman effect (curves 2). The "traditional" Hanle signal of Lorentz shape, cf. Fig. 6(a), was the one used in the experiments^{14,16} in order to determine G_{\pm} for $v_1=2$ ($J=96$) of the $B^3\Sigma_u^-(1_u^-)$ state in $^{130}\text{Te}_2$. The uncertainty caused in this case by using the Lorentzian dependence does not considerably exceed the experimental error value. The most favorable is the situation in the case of dispersion shape signal, cf. Fig. 6(b), when one can determine G_{\pm} value from the positions of signal maxima without any influence of the quadratic Zeeman term. By contrast, the geometry presented in Fig. 6(c) leads to the largest changes due to the quadratic effect. Nevertheless, this geometry is very convenient technically and, besides, has its advantages allowing to measure both circularity rate and linear polarization rate in one and the same experimental scheme when the exciting light beam is directed orthogonally to both magnetic field and observation directions. One needs only to turn E vector of exciting beam to obtain

$\theta = \pi/4$ (cf. Fig. 2) and to remove the $\lambda/4$ plate. Thus at least at certain parameters of the studied molecular state it is possible to determine G_z from the linear polarization rate signal and G_{\pm} by measuring the circularity appeared at linear polarized excitation as a result of magnetic e/f mixing.

V. CONCLUDING REMARKS

We demonstrated and analyzed the transformation of alignment of molecular angular momenta into their orientation under the influence of nonlinear Zeeman effect. This effect of breaking the reflection symmetry manifests itself in the occurrence of fluorescence circularity under linear polarized excitation. Owing to the presence of a linear term of Zeeman energy the dispersion shape magnetic field dependence of the circularity signal can be observed if fluorescence is viewed in the plane containing the exciting light E vector and the magnetic field vector \mathcal{B} , the signal being zero in the case of pure quadratic external perturbation as in the case of Stark effect.¹ Sufficiently effective alignment-orientation conversion was registered in a 1_u^- component of $B^3\Sigma_u^-$ state of Te₂ caused predominantly by magnetic field induced $1_u^- \sim 0_u^+$ mixing with $\Delta J = \pm 1$. It is important to mention that since the linear Zeeman effect is not able to cause orientation, the registration of circularity at linear polarized excitation makes it possible to separate this effect from the own 1_u^- state paramagnetism. Hence, the measurement of magnetic properties can be used to study intramolecular interaction not only in diamagnetic ($\Lambda = 0$ or $\Omega = 0$) states which appeared to be an extremely sensitive test of weak perturbations^{3,15,18,23,24} but can be applied also to paramagnetic states. In doing so, it is possible by combining the circularity measurement with the traditional (linear) Hanle effect measurement to determine both matrix elements G_z and G_{\pm} of the electronic Landé factor, in one and the same experiment. Generally speaking, the emergence of circularity may serve as a test of any kind of external perturbation causing asymmetric magnetic sublevel splitting, including hyperfine structure effects. Finally, since the quite noticeable degree of orientation can be maintained, alignment-orientation conversion may be considered as an additional possibility to achieve orientation of a molecular ensemble.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to E. Tarasevich for assistance in measurements. Support from the Science Council of Latvia (Grant No. 90.467) is gratefully acknowledged.

- ¹M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **99**, 5742 (1993).
- ²V. N. Rebane, *Opt. Spektrosk.* **24**, 309 (1968).
- ³M. Lombardi, *Compt. Rend. B* **265**, 191 (1967).
- ⁴E. Chamoun, M. Lombardi, M. Carré, and M. L. Gaillard, *J. Phys. (Paris)* **38**, 591 (1977).
- ⁵T. Manabe, T. Yabuzaki, and T. Ogawa, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 637 (1981).
- ⁶N. G. Lukomsky, V. A. Polishchuk, and M. P. Chaika, *Opt. Spektrosk.* **58**, 474 (1985); **59**, 1008 (1985).
- ⁷M. Elbel, M. Simson, and Th. Strauss, *Ann. Phys. Leipzig* **47**, 467 (1990).
- ⁸M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3463 (1992).
- ⁹J. Verges, C. Effantin, O. Babaky, J. d'Incan, S. J. Prosser and R. F. Barrow, *Phys. Scr.* **25**, 338 (1982).
- ¹⁰J. Verges, J. d'Incan, C. Effantin, D. J. Greenwood, and R. F. Barrow, *J. Phys. B* **12**, 4301 (1979).
- ¹¹R. S. Ferber, O. A. Shmit, and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 393 (1982).
- ¹²R. S. Ferber, Ya. A. Harya, and A. V. Stolyarov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **47**, 143 (1992).
- ¹³E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* (in press).
- ¹⁴I. P. Klincare, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, *Opt. Spektrosk.* **67**, 1222 (1989) [*Opt. Spectrosc. (USSR)* **67**, 720 (1989)].
- ¹⁵I. P. Klincare, A. V. Stolyarov, M. Ya. Tamanis, R. S. Ferber, and Ya. A. Kharya, *Opt. Spektrosk.* **66**, 1018 (1989) [*Opt. Spectrosc. (USSR)* **66**, 595 (1989)].
- ¹⁶I. P. Klincare and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 63 (1991).
- ¹⁷L. Veseth, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 180 (1976).
- ¹⁸H. Lefebvre-Brion and R. F. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).
- ¹⁹M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules* (Wiley, New York, 1975).
- ²⁰J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **31**, 587 (1928).
- ²¹J. T. Hougen, *The Calculations of Rotational Energy Levels and Rotation Line Intensities in Diatomic Molecules*, NBS Monograph, 115 (Nat. Bur. Stand., Washington, D.C., 1970).
- ²²A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, L. E. Kuznetsova, Ya. A. Harya, and R. S. Ferber, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 290 (1990).
- ²³A. V. Stolyarov, I. P. Klincare, M. Ya. Tamanis, M. P. Auzinsh, and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **96**, 3510 (1992).
- ²⁴A. V. Stolyarov, I. P. Klincare, M. Ya. Tamanis, and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **98**, 826 (1993).

Separation of quadratic and linear external field effects In high J quantum beats

M. Auzinsh and R. Ferber

Department of Physics, University of Latvia, 19 Rainis Blvd, Riga LV-1586, Latvia

A. V. Stolyarov

Department of Chemistry, Moscow M. Lomonosov State University, Moscow, 119899, Russia

(Received 21 March 1994; accepted 22 June 1994)

We discuss quantum beats in electronically excited molecular states with high rotational angular momenta J appearing in time resolved fluorescence in conditions of quadratic and linear energy shift dependence on magnetic quantum number M and external field strength. Density matrix formalism is used to obtain in explicit form the expressions for time dependent fluorescence intensity after δ -function pulsed excitation. In case of pure quadratic Stark effect, which is typical for $^1\Sigma$ state diatomics, excited state quantum beats for $J \gg 1$ exhibit a regular, or "grill" structure, consisting of narrow equidistant "principal" peaks with equal relative amplitudes on the exponential decay background. At linear polarized excitation the time intervals between the adjacent peaks are $2\pi/\omega_{20}$, ω_{20} being the splitting frequency between coherently excited M -sublevels with $M=2$ and $M'=0$. If an admixture of linear contribution is present in field induced level shifts, the grill structure is superimposed by a single frequency harmonic modulation. A special geometry was found in which the quadratic beats are fully absent and the modulated grill pattern is brought into existence only by the influence of linear term. Such a case takes place when the light polarization vector in fluorescence is directed at 45° angle with respect to the exciting light polarization vector and yields the most sensitive way to separate quadratic and linear contribution. We considered the examples when the first order term appears by a combined action of electric and magnetic field, as well as due to the $e-f$ level electric field induced mixing, with the parameters typical for the NaK molecule.

I. INTRODUCTION

Laser quantum beat spectroscopy of molecules is based on the creation of a coherent superposition of energy eigenstates by a short laser pulse. During the emission process, the time resolved intensity is modulated at frequencies corresponding to energy differences of coherently excited states. The method is essentially Doppler-free and supplies the possibility to study directly the dynamics of an excited molecular state. To have an insight into the contemporary stage of

quantum beat spectroscopy of molecules one may recommend the overviews¹⁻⁴ and references therein. In particular, Stark induced quantum beat spectroscopy yields the most precise values of excited state electric dipole moments, which are a very sensitive measure of the electronic charge distribution in a molecular state while the magnetic, or Zeeman quantum beats yield Landé factor values.

Let us address quantum beats between magnetic sublevels (M) of a definite rotational (J) level which are split by an external magnetic or/and electric field. In the case of linear Zeeman effect, an isolated state with angular momentum J is split into $2J+1$ equidistant M -sublevels due to magnetic interaction with external magnetic field \mathbf{H} leading to energy shift

$$E_{\text{mag}}(M) = -g_J \mu_B H M. \quad (1)$$

pointing to the linear Zeeman energy H - and M -dependence. It is thus easy to achieve single frequency modulated fluorescence using, say, excitation by linear polarized light with

E1H. At this geometry only the magnetic sublevels M, M' , with $|M-M'|=2$, will be excited coherently and all corresponding splitting frequencies

$$\omega_{MM'} = \frac{E_{\text{mag}}(M) - E_{\text{mag}}(M')}{\hbar} = \frac{2g_J \mu_B H}{\hbar} \quad (2)$$

will coincide, being twice the Larmor frequency. From the Zeeman quantum beat signal the excited state Landé factor g_J value can be obtained.

The quantum beats induced by an external electric field (Stark quantum beats) possess, as a rule, a principal difference from the Zeeman quantum beats. Indeed, the Stark effect of a well resolved state with a definite parity (e or f) is of second order, that is, quadratic in the external electric field strength \mathcal{E} . The energy shift E_{el} of a state $|JM\rangle$ must be determined from perturbation theory using the perturbation Hamiltonian in the form

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}, \quad (3)$$

\mathbf{d} being the permanent electric dipole moment. This leads to a well known^{2,5-7} expression

$$E_{\text{el}}(J, M) = \sum_i [A_i(J) + B_i(J)M^2] d_i^2 \mathcal{E}_i^2, \quad (4)$$

where d_i is the \mathbf{d} projection on the i th principal axis of the molecule, while the coefficients A_i and B_i depend on molecular parameters, such as the rotational constant B_v . In contrast to the Zeeman effect, the energy shift in an electric field depends on M^2 . Heteronuclear diatomic (or linear) molecules in $^1\Sigma$ states, having only one permanent dipole mo-

ment component (d) along their internuclear axis, are the simplest examples of a pure quadratic Stark effect. For a $^1\Sigma$ state we have

$$B(J) = \frac{1}{B_e} \frac{3}{2J'(J'+1)(2J'-1)(2J'+3)} \quad (5)$$

This case was exploited for a number of diatomic molecules such as LiH and LiD,^{8,9} NaH,¹⁰ BaO,¹¹ and MgO (Ref. 12) in order to obtain d values in quantum beat experiments. The electric field induced splitting frequencies $\omega_{MM'}$ between coherently excited M -sublevels and, hence, the quantum beat frequencies turn out to be dependent not only on the difference $|M - M'|$ but also on the absolute values of magnetic quantum numbers M and M' . Therefore in the case of large angular momentum J' the beat signal becomes complicated, being a superposition of large number of contributions with different beat frequencies. In addition, the Stark energy E_{el} decreases rapidly with growing J' values, cf. Eqs. (4) and (5). Owing to that, observation of beats has been usually restricted in practice to small J' values, using most often excitation of $J' = 1$ or $J' = 2$ states.⁸⁻¹² At the same time, it is of interest to measure the J -dependence of the dipole moment.⁷

More generally, however, the additional external field induced energy shift can be a mixture of linear and quadratic terms. In a number of situations it is important to consider the terms proportional to $M^2 H^2$ in the mainly linear magnetic energy E_{mag} , or proportional to M^2 in the mainly quadratic electric energy expression E_{el} . Thus, in the case when a "broad line" laser pulse excites simultaneously both e and f components due to field-induced parity mixing, matrix elements diagonal in J, M of perturbation operator \mathcal{H}_{el} , see Eq. (3) appear, thus giving rise to the linear Stark effect. This becomes true when one has $|V_M|^2 \gg \Delta^2/4$, V_M being the Stark induced $e-f$ coupling matrix element, and Δ is the energy separation between the unperturbed opposite parity e, f levels.^{6,13} In the case of the Zeeman effect, the energies E_{mag} may possess a term quadratic in H due to intramolecular interactions of various origins,^{6,14} such as for instance, a magnetic field induced state mixing. In a number of cases the separation of different order contributions allows recognition of perturbations of various origins. The most sensitive method to separate the roles of first and second order terms is based on recording the effects caused exclusively by symmetry changes in the angular momentum distribution of the molecular ensemble. As was demonstrated in Refs. 15,16, the effect of a small second-order contribution in a mainly linear Zeeman effect can be extracted by measuring the appearance of fluorescence polarization circularity under linear polarized excitation, yielding valuable information about the intramolecular interaction parameters.

In the present paper we are analyzing the possibility to extract the relatively small linear admixture to the mainly quadratic electric field induced energy shift from the structure of quantum beats in the time domain. We shall consider the case when the first order term is caused by the presence of a magnetic field, as well as by electric field induced e, f state mixing. This goal can be achieved in a most sensitive way by using a special geometry for quantum beat observa-

tion. We shall pay attention to states with large rotational angular momentum, when the second order term results equidistant peaks in the time resolved fluorescence signal

II. GENERAL EXPRESSION FOR TIME RESOLVED FLUORESCENCE

A. Kinetic equations for density matrix

Let us assume that the broad line pulsed optical excitation had prepared the excited state density matrix $f_{MM'}$,¹⁷ supposing the initial (ground) state density matrix $\varphi_{\mu\mu'}$ to be diagonal over magnetic quantum numbers $M'' = \mu$; for simplicity $\varphi_{\mu\mu} = 1$ will be taken below. The kinetic equation can be then written in a comparatively simple form,¹⁸

$$\begin{aligned} \dot{f}_{MM'} = & \bar{\Gamma}_\rho \sum_{\mu} \langle M | \hat{\mathbf{E}}^* \mathbf{D} | \mu \rangle \langle M' | \hat{\mathbf{E}} \mathbf{D} | \mu \rangle^* \\ & - (\Gamma + i\omega_{MM'}) f_{MM'}, \end{aligned}$$

where

$$\bar{\Gamma}_\rho = \bar{G} \delta(0)$$

is the reduced absorption rate for a δ -function pulse, Γ is a total excited state relaxation rate, $\hat{\mathbf{E}}$ is the light polarization unit vector of the exciting light beam, \mathbf{D} is the transition dipole moment, and $\omega_{MM'}$ is the level splitting frequency caused by the static external field effect, cf. Eq. (2). It is easy to find the time evolution $f_{MM'}(t)$

$$f_{MM'}(t) = f_{MM'}(0) e^{-(\Gamma + i\omega_{MM'})t}.$$

The next task is to calculate the matrix elements $f_{MM'}(0)$. Using Wigner-Eckart theorem,¹⁹ we get

$$\begin{aligned} \langle M | \hat{\mathbf{E}}^* \mathbf{D} | \mu \rangle &= \sum_q (E^q)^* \langle M | D^q | \mu \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} \sum_q (E^q)^* C_{J''\mu 1q}^{J'M} (J' \| D \| J'') \end{aligned}$$

where E^q and D^q , $q = 0, \pm 1$ are cyclic components of $\hat{\mathbf{E}}$ and \mathbf{D} , $C_{\alpha\beta\gamma}^{\epsilon}$ are Clebsch-Gordan coefficients, and $(J' \| D \| J'')$ are reduced matrix elements of the electric dipole transition moment. After solving Eq. (6) with δ -function pulse excitation and accounting for Eq. (9), we arrive at

$$\begin{aligned} f_{MM'}(0) &= \bar{G} \sum_{\mu} \langle M | \hat{\mathbf{E}}^* \mathbf{D} | \mu \rangle \langle M' | \hat{\mathbf{E}} \mathbf{D} | \mu \rangle^* \\ &= \bar{G} \frac{|(J' \| D \| J'')|^2}{2J'+1} \sum_{\mu q_1 q_2} (E^{q_1})^* E^{q_2} C_{J''\mu 1q_1}^{J'M} \\ &\quad \times C_{J''\mu 1q_2}^{J'M'} \end{aligned}$$

This allows us to derive the time evolution $f_{MM'}(t)$ for arbitrary excited light polarization, which is determined by cyclic components E^q , which are related to the Cartesian components of the vector \mathbf{E} as

$$\vec{E}^{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (E_x - iE_y) = -\frac{1}{\sqrt{2}} E \sin \theta e^{-i\varphi},$$

$$E^0 = E_z = E \cos \theta, \tag{11}$$

$$\vec{E}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (E_x + iE_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} E \sin \theta e^{i\varphi},$$

where θ and φ are the spherical angles defining \vec{E} vector orientation in space.

Let us consider the case of linear polarized excitation, \vec{E} being orthogonal to the external field direction, or to the z axis of quantization. Supposing that $\theta = \varphi = \pi/2$ and taking $|\vec{E}| = 1$, we get from Eq. (11),

$$E^{\pm 1} = \frac{i}{\sqrt{2}}, \tag{12}$$

$$E^0 = 0.$$

By putting Eq. (12) into Eq. (10) and then into Eq. (8), after summation over μ , q_1 and q_2 , we finally obtain the time evolution of the nonvanishing density matrix elements in the form

$$f_{MM}(t) = \frac{G}{2} [(C_{J''M-111}^{J'M})^2 + (C_{J''M+111}^{J'M})^2] e^{-\Gamma t}, \tag{13}$$

$$f_{M-1M+1}(t) = \frac{G}{2} C_{J''M-111}^{J'M-1} C_{J''M+111}^{J'M+1} e^{-(\Gamma + i\omega_{M-1M+1})t}, \tag{14}$$

$$f_{M+1M-1}(t) = \frac{G}{2} C_{J''M-111}^{J'M-1} C_{J''M+111}^{J'M+1} e^{-(\Gamma + i\omega_{M+1M-1})t}, \tag{15}$$

where $G = \bar{G} |(J' \| D \| J'')|^2 / (2J' + 1)$ is the dynamic part of the absorption probability, whilst the Clebsch-Gordan coefficients characterize the angular dependence of light absorption ("geometric" factor). Expressions (14) and (15) demonstrate clearly that for linearly polarized excitation with $\vec{E} \perp z$, simultaneous transitions take place from the ground state sublevel $\mu = M$ to the excited state $M + 1$ and $M - 1$ magnetic sublevels, thus introducing a coherence between $M + 1$ and $M - 1$ states, which is characterized by the nondiagonal density matrix elements f_{M-1M+1} , f_{M+1M-1} , and results in quantum beats at the corresponding frequencies.

B. Fluorescence intensity in the time domain

The density matrix elements $f_{MM'}$ allow calculation of the fluorescence signal. If the light is emitted in a $J' \rightarrow J'_1$ transition, the fluorescence intensity with a definite polarization \vec{E}_1 can be found as^{17,18}

$$I_f(\vec{E}_1) = \bar{I}_0 \sum_{MM'\mu} \langle M | \hat{E}_1^* \mathbf{D} | \mu \rangle \langle M' | \hat{E}_1 \mathbf{D} | \mu \rangle^* f_{MM'} \\ \propto \frac{1}{2J'+1} \sum_{MM'} A_{M'M} f_{MM'}, \tag{16}$$

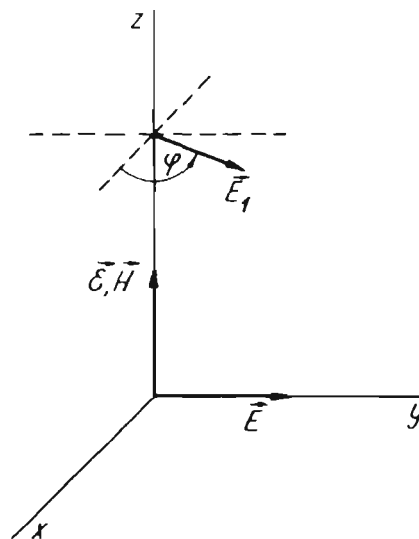


FIG. 1. Geometry of excitation and observation of fluorescence. \vec{E} and \vec{E}_1 are polarization vectors for excitation and observation of fluorescence.

where matrix elements $A_{M'M}$ form the so-called "observation matrix." For the observation geometry shown in Fig. 1, the E_1^q components are

$$E_1^{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\mp i\varphi}, \quad E_1^0 = 0. \tag{17}$$

Applying Wigner-Eckart theorem (9), after summation over μ , q_1 , and q_2 , one can obtain the nonvanishing $A_{M'M}$ elements as

$$A_{MM} = \frac{1}{2} [(C_{J''M-111}^{J'M})^2 + (C_{J''M+111}^{J'M})^2], \\ A_{M-1M+1} = -\frac{1}{2} e^{2i\varphi} C_{J''M+111}^{J'M+1} C_{J''M-111}^{J'M-1}, \tag{18} \\ A_{M+1M-1} = -\frac{1}{2} e^{-2i\varphi} C_{J''M-111}^{J'M-1} C_{J''M+111}^{J'M+1}.$$

Putting Eqs. (13)–(15) and (18) into Eq. (16), we arrive at a time dependent intensity expression in explicit form

$$I_f(t) \propto \frac{1}{4J'+1} e^{-\Gamma t} \sum_M \{ [(C_{J''M-111}^{J'M})^2 + (C_{J''M+111}^{J'M})^2] [(C_{J''M-111}^{J'M})^2 + (C_{J''M+111}^{J'M})^2] - \cos(\omega_{M+1M-1}t - 2\varphi) \\ \times C_{J''M-111}^{J'M-1} C_{J''M+111}^{J'M+1} C_{J''M-111}^{J'M-1} C_{J''M+111}^{J'M+1} \}. \tag{19}$$

As may be seen, the exponential decay of fluorescence intensity is harmonically modulated at frequencies ω_{M+1M-1} .

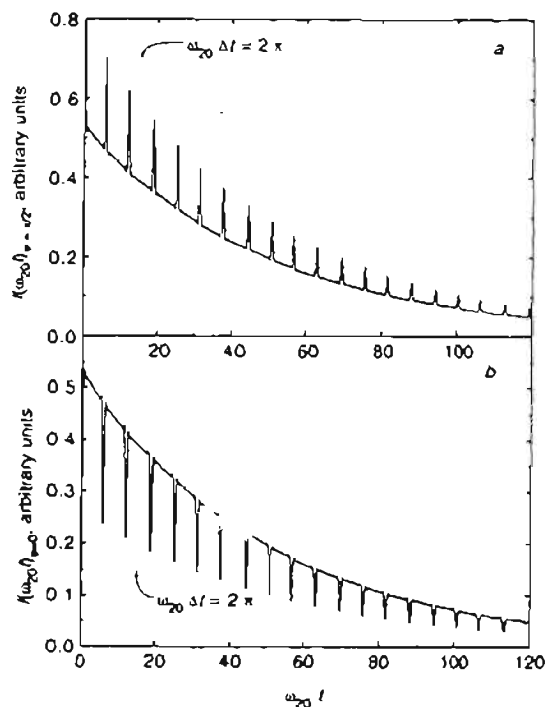


FIG. 2. Numerical simulation of quadratic Stark effect induced "grill" quantum beat structure in fluorescence from $J' = 10$. (a) Parallel direction of excitation (\mathbf{E}) and observation (\mathbf{E}_1) vectors, when $\varphi = \pi/2$ in Fig. 1. (b) Orthogonal direction of \mathbf{E} and \mathbf{E}_1 , when $\varphi = 0$ in Fig. 1.

III. SPECIFIC QUANTUM BEAT MANIFESTATIONS IN EXCITED STATES WITH $J \gg 1$

A. Pure quadratic Stark quantum beats

An impressive amount of experimental results with the aim to determine molecular electric dipole moments has been obtained by the second-order Stark quantum beats method for the $^1\Sigma$ -type excited states, cf. Refs. 7–12. The obtained data and the description of the beat signal are restricted however to small J' values ($J' = 1$ or 2 typically). Let us examine the beat signal given by Eq. (19) at $J \gg 1$. In the simplest case of Stark induced energy shifts given by Eqs. (4) and (5), one gets

$$\omega_{M+1, M-1} = 12MB(J) = M\omega_{20}. \quad (20)$$

Hence, as it is easy to see, all frequencies $\omega_{MM'}$ entering Eq. (19) will be integer multiples of the frequency ω_{20} , which corresponds to the splitting between the magnetic sublevels $M = 2$ and $M' = 0$ and serves as the "fundamental" beat frequency. To observe the beats during the fluorescence decay time, one has therefore to apply a static electric field of sufficient strength to $\omega_{20}/\Gamma \geq 1$.

A concrete example of such beat signal manifestation is given in Fig. 2 for a $Q \rightarrow Q$ -type molecular transition with $J'' = J' = J''_1 = 10$. Figure 2(a) demonstrates the case when linear polarization vectors in excitation (\mathbf{E}) and observation (\mathbf{E}_1) are parallel to each other, that is when $\varphi = \pi/2$ in Fig. 1. The signal in Fig. 2(b) corresponds to orthogonally polarized excitation and observation vectors, when $\varphi = 0$ in Fig. 1. The beat signal consists of equidistant "principal" peaks, the

sharpness of which becomes more pronounced with growing J' . Such a structure follows from analysis of the conditions of constructive interference in the fluorescence signal, cf. Eq. (16), of the density matrix elements $f_{MM'}$ given by Eqs. (14), (15) for linear dependence of $\omega_{M-1, M+1}$ on M , cf. Eq. (20). Indeed, for $M = 1, 2, \dots$ we have $\omega_{20} = 12B(J)$, $\omega_{31} = 24B(J), \dots$. This means that the phases of all matrix elements $f_{M+1, M-1}$, $f_{M-1, M+1}$ are again in coincidence after the time interval $\Delta t = 2\pi/\omega_{20}$. As follows from the second term in Eq. (19), this provides the constructive contribution of all $f_{M+1, M-1}$ and $f_{M-1, M+1}$ in the fluorescence intensity $I_f(t)$.

It is interesting to note that such "Stark grill" structure resembles the light diffraction pattern produced by a diffraction grating in optics. In the case of diffraction grating with N slits, between each two adjacent "principal maxima" we have $N-2$ small secondary maxima, separated by $N-1$ points of zero intensity. Similarly, in the case of pure quadratic Stark quantum beats from a level J' , between each two adjacent "principal peaks" we have $J'-2$ small secondary peaks (practically indistinguishable in the scale of Fig. 2), separated by $J'-1$ points of zero deflection from exponential decay. In both cases the intensity of the secondary peaks decreases rapidly as N or J' increase while the principal maxima are becoming sharper. It is interesting that the similar "Stark grill" structure has been predicted in Ref. 20 for nonoptical Stark induced orientation of previously aligned ground $^1\Sigma$ state beam molecules, which are moving with velocity v , passing through an \mathcal{E} field region of length L , the angle between \mathcal{E} and v being $\pi/4$.

To give an idea of "grill" Stark beat manifestation in a specific molecule, we have chosen in Fig. 2 the parameters typical for the NaK molecule in its $(3)^1\Sigma^+$ state,^{21,22} namely $B_v = 0.059 \text{ cm}^{-1}$, $d = 2 \text{ D}$, $\Gamma = 8.97 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. According to Eqs. (4) and (5), this leads to $\omega_{20} = 4.488 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ for $J' = 10$ at electric field strength $\mathcal{E} = 100 \text{ kV/cm}$, when the "grill" structure is well developed during the lifetime of the excited state after pulsed excitation at $t = 0$. The "grill" signals seem to be a source of obtaining precise permanent electric dipole moment values and/or rotational constant values (B_v) for high J' excited states. It should be stressed that from another point of view, such a structure is an indication that the energy shifts are produced by a pure quadratic Stark effect, because even a small deviation of $E_{el}(J, M)$ from Eq. (4) will, as will be shown below, drastically change the beat pattern.

B. Separation of linear and quadratic contributions

Let us now assume that the additional energy shift caused by an external field contains a linear term with respect to M , which is an admixture into the mainly quadratic dependence of energy shifts on M values. The most obvious example is simultaneous Stark-Zeeman quantum beats. Such beats for the states with low J' values were observed by Bruyat and Zare²³ on NO_2 molecules in combined electric and magnetic fields.

Let us suppose that both static electric and magnetic field vectors are directed along the z -axis, cf. Fig. 1. Figure 3 demonstrates the expected changes in the beat signal which

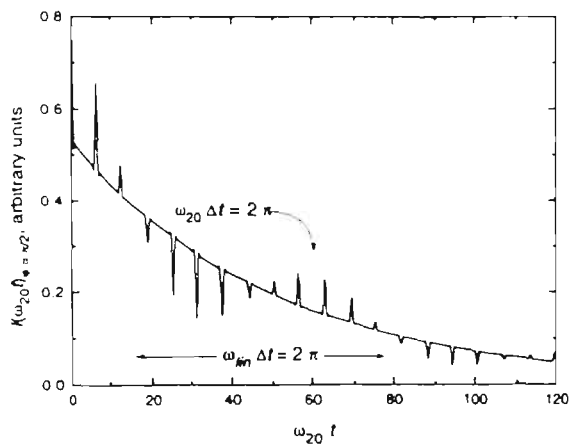


FIG. 3. Changes in beat structure shown in Fig. 2(a) when external magnetic field $\mathbf{H} \parallel \mathcal{Z}$ is applied, producing a linear magnetic splitting, $\omega_{lin} = 2g_J \mu_B H / \hbar = 0.1 \omega_{20}$.

has been shown in Fig. 2. In addition to the Stark energy level splitting ω_{M+1M-1} , assume that the magnetic field produces a level splitting between $M+1$ and $M-1$ states equal to $\omega_{lin} = 0.1 \omega_{20}$, which is M -independent, cf. Eq. (2). Figure 3 demonstrates that the "grill" structure becomes harmonically modulated by a single frequency ω_{lin} .

The signal possesses more interesting features when fluorescence is observed which is linearly polarized at angle $\varphi = \pi/4$ (cf. Fig. 1). For this geometry, the pure quadratic beats are absent, as may be seen from Fig. 4(a), the only difference of which from the curves in Fig. 2 is that φ is equal to $\pi/4$. The situation changes drastically under the in-

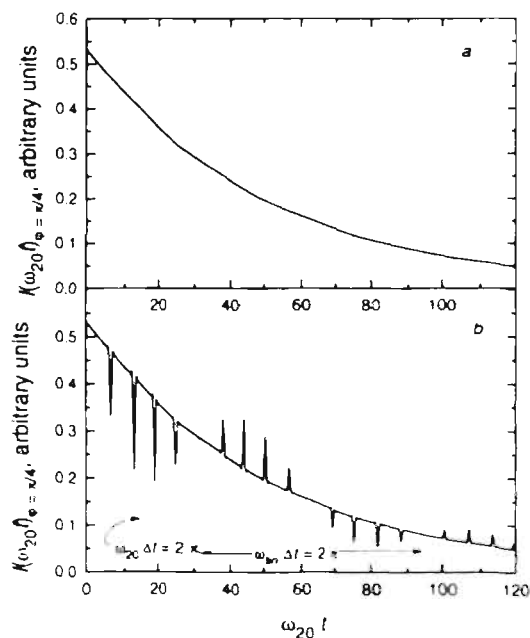


FIG. 4. Fluorescence decay observed at the angle $\widehat{\mathbf{E}}, \mathbf{E}_1 = \pi/4$ between the excitation (\mathbf{E}) and observation (\mathbf{E}_1) vectors (a) "Pure" quadratic Stark effect, as in Fig. 2 (b) An additional magnetic field is applied, as in Fig. 3.

fluence of a linear contribution to the level splittings, when both Stark and Zeeman beats are again pronounced and well separable, see Fig. 4(b).

It ought to be noted that it is a manifestation of the linear M -level tuning which brings back into existence the "grill" structure caused by quadratic Stark effect. In other words, in this geometry the appearance of the peaks in the fluorescence decay is caused exclusively by the presence of the linear energy term, thus being a very sensitive test of the presence of the latter.

It seems interesting to suggest a pictorial explanation of the situation depicted in Fig. 4. For this purpose let us turn to a vector model. Excitation by pulsed linearly polarized light creates an anisotropic spatial distribution of excited state angular momenta \mathbf{J}' .^{19,24} This distribution possesses cylindrical symmetry with respect to the \mathbf{E} -vector, being symmetrical with respect to reflection in the plane which is orthogonal to the \mathbf{E} direction. The magnetic field \mathbf{H} causes all momenta \mathbf{J}' of the molecular ensemble to precess around the z -axis. As follows from Eq. (1), all angular momenta \mathbf{J}' , with any M value (which now define the angle between \mathbf{J}' and z), will precess around \mathbf{H} with the same angular velocity. The whole "rosette of \mathbf{J}' -vectors" will therefore precess as a single entity, maintaining its shape! It is clear that such a precession leads to harmonic modulation of the exponential decay at twice the Larmor frequency, when fluorescence is viewed, say, in the z -direction through a linear polarizer which defines the \mathbf{E}_1 -vector, cf. Fig. 1, at any φ value. This is a well known²⁵ "classical" interpretation of pure magnetic (Zeeman) quantum beats.

The situation is essentially different in case of the second order Stark effect. As follows from electric field energy level expressions (4) and (5), the angular momenta \mathbf{J} possessing different M values will now, after time interval t , rotate around z through different angles. Moreover, the direction of rotation for two angular momentum spatial orientations determined by $+M$ and $-M$ will be opposite. The beat frequencies will therefore be dependent on \mathbf{J}' spatial orientation. A rephasing effect must occur after a definite time interval, when the initial \mathbf{J}' distribution is again restored, producing peaks in fluorescence, cf. Fig. 2. There exists, however, a special angle between \mathbf{E} and \mathbf{E}_1 , cf. Fig. 1, which is equal to $\pi/4$, when the special rotation will not produce any detectable change in emitted light intensity, as in Fig. 4(a). An intuitive explanation of this fact is as follows. At $\varphi = \pi/4$ the rotation around $\mathcal{Z} \parallel z$ of the half of \mathbf{J}' 's, say, with $M > 0$, will lead to an increase of fluorescence, whilst the other half, with $M < 0$, due to a rotation in the opposite sense, will lead to a decrease of the fluorescence by the same amount. Of course, such cancellation follows also from a formal analysis of the influence on the fluorescence intensity of the second term in Eq. (19), in which the even function $\cos(\omega_{M+1M-1}t - 2\varphi)$ can be replaced at $\varphi = \pi/4$ by the odd function $-\sin(\omega_{M+1M-1}t)$, and, as a result the terms with $\pm M$, in the summation over M will cancel each other in the case of a pure quadratic Stark effect. If now an additional external magnetic field \mathbf{H} is applied in the $\mathcal{Z} \parallel z$ direction, the symmetry of \mathbf{J}' 's with respect to the \mathbf{E} -vector is broken due to even a slight precession of the before \mathbf{J} distribution about \mathbf{H} ,

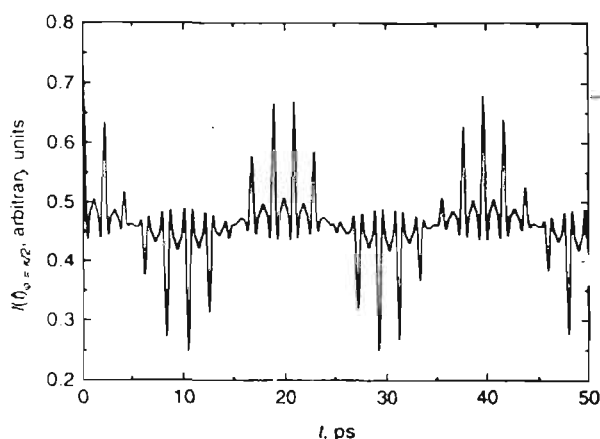


FIG. 5. Numeric simulation of quantum beat signal for a ${}^1\Pi$ state with combined first and second order Stark effects, for $J' = 5$, $\mathcal{E} = 100$ kV/cm.

thus restoring immediately the simultaneous manifestations of both second order Stark and first order Zeeman quantum beats in fluorescence with $\varphi = \pi/4$, cf. Fig. 4(b).

Now let us consider the case when the linear term appears as a result of a Stark effect in a state with $\Lambda \neq 0$ due to electric field induced $e-f$ mixing. An optical ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$ transition produces molecules in either e or f states, which are now coupled by the Stark interaction. The theory of Stark spectroscopy in a ${}^1\Pi$ state is given in Ref. 13, while the experiments with the $B {}^1\Pi$ state of NaK molecule has been carried out in Ref. 26. In that case the Stark energy of the $e-f$ complex takes the form

$$E_{el} = E_{el}^{rot}(J, M) \pm \frac{1}{2} \sqrt{[qJ'(J'+1)]^2 + 4 \left[\frac{d\mathcal{E}M}{J'(J'+1)} \right]^2}, \quad (21)$$

where $E_{el}^{rot}(J, M)$ is the so-called rotational term defined by Eq. (4) and plus or minus signs correspond to e or f components. It is easy to imagine that at high electric field strength, when the term $\Delta = qJ'(J'+1)$ in Eq. (21), which reflects the Λ -doubling, may be negligible, the conditions are met for linear with respect to M and \mathcal{E} an electric energy expression, and

$$E_{el} \approx E_{el}^{rot}(J, M) \pm \frac{d\mathcal{E}|M|}{J'(J'+1)}. \quad (22)$$

For large \mathcal{E} and not very large J' values the quadratic term may dominate in expression (21), and we again may expect the exhibition of a "grill" structure, which is modulated by a single harmonic frequency. A specific example for such a case in a $Q \rightarrow Q$ transition at $J' = 5$ is shown in Fig. 5, where the parameters correspond to the NaK molecule in the $D {}^1\Pi$ state, namely $d = 7.5$ D,²² $\tau \approx 20$ ns,²⁷ $B_v = 0.0677$ cm⁻¹,²⁸ and the electric field strength is assumed to be 100 kV/cm. The signal in Fig. 5 is calculated assuming that "total" $e-f$ mixing has taken place between all magnetic sublevels, except $M = 0$. The fact that the $M = 0$ sublevels of e and f components are not mixed by the electric field causes the minor distortion in the beat signal, leading only to the in-

crease of the amplitudes of the secondary peaks, cf. Fig. 5. Despite these distortions, we can still clearly distinguish the two structures in the fluorescence kinetics. The fast one consists of the sharp peaks, the separation of which is determined by ω_{20} , while the slow modulation of the intensity of those peaks is determined by the second summand in Eq. (22) being linearly dependent on \mathcal{E} and M . Of course, in the present example, due to large d product and relatively small J values, the modulated Stark grill structure shows itself at a time scale which is much smaller than the lifetime $\tau = \Gamma^{-1}$.

IV. CONCLUSIONS

We have demonstrated that a simplification of Stark quantum beat structure in the time domain may be achieved for excited molecular states with $J' \gg 1$ in the case of "pure" quadratic M -level splitting. The Stark beat pattern then exhibits the "grill" structure consisting of equidistant narrow peaks, the separation of which yields the value of the permanent electric dipole moment. A quantitative calculation leads to the expectation that such a structure could be recorded during the typical fluorescence decay time of a few tens of nanoseconds, for J' values up to, say, $J' = 20$ or more, for an excited state with the permanent electric dipole moment of an order of 1 D, since electric field strengths of 100–300 kV/cm are now achievable. From another point, such a beat pattern may be useful for optical control of electric field strength.

The manifestation of high J state quantum beats is changed when an admixture of a linear term is present in the M -level energy dependence on external field. Namely, the peak amplitudes are now harmonically modulated with 100% depth at the single frequency of the coherently excited M -level splitting which is caused by the contribution of the linear term. This permits separation of the quadratic and linear contributions to the energy shifts. The most sensitive probe of the presence of the linear term can be achieved in a special geometry, when the quadratic beats would not be observed if the linear term were absent. Such a method is based on the breaking of the cylindrical symmetry of the angular momentum distribution of the \mathbf{E} vector of the linear polarized excitation. We believe that the extraction of different order contributions to the external field induced energy shifts is of practical value since detailed information on the magnetic level tuning is, as a rule, not available from direct measurements.

ACKNOWLEDGMENT

M. Auzinsh and R. Ferber are grateful to Professor Richard Zare and his wife Susan for considerable support during this investigation.

¹ H. Bitto and J. R. Huber, *Acc. Chem. Res.* **25**, 65 (1992).

² E. Hack and J. R. Huber, *Int. Rev. Phys. Chem.* **10**, 287 (1991).

³ H. Bitto and J. R. Huber, *Opt. Commun.* **80**, 184 (1990).

⁴ P. M. Felker and A. H. Zewail, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 265 (1988).

⁵ V. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1976).

⁶ M. Mizushima, *Theory of Rotating Diatomic Molecules* (Wiley, New York, 1975).

- ⁷M. Brieger, *Chem. Phys.* **89**, 275 (1984).
- ⁸M. Brieger, A. Hese, A. Renn, and A. Sodeik, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 465 (1980).
- ⁹M. Brieger, A. Renn, A. Sodeik, and A. Hese, *Chem. Phys.* **75**, 1 (1983).
- ¹⁰M. Brieger, A. Hese, A. Renn, and A. Sodeik, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 153 (1981).
- ¹¹H. S. Schweda, A. Renn, H. Busener, and A. Hese, *Chem. Phys.* **98**, 157 (1985).
- ¹²H. Busener, F. Heinrich, and A. Hese, *Chem. Phys.* **112**, 139 (1987).
- ¹³J. Derouard and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **85**, 134 (1986).
- ¹⁴H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).
- ¹⁵M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **99**, 5742 (1993).
- ¹⁶J. P. Kline, M. Ya. Tamanis, A. V. Stoloyarov, M. P. Auzinsh, and R. S. Ferber, *J. Chem. Phys.* **99**, 5748 (1993).
- ¹⁷C. Cohen-Tannoudji, *Ann. de Phys. (Paris)* **7**, 423, 469 (1962).
- ¹⁸M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. A* **43**, 2374 (1991).
- ¹⁹R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- ²⁰M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3463 (1992).
- ²¹R. F. Barrow, R. M. Clements, G. Delacr ez, C. Effantin, J. d'Incan, A. J. Ross, J. Verg es, and L. Woste, *J. Phys. B* **20**, 3047 (1987).
- ²²W. J. Stevens, D. D. Konowalow, and L. B. Ratcliff, *J. Chem. Phys.* **80**, 1215 (1984).
- ²³P. J. Brucat and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **73**, 100 (1983).
- ²⁴M. P. Auzinsh and R. S. Ferber, *Usp. Fiz. Nauk* **160**, 73 (1990) [*Sov. Phys. Usp.* **33**, 833 (1990)].
- ²⁵E. B. Alexandrov, *Usp. Fiz. Nauk* **107**, 595 (1972).
- ²⁶J. Derouard, H. Debontde, T. D. Nguyen, and N. Sadeghi, *J. Chem. Phys.* **90**, 5936 (1989).
- ²⁷J. Pfaff, M. Stock, and D. Zevgolis, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 310 (1979).
- ²⁸W. Demtroder (private communication).

Alignment–orientation transition at optical excitation of molecules in magnetic field

M. Auzinsh^a

^aDepartment of Physics, University of Latvia,
19 Rainis boulevard, Riga LV–1586, Latvia

Angular momentum alignment–orientation transition is analyzed for the ground state of diatomic or linear molecules subjected to the dynamic Stark effect. Analytical expressions are derived for the orientation value. It is shown that, first, orientation of angular momenta resulting from the action of the dynamic Stark effect is a nonlinear process which depends quadratically on the intensity of the irradiating light; second, it is a quantum effect and disappears for the states with large angular momenta; and, third, it occurs only in the presence of an external magnetic field.

1. INTRODUCTION

As a result of linearly polarized light absorption alignment of the angular momentum of the excited state of the ensemble of atoms or molecules occurs. For diatomic molecules in the gas phase this means, in particular, that there appears a preferred plane in which the optically excited molecules predominantly rotate.

Various mechanisms of an alignment–orientation transition have been studied. Such a transition means that in the selected plane the direction of the rotation is also defined, and the angular momentum of the ensemble of molecules become oriented. For review see [1] and references therein. The orientation of the molecular ensemble can be detected as appearance of circularly polarized radiation in the laser induced fluorescence. To achieve such a transition an external anisotropic perturbing factor—external field or anisotropic collisions—is necessary, in addition to the exciting light.

The influence of the external field manifests itself as the removal of the degeneracy of the rotational level J over the magnetic quantum number M as a result of the energy E_M shift of the magnetic sublevel $|J, M\rangle$. In the frequency scale the splitting of magnetic sublevels can be written as $\omega_{MM'} = (E_M - E_{M'})/\hbar$. In the case of broad band linear absorption (weak exciting light) and external field as a perturbing factor the necessary condition for the alignment–orientation transition is [1]

$$\omega_{MM\pm 1} \neq \omega_{-M\mp 1-M}. \quad (1)$$

This means that the external magnetic field which causes ordinary Zeeman effect, when $E_M \propto M$ can not cause the alignment–orientation transition in the case of weak excitation.

The situation is different in the case of strong exciting light when the absorption is nonlinear. Now light with a wide spectral range in the case the center of the profile

of the exciting light does not coincide with the center of the absorption line, and, in the presence of the external magnetic field, an alignment-orientation transition can take place as a result of the dynamic Stark effect. This requires the Stark shift of the absorption frequency

$$\omega_S = \frac{1}{\hbar^2} \text{v.p.} \int \frac{I(\omega_l) |\langle J' || \hat{d} || J'' \rangle|^2 \omega_0}{2(\omega_l^2 - \omega_0^2)} d\omega_l, \quad (2)$$

where $\langle J' || \hat{d} || J'' \rangle$ is the reduced matrix element of the dipole transition from the ground state with angular momentum J'' into a state with angular momentum J' , ω_0 is the frequency of this transition, and $I(\omega_l)$ is the spectral profile of the excitation line.

2. THEORY

To describe the interaction of an ensemble of gas-phase molecules with light having a wide spectral profile of arbitrary intensity we shall use the equations of motion of the polarization moments (PM)

$$\begin{aligned} \dot{f}_Q^K &= \Gamma_p \sum_{X\kappa} {}^K F^{X\kappa} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa)} \}_Q^K \\ &\quad - \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{XK'} {}^K A_{1+}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K \\ &\quad + 2i\omega_S \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{XK'} {}^K A_{1-}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_{J'}) f_Q^K, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_q^\kappa &= -\Gamma_p \sum_{X\kappa'} {}^\kappa A_+^{X\kappa'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa')} \}_q^\kappa \\ &\quad + \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{XK} {}^\kappa F_1^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K)} \}_q^\kappa \\ &\quad + 2i\omega_S \sum_{X\kappa'} {}^\kappa A_-^{X\kappa'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa')} \}_q^\kappa - (\gamma_\kappa - iq\omega_{J''}) \varphi_q^\kappa \\ &\quad + \Gamma_{J'J''} C_\kappa \delta_{K\kappa} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^\kappa \delta_{\kappa 0} \delta_{q0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Here f_Q^K and φ_q^κ are the polarization moments of the excited and ground states and Γ_K and γ_κ are their relaxation rates,

$${}^K F^{X\kappa} = \frac{\Pi_{J'}^3 \Pi_{X\kappa}^2}{\Pi_{J''\kappa}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} K & J' & J' \\ X & 1 & 1 \\ \kappa & J'' & J'' \end{Bmatrix}. \quad (5)$$

$${}^\kappa A_\pm^{X\kappa'} = \frac{1 \pm (-1)^{\kappa+X+\kappa'}}{2} \frac{\Pi_{J'X\kappa'}^2}{\Pi_\kappa} (-1)^{J'-J''+\kappa'} \begin{Bmatrix} \kappa & X & \kappa' \\ J'' & J'' & J'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ J'' & J'' & J' \end{Bmatrix}. \quad (6)$$

$$C_\kappa = (-1)^{J'-J''+\kappa+1} \Pi_{J''J'} \begin{Bmatrix} J'' & J'' & \kappa \\ J' & J' & 1 \end{Bmatrix}. \quad (7)$$

Expressions for the coefficients ${}^{\kappa}A_{1\pm}^{X\kappa'}$ and ${}^{\kappa}F_1^{XK}$ are obtained from Eqs. (6) and (5) by exchanging J'' and J' . In Eqs. (5)–(7) the braces denote 9j- and 6j-symbols [2]. The functions Φ_{ξ}^X describe the polarization of the exciting light and factor $\Pi_{ab\dots} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)\dots}$. The symbol \otimes denotes the irreducible tensor product [2].

In Eqs. (3) and (4) the first term describes light absorption, the second term describes stimulated emission, the third term describes the effect of the dynamic Stark effect, and the fourth term describes the relaxation of the polarization moments and the action of an external field leading to Zeeman splitting $\omega_{J''}$ and $\omega_{J'}$ of the ground and excited state. The last two terms in Eq. (4) describe reverse spontaneous transition and isotropic filling of the lower level.

If an ensemble of molecules is excited by linearly polarized light when only the Φ_{ξ}^X components with rank $X = 0, 2$ differs from zero, then the angular momenta become aligned only for $\omega_S = 0$ in the ensemble (these components describe the polarization moments of even rank K and κ), since the coefficients ${}^K F^{X\kappa}$, ${}^{\kappa} F_1^{XK}$, ${}^K A_{1+}^{XK'}$, and ${}^{\kappa} A_{+}^{X\kappa'}$ equal zero if the sum of the upper indexes is odd.

In the case ω_S differs from zero an alignment–orientation transition occurs, since the ${}^K A_{1-}^{XK'}$ and ${}^{\kappa} A_{-}^{X\kappa'}$ coefficients are different from zero only if the sum of the upper indexes is odd. In this case the fluorescence is expected to be circularly polarized.

The coefficient ${}^{\kappa} A_{-}^{X\kappa'}$ characterizes the efficiency of the alignment–orientation transition for the ground state level and the coefficient ${}^K A_{1-}^{XK'}$ characterizes the same for the excited state level. Using explicit expressions for the 6j symbols, for example, for the ground state, we find for the three allowed types of molecular transitions $Q(J'' = J')$, $P(J'' = J' + 1)$, and $R(J'' = J' - 1)$ [3]

$$\begin{aligned} {}^1A_{-}^{22}(Q) &= \frac{5[3 - 4J''(J'' + 1)]}{J''(J'' + 1)\sqrt{3(2J'' - 1)(2J'' + 3)}}, \\ {}^1A_{-}^{22}(P) &= \frac{5}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{2J'' - 1}{2J'' + 3}} \frac{2J''^2 + 5J'' + 3}{J''(J'' - 1)(2J'' + 1)}, \\ {}^1A_{-}^{22}(R) &= \frac{5}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{2J'' + 3}(2J'' - 1)}{(2J'' + 1)(J'' + 1)}. \end{aligned} \quad (8)$$

These quantities show the efficiency of the quadrupole alignment ($\kappa' = 2$) transition under action of dynamic Stark effect at linearly polarized excitation ($X = 0, 2$) to the dipole orientation ($\kappa = 1$). As J'' increases the coefficients $|{}^1A_{-}^{22}|$ decrease approaching

$${}^1A_{-}^{22}(P) = {}^1A_{-}^{22}(R) = \frac{5}{\sqrt{3}} \frac{1}{J''}, \quad (9)$$

$${}^1A_{-}^{22}(Q) = -\frac{10}{\sqrt{3}} \frac{1}{J''} \quad (10)$$

asymptotically for large J'' .

3. EXAMPLE

For Q -type transition with $J'' = J' = 1$, expanding the solution for PM in a power series in the parameters ω_S/γ_{κ} and Γ_p/γ_{κ} , we can find the orientation φ_q^1 . If the polarization

vector of the exciting light is described by spherical angles θ and φ , then in the second order of the expansion we find

$$\varphi_0^1 = \frac{\omega_S \Gamma_p \omega_{J''} \sqrt{2}}{12\gamma_1} \sin^2 \theta \left(\frac{\sin^2 \theta}{\gamma_2^2 + 4\omega_{J''}^2} + \frac{\cos^2 \theta}{\gamma_2^2 + \omega_{J''}^2} \right), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varphi_1^1 = (\varphi_{-1}^1)^* &= ie^{i\varphi} \frac{\omega_S \Gamma_p}{24(\gamma_1 - i\omega_{J''})} \left[\sin^3 \theta \cos \theta \left(\frac{\gamma_2 + 2i\omega_{J''}}{\gamma_2^2 + 4\omega_{J''}^2} - \frac{\gamma_2 - i\omega_{J''}}{\gamma_2^2 + \omega_{J''}^2} \right) \right. \\ &\left. + (3 \cos^2 \theta - 1) \cos \theta \sin \theta \left(\frac{\gamma_2 + i\omega_{J''}}{\gamma_2^2 + \omega_{J''}^2} - \frac{1}{\gamma_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

4. CONCLUSIONS

It is obvious from Eqs. (11) and (12) that when magnetic field \mathbf{B} (which defines the z axis) and the \mathbf{E} vector of the exciting light are orthogonal ($\theta = \pi/2$), only longitudinal orientation φ_0^1 occurs. In other cases transversal orientation $\varphi_{\pm 1}^1$ also is produced.

The effect, as it can be seen, is proportional to the $\omega_S \Gamma_p$. In other words it is proportional to the squared intensity of the exciting light. It is of pure quantum origin and disappears at the large J limit, as it is seen from (9) and (10).

As it can be easily seen from the above example, in absence of the external magnetic field ($\omega_{J''} = 0$) the alignment-orientation transition will not occur.

It is important to stress that all above conclusions are valid for broad band excitation, when no such effects as magnetic scanning take place and all magnetic sublevels are in equally good resonance with the exciting light.

The produced orientation may be of the considerable value and can very strongly affect the observable signals. Thus, the correct accounting for alignment-orientation transition is of great importance in proper interpretation of the experiments utilizing optical pumping of molecules [4].

At the same time optical alignment of molecules is considered as a good method for the preparation of polarized state of reagents in chemical reaction stereodynamics experiments. In such experiments accounting for the alignment-orientation transition is also of great importance.

REFERENCES

1. M.P. Auzinsh, R.S. Ferber, J. Chem. Phys. No. 99 (1993) 5742; Sov. Phys. Usp. No. 33 (1990) 833.
2. D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev and V.K. Khersonskii, Quantum Theory of Angular Momentum, World Scientific, Singapore, 1988.
3. M.P. Auzinsh, Opt. Spectrosc. (USSR) No. 68 (1990) 695.
4. M.P. Auzinsh, Phys. Let. A No. 169 (1992) 463.

539.194+535.37

ОПТИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**М. П. Аузиньш, Р. С. Фербер**

(Латвийский университет, Рига)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	73
2. Дипольный момент оптического перехода в молекуле	77
3. Распределение угловых моментов молекул	79
3.1. Угловая зависимость вероятности поглощения. 3.2. Плотность вероятности. 3.3. Разложение по мультиполям. Когерентность.	
4. Проявление анизотропии основного состояния	86
4.1. Описание метода. 4.2. Нелинейные эффекты в интенсивности и поляризации излучения. 4.3. Переходный процесс. 4.4. Молекулярные пучки и магнитный резонанс.	
5. Влияние внешнего магнитного поля на распределение угловых моментов	94
5.1. Общие соображения. 5.2. Эффект Ханле. 5.3. Импульсное возбуждение. 5.4. Резонанс биений. 5.5. Поляризационная спектроскопия.	
6. Уравнение движения поляризационных моментов для произвольных J	107
7. Другие методы	111
7.1. Флуоресцентное заселение. 7.2. Фотодиссоциация и фотоионизация. 7.3. Столкновения ориентированных частиц. 7.4. Выстраивание и ориентация в пучках.	
8. Заключение	118
Список литературы	119

Вначале, говорит он, человек
был круглым, его спина и бока
образовывали круг.

*Герман Вейль «Этюды о симметрии»
(о диалоге Платона «Пир»)*

1. Введение. По всей вероятности, понимание возникновения анизотропного распределения угловых моментов атомов при поглощении света окончательно оформилось одновременно с пониманием прецессии созданного распределения во внешнем поле. Прямым следствием такой прецессии является магнитная деполяризация резонансной флуоресценции, или эффект Ханле, обнаруженный и интерпретированный в классической модели в работе В. Ханле в 1924 г. [1]. В этой, как и в последующих работах, речь идет только о возбужденном состоянии. И вот в 1950 г. появилась работа А. Кастлера [2], в которой предлагалось с помощью поляризованного оптического излучения создать анизотропию моментов атомов в основном электронном состоянии, или, на языке квантовых представлений, в простейшем случае, «перекачать» атомы на конкретный магнитный подуровень. Весь процесс в целом был назван Кастлером «оптической накачкой» («pompage optique») с целью подчеркнуть определяющую роль оптического излучения в качестве «насоса». Необходимым элементом на практике является также благоприятная «итра» излучательных и релаксационных процессов, в результате которых невозбужденные атомы, например, щелочных металлов приобретают преимущественную ориентацию электронных спинов. Мы здесь

не можем удержаться от искушения еще раз привести ставшую уже «классической» схему, рис. 1, иллюстрирующую простую и красивую идею метода на примере гипотетического щелочного атома без ядерного спина и без релаксации в основном состоянии. Видно, что циркулярно поляризованное излучение в конечном счете «перекачивает» атомы в основном электронном состоянии на магнитный подуровень с $m_j = +1/2$, т. е. ориентирует спин электрона вдоль светового луча.

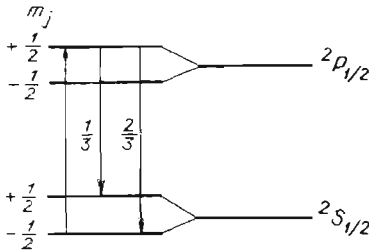


Рис. 1. Схема оптической ориентации ${}^2S_{1/2}$ -состояния; цифрами указаны относительные вероятности излучательных переходов

Метод оптической накачки в сочетании с магнитным резонансом стал стандартным инструментом изучения интервалов тонкой и сверхтонкой структуры, релаксационных процессов, основой сверхчувствительных квантовых магнитометров и стандартов частоты. К настоящему времени опубликовано огромное количество оригинальных работ, обзоров и монографий по разнообразным, в том числе лазерным вариантам методов. О зрелости направления свидетельствуют, в частности, работы, посвященные юбилейным датам [3]. Стали традиционными международные кастлеровские симпозиумы, см., например, материалы [4, 5], а в СССР — всесоюзные семинары на базе ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР [6]. Неоднократно, начиная с [7, 8], публиковались, в том числе в УФН, обзоры по оптической накачке атомов; материал изложен также в монографии [9].

Хотя количественные характеристики поляризованного излучения молекул получили классическую интерпретацию уже в 1923 г. в работе Вавилова и Левшина [10], эффект Ханле для флуоресценции двухатомных молекул зарегистрирован лишь в 1969 г. [14] на димерах натрия $\text{Na}_2(\text{В}^1\Pi_0)$. Физическая причина эффекта Ханле как результата прецессии магнитного и связанного с ним углового момента вокруг приложенного магнитного поля та же, что и для атомных состояний. Однако для молекул есть ряд принципиальных отличий. Во-первых, электронный магнитный момент μ , имеющий тот же порядок величины, что и для атомов, почти перпендикулярен угловому моменту \mathbf{J} ; последний в основном определяется вращением и имеет большую величину. Отсюда отношение проекции μ , к величине J , как правило, много меньше, чем магнетон Бора μ_0 , т. е. фактор Ланде много меньше единицы, поэтому зеемановское расщепление крайне мало и наблюдение эффекта Ханле требует больших магнитных полей. Во-вторых, большим значениям J соответствует большое число компонент зеемановского расщепления, равное $2J+1$, что позволяет считать проекции углового момента на z -ось непрерывными. Показательно, что в том же 1969 г. Демтредером, Зеиром и др. выполнен цикл работ [11, 13, 14], в которых заложена основа метода лазерно-индуцированной флуоресценции двухатомных молекул, применен к ним метод Ханле [14] (по современной терминологии — пересечение зеемановских подуровней в нулевом магнитном поле [15, 16]) и, наконец, продемонстрирована возможность [11, 12] использования лазерного оптического поглощения для создания анизотропного распределения угловых моментов не только возбужденного (верхнего), но и исходного (нижнего) состояния. Этот метод также можно назвать

оптической накачкой, хотя схема его реализации отличается от кастлеровской. Если в условиях рис. 1 для атомов мы имеем дело с замкнутым циклом поглощения—излучения, то для молекул, наоборот, простейшим приближением является незамкнутый («открытый») [17, 18] цикл, рис. 2. В этом случае в результате спонтанного излучения из-за большого числа возможных переходов на различные колебательные уровни v'' в резонансной прогрессии флуоресценции на исходный уровень a возвращается лишь небольшая часть молекул. В результате уровень a с фиксированными колебательно-вращательными числами v_a'', J_a'' имеет отличную от равновесной (меньшую) заселенность. Но для нас самое важное, что из-за угловой зависимости поглощения при возбуждении поляризованным или даже просто направленным светом создается анизотропное пространственное распределение угловых моментов. Именно такое распределение, его разнообразные проявления и применения являются основным предметом обсуждения настоящей статьи.

Несколько слов о терминологии. В зарубежных публикациях принято говорить об «оптической накачке» (optical pumping) [2–5, 7, 8, 11, 12]. В отечественной литературе это не вполне однозначно [19], так как в связи с лазерными средами термин «оптическая накачка» чаще употребляется в смысле оптического возбуждения, поэтому применяется термин «оптическая ориентация» [6, 19]. Однако, строго говоря, под это определение не попадает воздействие линейно поляризованным или направленным неполяризованным светом, когда не возникает преимущественной ориентации угловых моментов ансамбля, т. е. вектор ориентации, а создается ось симметрии (ось z на рис. 4, $a, б$), вдоль которой угловых моментов в среднем по ансамблю либо больше (см. рис. 4, a), либо меньше (см. рис. 4, $б$), чем в перпендикулярной плоскости. Такое упорядоченное распределение моментов называется «оптическим выстраиванием» [20]. Выстраивание может быть положительным (см. рис. 4, a) либо отрицательным (см. рис. 4, $б$) и характеризуется квадрупольным моментом (о роли моментов более высокого ранга будет сказано в дальнейшем). Таким образом, вместо оптической накачки можно [20] говорить об «оптическом выстраивании и ориентации». Поиски единого термина, обобщающего рассмотренные случаи, привели нас к понятию «оптическая поляризация» (относящемуся к угловым моментам ансамбля частиц, а не к световому лучу), которое и вынесено в заглавие статьи. Наряду с этим мы, не пренебрегая международной традицией, оставляем право употреблять термин «оптическая накачка» в смысле Кастлера и Зеира.

По другой терминологии, обсуждаемое явление заключается в создании неравновесной населенности по зеемановским подуровням [21]. Из этого ясна фундаментальная роль внешнего магнитного поля, чему также посвящена значительная часть излагаемого здесь материала.

Основным объектом в настоящем обзоре являются двухатомные молекулы в основном электронном состоянии. Основной метод детектирования — это интенсивность, поляризация и кинетика флуоресценции,

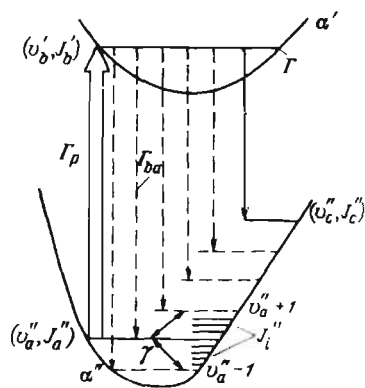


Рис. 2. Схема переходов лазерно-индуцированной флуоресценции. G_p — скорость поглощения, G, γ — скорости релаксации

которая возбуждается либо тем же светом накачки, либо пробным лучом. Отметим, что в первом случае сигнал нелинейный, во втором — подразумевается линейное по поглощению возбуждение слабым световым потоком. В последние годы становятся все более популярными другие методы детектирования, связанные с регистрацией поглощения, вызванного наведенной анизотропией молекулярного газа, а также основанные на двух- и n -фотонной резонансно усиленной ионизации с последующей регистрацией ионов.

Основным подходом к описанию явлений выбран классический, основанный на плотности вероятности распределения угловых моментов. Соображения здесь следующие. Во-первых, чаще всего речь идет о состояниях с достаточно большим угловым моментом с квантовым числом порядка 10—100, так что классический подход должен быть вполне применимым. Во-вторых, он имеет преимущество в наглядности, а в большинстве случаев оказывается и более простым. И наконец, представляет интерес проследить, как происходит переход квантовых представлений и понятий, таких, как когерентность между зеемановскими подуровнями, в классические, или, по сути дела, как выполняется принцип соответствия. Стоит упомянуть в этой связи о появившемся в последнее время росте интереса к классическим представлениям, например, в применении к суперпозиции ридберговских состояний атомов в работах [22, 23], продемонстрировавших наглядные подтверждения орбитального вращения электрона.

Для полноты изложения приводятся квантово-механические уравнения для произвольных значений угловых моментов и анализируются их особенности. С целью сосредоточить внимание на угловой части (или *геометрическом факторе*) характеристик взаимодействия света с молекулами мы ограничимся приближением широкого спектрального состава возбуждающего света, что исключит зависимость от скоростей и координат частиц. С процессами, связанными с монохроматическим возбуждением атомов и селекцией по скоростям, можно ознакомиться, например, в [24] и цитированных там источниках.

Заключительный раздел посвящен краткому обзору других методов оптического выстраивания и ориентации молекул: флуоресцентное заселение, фотодиссоциация, поляризация при анизотропных столкновениях, ориентация полярных молекул в электрическом поле и др.

Информационная ценность экспериментов с поляризованными двухатомными молекулами в основном состоянии весьма велика. Здесь можно выделить два основных направления. Во-первых, это задача определить собственно молекулярные константы, а именно: факторы Ланде g_J фиксированного вращательного (в том числе сверхтонкого) уровня, константы сверхтонкого взаимодействия и магнитного экранирования, постоянные, характеризующие взаимодействие между термами. Важность проблемы в том, что в отличие от атомов, для диамагнитных молекул факторы Ланде g_J , как правило, не удается рассчитать *ab initio*. Напротив, их экспериментальные значения (величина и знак) позволяют исследовать тонкие процессы внутримолекулярных взаимодействий, см., например, [25—30]. Во-вторых, это характеристики взаимодействия с другими частицами: константы скорости и сечения молекулярно-атомных и межмолекулярных столкновений, ориентационные зависимости параметров химических реакций, и даже характеристики взаимодействия молекул с поверхностью (адсорбция и отражение).

Не претендуя на полное изложение упомянутых вопросов, мы в основном ограничимся примерами «тестовых» молекул водородоподобных щелочных димеров Na_2 и K_2 , а также тяжелых молекул иода I_2 и теллура Te_2 . Системы электронных переходов этих молекул в видимой области спектра табулированы с высокой точностью и даже используются в

качестве стандартов длин волн. Методами лазерной спектроскопии получена информация о факторах Франка—Кондона, временах жизни, других радиационных и релаксационных константах. Именно для указанных димеров накоплен известный опыт по лазерной оптической поляризации как возбужденных, так и основных состояний и изучению связанных с этим явлений интерференции магнитных подуровней, в том числе в результате экспериментов, выполненных в 70-е—80-е годы в Латвийском университете.

2. Дипольный момент оптического перехода в молекуле. При классическом рассмотрении процесс поглощения и испускания света молекулой можно представить как возбуждение и затухание колебаний классического герцевского диполя \mathbf{d} . Вероятность поглощения света, конечно, зависит от взаимной ориентации этого диполя и \mathbf{E} -вектора световой волны. Для анализа возникающей при поглощении света поляризации угловых моментов молекул необходимо выяснить взаимную ориентацию углового момента \mathbf{J} и дипольного момента \mathbf{d} .

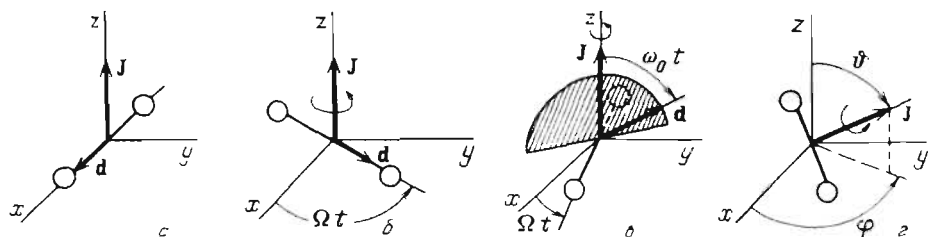


Рис. 3. Направление дипольного момента оптического перехода в двухатомной молекуле. *a, б* — Параллельный переход Р- либо R-типа. *в* — Перпендикулярный переход. *г* — Произвольная ориентация углового момента $J(\theta, \varphi)$

Взаимная ориентация дипольного момента \mathbf{d} и межъядерной оси зависит от типа молекулярного перехода. Так, для $Q\uparrow$ -типа перехода, когда разность моментов верхнего J' и нижнего J'' уровней $\Delta = J' - J'' = 0$, дипольный момент \mathbf{d} расположен вдоль углового момента молекулы \mathbf{J} и остается неподвижным при ее вращении. В этой модели предполагается, что угловой момент молекулы в результате поглощения или испускания фотона не поворачивается в пространстве, так как угловой момент фотона много меньше углового момента молекулы. В случае $P\uparrow$ -либо $R\uparrow$ -типов перехода, когда $\Delta = J' - J'' = -1$ либо 1 , дипольный момент перехода вращается в плоскости вращения молекулы, причем для $R\uparrow$ -типа перехода направление его вращения совпадает с направлением вращения молекулы, а для $P\uparrow$ -типа — противоположно ему [17, 31—34].

Причина такого поведения классического дипольного момента может быть понята из следующего. Рассмотрим вначале молекулярный переход, в результате которого проекция углового момента электронов на межъядерную ось не меняется, например ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ и т. д. Такой переход иногда называют параллельным [35], и в этом случае \mathbf{d} направлен вдоль межъядерной оси и вращается вместе с молекулой с частотой Ω . В молекулярной системе координат, когда z -ось совпадает с направлением углового момента молекулы \mathbf{J} , а x -ось направлена по межъядерной оси (рис. 3, *a*), единичный вектор герцевского диполя имеет составляющие

$$\mathbf{d}^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} \exp(-i\omega_0 t) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{2.1}$$

где ω_0 — частота колебаний диполя. В неподвижной системе координат, z -ось которой по-прежнему совпадает с угловым моментом \mathbf{J} (рис. 3, б), момент $\hat{\mathbf{d}}$ имеет следующие составляющие:

$$\hat{\mathbf{d}}^J = \begin{pmatrix} \cos \Omega t \cdot \exp(-i\omega_0 t) \\ \sin \Omega t \cdot \exp(-i\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

где Ω — угловая скорость вращения молекулы.

Состояние поляризации светового луча (линейной, круговой) удобнее всего описать в циклических координатах [36]:

$$e_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x \pm i e_y), \quad e_0 = e_z. \quad (2.3)$$

Действительно, например, для света, поляризованного по правому кругу, вектор поляризации совпадает с ортом e_{-1} . Поэтому удобно и дипольный момент перехода записать в этой же системе координат, т. е. в виде [33] ($\hat{\mathbf{d}}$ — единичный вектор вдоль \mathbf{d})

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}}^J &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{i}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-i(\omega_0 - \Omega)t] + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{i}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-i(\omega_0 + \Omega)t] = \\ &= \hat{\mathbf{d}}_{-1} \exp[-i(\omega_0 - \Omega)t] - \hat{\mathbf{d}}_1 \exp[-i(\omega_0 + \Omega)t]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

С целью наглядно представить имеющую физический смысл действительную часть первого и второго слагаемого, первое из них выразим в виде

$$\frac{1}{2} e_x \cos(\omega_0 - \Omega)t - \frac{1}{2} e_y \sin(\omega_0 - \Omega)t. \quad (2.5)$$

Полученное выражение описывает вращение диполя с угловой скоростью $\omega_0 - \Omega$ в плоскости xy в направлении по часовой стрелке, если смотреть с конца z -оси. Второе слагаемое, записанное в форме

$$-\frac{1}{2} e_x \cos(\omega_0 + \Omega)t - \frac{1}{2} e_y \sin(\omega_0 + \Omega)t, \quad (2.6)$$

описывает вращение диполя против часовой стрелки с угловой скоростью $\omega_0 + \Omega$. Частота $\omega_0 - \Omega$ соответствует $R \uparrow$ -типу молекулярного перехода, приводящего к уменьшению вращательной энергии молекулы, а частота $\omega_0 + \Omega$ — $R \uparrow$ -типу перехода, в результате которого вращательная энергия молекулы увеличивается. Известно, что в классическом пределе квантового рассмотрения вращательная энергия молекулы может меняться на величину $\pm \hbar \Omega$.

Ситуация несколько отличается для молекулярных переходов, в результате которых проекция электронного момента на межъядерную ось меняется на единицу. Это так называемые перпендикулярные переходы [35], например ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$. В этом случае дипольный момент перехода $\hat{\mathbf{d}}$ вращается с угловой скоростью ω_0 в плоскости, перпендикулярной межъядерной оси (рис. 3, в), и одновременно вместе с молекулой со скоростью Ω вокруг углового момента \mathbf{J} . Во вращающейся системе координат [33]

$$\hat{\mathbf{d}}^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \exp(-i\omega_0 t) \\ i \exp(-i\omega_0 t) \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Здесь также удобно при переходе в неподвижную систему координат разложить единичный вектор $\hat{\mathbf{d}}^J$ по циклическим ортам, в результате чего получаем три компоненты. Две из них, \hat{d}_{-1} и \hat{d}_{+1} , подобно (2.4), соответствуют $R\uparrow$ - и $R\downarrow$ -типам переходов на частотах $\omega_0 - \Omega$ и $\omega_0 + \Omega$. Кроме того, дополнительно возникает \hat{d}_0 -компонента, ориентированная вдоль z -оси (т. е. вдоль вектора \mathbf{J}) и совершающая линейные колебания с частотой ω_0 . Эта компонента соответствует $Q\uparrow$ -типу молекулярного перехода.

До сих пор мы интересовались ориентацией дипольного момента перехода по отношению к угловому моменту \mathbf{J} молекулы, так как именно \mathbf{J} сохраняют свою ориентацию в пространстве. Последнее утверждение верно, если не учитывать влияние ядерного спина. Для отличного от нуля ядерного спинового момента у молекулы в целом также возникает ядерный спин \mathbf{I} . Вместе с угловым моментом \mathbf{J} он формирует полный момент молекулы \mathbf{F} . Дипольный момент перехода \mathbf{d} , связанный исключительно с электронным движением молекул, конечно, по-прежнему остается связанным с моментом \mathbf{J} и вместе с ним прецессирует вокруг полного момента \mathbf{F} . Угловая скорость этой прецессии определяется энергией сверхтонкого взаимодействия. Для типичных молекулярных состояний, когда $F \sim J \gg I$, сверхтонкое взаимодействие практически не оказывает влияния на процесс поглощения и испускания света. Кроме того, для возбужденных молекулярных состояний типична ситуация [14], когда время жизни состояния меньше периода сверхтонкой прецессии (см. ниже, табл. III и IV), что дополнительно уменьшает влияние сверхтонкого взаимодействия на процесс испускания света в молекулах. Тем не менее для молекулярных состояний с небольшим значением квантового числа J такое влияние в ряде случаев должно учитываться [37]. При дальнейшем изложении, кроме случаев, когда это специально оговорено, мы влияние спина \mathbf{I} учитывать не будем.

Рассмотренные случаи исчерпывают все возможные дипольные переходы при поглощении света молекулами в связанных состояниях. В различных случаях фотофрагментации молекул ситуация может быть более сложная; см., например, [38].

Таким образом, три составляющие единичного вектора дипольного момента, будучи записанными в циклических координатах, а именно: P -компонента ($\Delta = J' - J'' = -1$) на частоте $\omega_0 - \Omega$, Q -компонента ($\Delta = J' - J'' = 0$) на частоте ω_0 и R -компонента ($\Delta = J' - J'' = 1$) на частоте $\omega_0 + \Omega$ исчерпывают все возможные дипольные оптические переходы в двухатомных молекулах. Важным следствием приведенного рассмотрения является возможность записать полный дипольный момент перехода в виде некоторого произведения

$$\mathbf{d} = V \hat{\mathbf{d}}_\Delta, \tag{2.8}$$

где $\hat{\mathbf{d}}_\Delta$ характеризует ориентацию дипольного момента относительно углового момента молекулы \mathbf{J} , или пространственную ориентацию вектора \mathbf{d} , а выделенный множитель V — динамический фактор дипольного момента.

3. Распределение угловых моментов молекул. Перейдем к рассмотрению созданного светом анизотропного распределения угловых моментов \mathbf{J} молекулы, чему причиной обсужденная выше анизотропия дипольных моментов, в свою очередь связанных с \mathbf{J} (см. рис. 3). Следует выяснить, каким образом вид распределения \mathbf{J} связан с угловой частью вероятности поглощения, как его принято характеризовать и как распределение проявляется в поляризационных характеристиках излучения.

3.1. Угловая зависимость вероятности поглощения. В дальнейшем изложении особое внимание будет уделено вероятности поглощения молекулой света с определенной поляризацией. Известно, что вероятность поглощения электромагнитной волны герцевским диполем равна $|\mathbf{E}\mathbf{d}|^2$, где \mathbf{E} — электрический вектор световой волны. Эту вероятность, исходя из (2.8), можно разделить на динамическую Γ_p и угловую $|\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}|^2$ части. Тогда

$$|\mathbf{E}\mathbf{d}|^2 = \Gamma_p |\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}|^2. \quad (3.1)$$

Аналогом такого разделения при квантовом рассмотрении процесса поглощения является применение теоремы Вигнера — Эккарта [36, 39]. Угловая часть вероятности поглощения, по сути, является не чем иным, как законом сохранения углового момента при поглощении света. Именно он является определяющим фактором при возникновении поляризации угловых моментов как в возбужденном, так и в основном состоянии молекул, а также поляризационных свойств излучения, поэтому в дальнейшем на угловой части мы сосредоточим основное внимание. Для молекулы с вектором \mathbf{J} вдоль z -оси угловая зависимость вероятности поглощения есть $|\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}_\Delta|^2$. При произвольной ориентации мы должны спроецировать \mathbf{J} на z -ось при помощи D -матрицы Вигнера [36], зависящей от сферических углов θ, φ ориентации \mathbf{J} в пространстве (рис. 3, z). Тогда угловая вероятность поглотить свет $G(\theta, \varphi)$ для молекулы с определенной ориентацией $\mathbf{J}(\theta, \varphi)$

$$G(\theta, \varphi) = \left| \sum_Q (-1)^Q \hat{E}_{-Q} D_{Q-\Delta}^{(1)}(\varphi, \theta, 0) \right|^2, \quad (3.2)$$

где \hat{E}_Q — циклические компоненты вектора поляризации света $\hat{\mathbf{E}}$. Явный вид матрицы $D_{Q\Delta}^{(1)}(\varphi, \theta, 0)$ приведен в табл. I [36, 40]. С ее помощью,

Таблица I. Явный вид коэффициентов $D_{q\Delta}^1(\varphi, \theta, 0)$. Δ определяет тип молекулярного перехода, q — поляризацию света

$\Delta =$	1 (R)	0 (Q)	-1 (P)
$q:$			
1 (r)	$e^{-i\varphi} \frac{1 + \cos \theta}{2}$	$-e^{-i\varphi} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$e^{-i\varphi} \frac{1 - \cos \theta}{2}$
0	$\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$\cos \theta$	$-\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$
-1 (l)	$e^{i\varphi} \frac{1 - \cos \theta}{2}$	$e^{i\varphi} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$e^{i\varphi} \frac{1 + \cos \theta}{2}$

например, при поглощении линейно поляризованного вдоль z -оси света получаем угловую зависимость $Q \uparrow$ -поглощения

$$G(\theta, \varphi) = \cos^2 \theta. \quad (3.3)$$

В результате поглощения слабого (т. е. не нарушающего изотропности распределения угловых моментов основного состояния) света в возбужденном состоянии возникает изображенное на рис. 4, а распределение $\rho_\theta(\theta, \varphi)$ угловых моментов. Форма приведенного распределения полностью описывается видом угловой части $G(\theta, \varphi)$ вероятности поглощения.

3.2. Плотность вероятности. Функция $\rho(\theta, \varphi)$ является плотностью вероятности распределения углового момента \mathbf{J} , и, значит,

$\rho(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$ есть вероятность обнаружения момента \mathbf{J} в пределах сферических углов $\theta \div \theta + d\theta$, $\varphi \div \varphi + d\varphi$. Знание вида функции $\rho(\theta, \varphi)$ ансамбля содержит всю информацию о поляризации и когерентности состояния. Нормировку плотности вероятности

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho_b(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = W, \tag{3.4}$$

т. е. полную вероятность W обнаружения молекулы в возбужденном состоянии, определяет динамическая часть вероятности поглощения света.

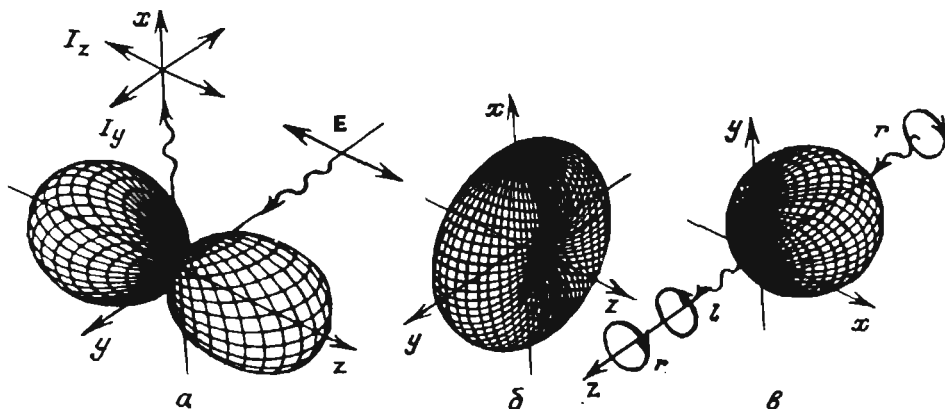


Рис. 4. Изометрические проекции плотности вероятности $\rho_b(\theta, \varphi)$ распределения углового момента возбужденного молекулярного состояния, при слабом возбуждении. *a* — $Q\uparrow$ -переход, линейно поляризованное возбуждение. *b* — $P\uparrow$ - либо $R\uparrow$ -переход, линейно поляризованное возбуждение. *в* — $R\uparrow$ -переход, возбуждение светом, поляризованным по правому кругу

Приведенное на рис. 4, *a* распределение угловых моментов соответствует выстраиванию ансамбля, причем в этом случае выстраивание положительное. Если линейно поляризованный свет возбуждает $P\uparrow$ - или $R\uparrow$ -переход, то из-за ортогональности \mathbf{J} и \mathbf{d} угловая зависимость поглощения равна

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta. \tag{3.5}$$

Если возбуждающий свет слабый, то в возбужденном состоянии возникает изображенное на рис. 4, *б* распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ угловых моментов. И в этом случае ансамбль выстроен, только знак выстраивания отрицателен.

Наконец, при поглощении распространяющегося вдоль z -оси циркулярно поляризованного света правой поляризации (\hat{E}_+) угловая зависимость вероятности поглощения при $R\uparrow$ -переходе равна

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2. \tag{3.6}$$

Это значит, что угловая часть вероятности поглощения света при \mathbf{J} , направленном противоположно лучу света, т. е. когда направление вращения \mathbf{d} и \mathbf{E} совпадают, равна единице. Если \mathbf{J} сонаправлен лучу, вероятность равна нулю (рис. 4, *в*). В этом случае возникает преимущественное направление ориентации угловых моментов вдоль z -оси и ансамбль угловых моментов называется ориентированным.

3.3. Разложение по мультиполям. Когерентность. Анизотропия распределения, созданная внешним воздействием электромагнитной природы, имеет наиболее простые характеристики с совершенно определенным физическим смыслом, если вместо непрерывной функции $\rho(\theta, \varphi)$ использовать [36] дискретные коэффициенты разложения этой функции по сферическим гармоникам

$$\rho(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2} \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{Q=-K}^K (2K+1)^{1/2} \rho_Q^K Y_{KQ}^*(\theta, \varphi). \quad (3.7)$$

Выбор Y_{KQ} [32, 33] функции в качестве базиса оказывается чрезвычайно удачным в том смысле, что от нуля отличается лишь небольшое число коэффициентов разложения ρ_Q^K , которые принято называть поляризационными (или мультипольными) моментами. Таким образом, вместо непрерывной функции двух аргументов мы описываем распределение при помощи нескольких чисел ρ_Q^K , которые имеют следующую интерпретацию. Момент ρ_0^0 ранга $K=0$ при нормировке согласно [41] дает вероятность обнаружения частицы с произвольной ориентацией углового момента, J в рассматриваемом состоянии. Разумеется, это скалярная величина, и она остается неизменной при любом повороте системы координат. Три координаты ($Q=-1, 0, 1$) момента ранга $K=1$ образуют циклические компоненты вектора. Они позволяют найти среднее значение компонент углового момента $\langle J \rangle_Q$:

$$\langle J \rangle_Q = n_J |J| \frac{\rho_Q^1}{\rho_0^0}, \quad (3.8)$$

ансамбля молекул, где n_J — количество молекул в рассматриваемом состоянии. Величина $\langle J \rangle_Q$ пропорциональна Q -й циклической компоненте $\langle \mu \rangle_Q$ магнитного момента ансамбля

$$\langle \mu \rangle_Q = -g_J \mu_0 \langle J \rangle_Q, \quad (3.9)$$

где g_J — множитель Ланде, μ_0 — магнетон Бора. Нужно отметить, что компоненты с $Q \neq 0$, в отличие от компонент с $Q=0$, в общем случае являются комплексными величинами, причем физически наблюдаемыми являются как их действительные, так и мнимые части. Поляризационный момент ρ_Q^1 называется ориентацией ансамбля. Пять компонент ($Q=-2, -1, 0, 1, 2$) момента ранга $K=2$ называются выстраиванием ансамбля. В общем случае распределение угловых моментов характеризуется также моментами более высокого ранга.

Рассмотренные выше классические поляризационные моменты являются асимптотическим пределом квантовых величин, которые вводятся как коэффициенты разложения матрицы плотности [42] по неприводимым тензорным операторам [36, 43]. В случае квантового рассмотрения важным понятием является когерентность ансамбля частиц. Возникновение когерентности в определенном смысле связано с синхронизацией фаз базисных волновых функций, описывающих различные вырожденные состояния атомов или молекул [44]. Часто состояниями, между которыми возникает когерентность, являются различные проекции M углового момента J на z -ось (ось квантования). Тогда компоненты квантовых поляризационных моментов с определенным значением Q характеризуют когерентность между состояниями с $\Delta M = Q$.

В случае классических мультипольных моментов значение индекса Q легче пояснить с точки зрения свойств симметрии ансамбля угловых моментов относительно поворота вокруг z -оси. Так, ансамбль угловых моментов, характеризуемый ρ_Q^K , имеет z -ось в качестве оси вращатель-

ной симметрии порядка Q . В случае $Q=0$ в ансамбле нет когерентности, и в классическом рассмотрении такой ансамбль имеет полную вращательную симметрию относительно поворота вокруг z -оси. Это значит, что если распределение угловых моментов имеет аксиальную симметрию, то, выбрав ось квантования вдоль оси аксиальной симметрии, мы сможем охарактеризовать ансамбль при помощи моментов ρ_0^K .

Свойства вращательной симметрии ансамбля угловых моментов, характеризуемого определенным набором мультиполей, иллюстрирует рис. 4. Из этих свойств может быть получено еще одно важное соотношение:

$$\rho_Q^K = (-1)^Q (\rho_{-Q}^K)^*, \tag{3.10}$$

связывающее Q -компоненты мультипольных моментов ранга K .

Другим преимуществом разложения (3.7) является возможность наиболее рационально описывать релаксационные процессы. Так, если процесс релаксации является изотропным, то поляризационные моменты различного ранга релаксируют независимо, причем все компоненты определенного ранга K релаксируют с одной и той же скоростью Γ_K .

Экспериментально о распределении угловых моментов в возбужденном состоянии позволяет судить угловое распределение и поляризация флуоресценции при радиационном переходе молекулы с исследуемого уровня v'_b, J'_b на какое-либо другое состояние (см. схему уровней на рис. 2). Интенсивность флуоресценции I с определенной поляризацией \hat{E}' можно найти, если известно угловое распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденных молекул

$$I = A \int \rho_b(\theta, \varphi) G'(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi, \tag{3.11}$$

где A — нормировочный множитель, включающий в себя динамическую часть вероятности молекулярного перехода, а $G'(\theta, \varphi)$ описывает вероятность того, что в результате дипольного перехода испущенный молекулой с ориентацией углового момента $\mathbf{J}(\theta, \varphi)$ свет будет зарегистрирован фотодетектором, чувствительным только к свету с поляризацией \hat{E}' . Зная тип происходящего молекулярного перехода, величину $G'(\theta, \varphi)$ можно найти по формуле (3.2).

Расчет сигнала флуоресценции I значительно упрощается, если функции $\rho_b(\theta, \varphi)$ и $G'(\theta, \varphi)$ разложить по мультиполям:

$$I = A (-1)^{\Delta'} \sum_{K=0}^2 (2K+1)^{1/2} C_{1,-\Delta',1\Delta'}^{K0} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q \rho_Q^K \Phi_Q^K(\hat{E}'), \tag{3.12}$$

где $\Delta = J' - J_1$ есть разность угловых моментов начального и конечного состояния флуоресцирующего перехода, $C_{1,-\Delta',1\Delta'}^{K0}$ — коэффициент Клебша — Гордана. Введенная Дьяконовым [45] величина Φ_Q^K характеризует функцию $G'(\theta, \varphi)$ и равна

$$\Phi_Q^K(\hat{E}') = \frac{1}{(2K+1)^{1/2}} \sum_{q,q'} (-1)^q \hat{E}_q \hat{E}_{q'}^* C_{1q1,-q'}^{KQ}; \tag{3.13}$$

здесь $\hat{E}_q, \hat{E}_{q'}$ — циклические компоненты вектора \hat{E} . Формулы (3.12) и (3.13) демонстрируют, что в силу свойств симметрии угловой вероятности излучения $G'(\theta, \varphi)$ непосредственный вклад во флуоресценцию вносят только поляризационные моменты ПМ ранга $K \leq 2$.

Проведенное рассмотрение показало, каким образом удастся для случая воздействия слабым светом однозначно восстановить угловое распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденного состояния, используя небольшое

количество дискретных мультипольных моментов ${}_b\rho_Q^K$, у которых ранг $K \leq 2$. Например, для линейной поляризации света при оптимальном выборе координат их всего два: ${}_b\rho_0^2$ (выстраивание) и ${}_b\rho_0^0$ (заселенность).

Обсудим, каким образом измерение углового распределения излучения либо его поляризации позволяют определить значения ${}_b\rho_Q^K$. Второй способ технически удобнее — это чаще всего традиционные измерения степени поляризации (циркулярности), подразумевающие, как правило, определенную геометрию возбуждения и наблюдения (см. рис. 4). Сводка выражений для наиболее распространенных случаев приведена в табл. II. Напомним, что степень линейной поляризации света

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{3 \cos^2 \langle \xi \rangle - 1}{\cos^2 \langle \xi \rangle + 3}, \quad (3.14)$$

$I_{\parallel, \perp}$ — компоненты излучения, поляризованные соответственно параллельно либо ортогонально вектору \mathbf{E} возбуждающего света (см. рис. 4, а). Здесь ξ — угол между поглощающим и излучающим диполем [14], а усреднение проводится по молекулярному ансамблю за время жизни возбужденного состояния, которое обычно значительно превышает период вращения молекулы. Значения $\cos^2 \langle \xi \rangle$ приведены в табл. II.

Из табл. II видно, что выражение (3.14) не совсем удобно, так как ρ_0^2 входит и в знаменатель. Поэтому нередко [39, 46] применяют «степень выстраивания»

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2}{5} (3 \cos^2 \langle \xi \rangle - 1), \quad (3.15)$$

удобную тем, что она является отношением выстраивания к заселенности ${}_b\rho_0^2/{}_b\rho_0^0$ (см. табл. II). Степень циркулярности в геометрии рис. 4, в

$$C = \frac{I_S - I_O}{I_S + I_O}, \quad (3.16)$$

где I_S, I_O — интенсивность флуоресценции, поляризованной по кругу в том же либо в противоположном направлении, что и возбуждающий свет. Максимальные значения величин, определяемых выражениями (3.14)–(3.16) (см. табл. II), принимают в случае, когда все ПМ релаксируют с одной скоростью $\Gamma_K = \Gamma$, т. е. нет деполяризующих столкновений. Если это не так, то из измеренных P либо R можно определить отношение констант Γ_2/Γ_0 , а также эффективных сечений σ_2/σ_0 релаксации выстраивания и заселенности. Отметим, что существует «магический» угол θ_0 положения оси анализатора относительно вектора \mathbf{E} , равный $\theta_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$, при котором регистрируемая интенсивность I_0 не содержит ρ_0^2 и поэтому связана только с Γ_0 . Для ориентации нельзя прямо из степени циркулярности определить Γ_1/Γ_0 , так как возникает также выстраивание. Вопрос о постановке эксперимента в геометрии наблюдения вдоль луча, позволяющего путем серии измерений при повороте анализатора на различные углы определить все три компоненты $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2$, рассмотрен Бейном и Маккаффри [47]. Как показано в [48], возможность определения Γ_1 дает эффект Ханле с применением эллиптически поляризованного света.

Экспериментов, в которых отдельно определялись сечения σ_0 и σ_2 двухатомных молекул, не так уж много по сравнению с атомами. Так, например, в [49] обнаружено $\sigma_2/\sigma_0 \approx 1,6$ для гидрида $\text{CdH}(\text{A}^2\Pi_{1/2}) + \text{Ar}$, $v' = 0, v'' = 16,5$. Очень небольшие различия между σ_2 и σ_0 констатированы при больших давлениях 100–600 торр в работе Колваса и Шённер-

та [50] для $\text{Na}_2(\text{B}'\text{П}_u)+\text{He}$; так, для $\nu'=10, J'=10, \sigma_2-\sigma_0=(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Похожие значения получены авторами [51] для Li_2 . В [52] для соударений $\text{CO}+\text{CO}$ методом двойного резонанса определено $\sigma_2/\sigma_0 \approx 1,5$ при $J=9$. В [53–55] для $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+), \text{K}_2(\text{B}'\text{П}_u)$ и $\text{NaK}(\text{D}'\text{П})$ обнаружено деполаризации ЛИФ при давлениях инертного газа до нескольких торр, что указывает на малую эффективность деполаризирующих соударений. Приведенные данные, по-видимому, подтверждают, по крайней мере для димеров, давно [17] известное мнение о том, что флуоресценцию двухатомных молекул легче «потушить», чем деполаризовать.

Таблица II. Значения степени поляризации P , выстраивания R и циркулярности C для различных типов молекулярных переходов

Переход	$\cos^2\langle \zeta \rangle$	P	P_{max}	R	R_{max}	C	C_{max}
$Q \uparrow Q \downarrow$	1	$\frac{3\rho_0^2}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{3}{5(\Gamma_2/\Gamma_0) + 1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = \frac{2}{5} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2}$	$\frac{2}{5}$	0	0
$P \uparrow P \downarrow$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3\rho_0^2}{\rho_0^2 - 4\rho_0^0} = \frac{3}{20(\Gamma_2/\Gamma_0) + 1}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{1}{2} \frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = -\frac{1}{10} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{-3\rho_0^1}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{15\Gamma_0/\Gamma_1}{20 + (\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$\frac{5}{7}$
$R \uparrow R \downarrow$						$\frac{3\rho_0^1}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{15\Gamma_0/\Gamma_1}{20 + (\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$\frac{5}{7}$
$P \uparrow R \downarrow$						$\frac{3\rho_0^1}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{-15\Gamma_0/\Gamma_1}{20 + (\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$-\frac{5}{7}$
$R \uparrow P \downarrow$						$\frac{-3\rho_0^1}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{-15\Gamma_0/\Gamma_1}{20 + (\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$-\frac{5}{7}$
$Q \uparrow P \downarrow$	0	$\frac{3\rho_0^2}{\rho_0^2 - 4\rho_0^0} = \frac{-3}{10(\Gamma_2/\Gamma_0) - 1}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{2} \frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = -\frac{1}{5} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2}$	$-\frac{1}{5}$	0	0
$Q \uparrow R \downarrow$							
$P \uparrow Q \downarrow$							
$R \uparrow Q \downarrow$	0	$\frac{3\rho_0^2}{2\rho_0^0 + \rho_0^2} = \frac{-3}{10(\Gamma_2/\Gamma_0) - 1}$		$\frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = -\frac{1}{5} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2}$			

Имеется значительное количество работ, например [51, 56–60], в которых исследована передача ориентации на другие вращательные уровни при соударениях $\text{I}_2, \text{Li}_2, \text{NaK}$ с инертным газом.

Здесь следует иметь в виду разный смысл чисто деполяризующих соударений, выражающихся в виде разности сечений $\sigma_2 - \sigma_0$ либо $\sigma_1 - \sigma_0$, которые эффективны при повороте \mathbf{J} в среднем на $\pi/2$ и π соответственно, причем без изменения других квантовых чисел ν' , J' . Однако поворот \mathbf{J} на столь значительный угол (столкновительная рандомизация), как отмечалось в [12], с большой вероятностью при $J' \gg 1$, $\Delta E_{J'} \ll \ll kT$ приводит к изменению самой величины J' , т. е. к переходу на другой вращательный уровень.

4. Проявление анизотропии основного состояния. До сих пор рассмотрение ограничивалось возбужденным состоянием простых молекул. Принципиально важным является рассмотрение распространения на молекулярные объекты кастлеровской методики создания неравновесности по магнитным подуровням основного состояния. Перейдем к рассмотрению специфики радиационных и релаксационных процессов, вызванной в основном колебательной и вращательной структурой электронного перехода в молекуле (см. рис. 2).

4.1. Описание метода. Будем, как и ранее, предполагать широкополосное возбуждение, когда его спектральная ширина превосходит как однородный, так и неоднородный контур, связанный с переходом, и в этом случае внутренние переменные отделяются от внешней переменной — скорости поступательного движения частицы. Такая ситуация может в той или иной мере иметь место, например, при возбуждении линиями газовых лазеров в режиме генерации многих аксиальных несинхронизированных мод. Приближение широкой линии возбуждения выполняется [61, 62], если расстояние между модами меньше ширины провала Беннета, и при этом в доплеровский контур попадает большое число аксиальных мод. Для узких линий возбуждения ситуация сложнее; см. [4, 24, 63–66] и цитированные там источники. В условиях широкой линии возбуждения динамическую, не зависящую от углов часть вероятности поглощения (3.1) можно характеризовать скоростью Γ_p опустошения уровня ϑ_a, J_a . Спонтанный распад верхнего уровня b происходит со скоростью Γ , при этом вероятность переходов на различные ν_i определяют [67–69] факторы Франка — Кондона, электронные силы перехода и частотный фактор ν^3 . Возврат на исходный уровень, характеризующийся скоростью Γ_{ba} , достаточно маловероятен, обычно $\Gamma_{ba}/\Gamma \ll 1$.

Для ориентировки в более или менее характерных значениях динамических параметров в насыщенных парах служат данные табл. III, которые относятся к димерам K_2 и Te_2 . Эти объекты выбраны как наиболее исследованные в режиме оптической накачки. В качестве источников возбуждения использованы стандартные линии самых распространенных серийных He—Ne и Ag^+ -лазеров, что гарантирует надежное отнесение колебательных и вращательных чисел переходов. Сейчас широко используется техника перестраиваемых лазеров, которая позволяет «перебрать» набор колебательно-вращательных состояний, см. примеры в [77].

Следующий излучательный канал — вынужденные переходы; их доля оценивается отношением Γ_p/Γ , что составляет в нашем примере, как видно из табл. III, менее 0,004 для K_2 , а для Te_2 — около 0,1.

В силу сказанного главным процессом, конкурирующим с поглощением света, является релаксация в системе колебательных и вращательных уровней нижнего состояния α'' , которая включает: а) индуцированные столкновениями переходы; б) релаксацию, обусловленную конечным временем, которое проводит молекула в зоне взаимодействия с оптическим полем (пролетное время); в) спонтанные излучательные переходы

в пределах одного электронного терма. Последний механизм исключается для гомоядерных двухатомных молекул (димеров). Столкновительная релаксация в различных экспериментах определяется эффективным сечением σ и концентрацией частиц N , и в объеме разреженных газов может иметь порядок величины $\gamma_{col} = N\sigma v_{rel} \approx 10^4 - 10^7 \text{ с}^{-1}$, см. примеры в табл. III; v_{rel} — относительная скорость.

Таблица III. Основные характеристики электронно-колебательно-вращательных уровней и переходов K_2 и Te_2 в лазерно-флуоресцентных экспериментах с оптической поляризацией основного состояния:

Параметры	$^{32}K_2$	$^{130}Te_2$
λ_{exc} , нм	632,8	514,5
a , или (α'', v'', J'')	$(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$	$(XO_g^+, 6,52)$
b , или (α', v', J')	$(B^1\Pi_u, 8,73)$	$(AO_u^+, 11,53)$
T , К	441	630
N , см^{-3}	$[K] = 0,3 \cdot 10^{14} [70]$	$[Te_2] = 0,8 \cdot 10^{14} [74]$
γ , 10^8 с^{-1}	0,13—0,23 [71, 76, 90]	0,39—0,41 [125, 138]
σ , 10^{-14} см^2	3,3 для $(K_2 + K)$ [76]	4 для $(Te_2 + Te_2)$ [125]
Γ , 10^6 с^{-1}	86,2 [71]	1,49 [53]
Γ_p , 10^6 с^{-1}	0,22—0,35 [71, 76, 90]	0,12—0,16 [125, 138]
$\Gamma_{J,J'}$, 10^6 с^{-1}	3,78 [72]	0,037 [75]
$g_{J'}$, 10^{-4}	$1, J' (J'+1) = -1,85 [14]$	0,52 [53]

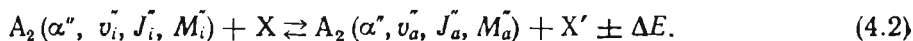
Второй механизм связан с обменом между поляризованными частицами внутри луча и неполяризованными из остального объема. Обычно зона действия лазерного облучения значительно меньше объема, заполненного частицами газа. Поэтому основное состояние даже при отсутствии столкновений имеет некое эффективное «время жизни» T_0 порядка среднего времени пролета («transit time») через луч. В условиях пучковых экспериментов T_0^{-1} , как правило, является доминирующей скоростью релаксации. Процесс оптической поляризации будет эффективным только при $\Gamma_p T_0 > 1$. Хотя порядок величины T_0 легко оценить через эффективный диаметр лазерного луча, деленный на среднюю скорость в плоскости, перпендикулярной лучу, нужно учесть, что время пролета для каждой частицы зависит от ее траектории и скорости движения через луч с заданным профилем распределения плотности мощности по поперечному сечению лазерного луча накачки, поэтому кинетика релаксации в общем случае является неэкспоненциальной. Расчеты и эксперименты в приложении к основному состоянию молекул содержатся в [73, 78], для атомов см. [79].

Важно отметить, что если для возбужденного состояния правомерно ввести эффективную релаксационную скорость $\Gamma = \tau_{sp}^{-1} + \Gamma_{col}$, Γ_{col} — скорость столкновительной релаксации, то для основного состояния, как следует из [73, 78, 79], подобное введение аддитивным образом суммарной скорости

$$\gamma_{\Sigma} = T_0^{-1} + \gamma_{col} = T_0^{-1} + N\sigma v_{rel} \tag{4.1}$$

не всегда возможно из-за неэкспоненциального характера пролетной релаксации. Строго говоря, такой «столкновительный» учет пролета с помощью константы T_0 корректен только в случае однородного по круговому сечению лазерного луча, либо в случае доминирования столкновений $\gamma_{col} \gg T_0^{-1}$. Специально созданные «пролетные» условия с известным T_0 могут быть использованы для нормировки относительных измерений во временной шкале, о чем будет сказано ниже.

Обратимся теперь к столкновительному механизму релаксации уровня a (см. рис. 2). Пусть столкновения A_2-X стремятся восстановить населенность нижнего уровня a до термически равновесной путем перемешивания с другим уровнем i в реакции



Доминирующим в большинстве случаев является процесс вращательно-го перемешивания. Об этом позволяют судить прямые эксперименты в пучках, Na/Na_2 — инертный газ с фиксированным начальным и конечным состояниями в работах Бергмана с сотр. [80–82], а также Серри и др. [83]. Так как число уровней i обычно велико (зафиксированы переходы с разностью $|J_i - J_a|$ до 20 и даже до 80) и в распространенных случаях $\Delta E_{ia} = E_i - E_a \ll kT$, их чаще всего моделируют термостатом изотропных состояний, не затронутых циклом оптической накачки. Определенным подтверждением такой модели служит эксперимент на $Li_2(X^1\Sigma_g^+)$ [84].

Итак, можно заключить, что результирующая стационарная поляризация (выстраивание, ориентация) некоторого нижнего уровня, являющегося исходным при оптическом поглощении, будет определяться

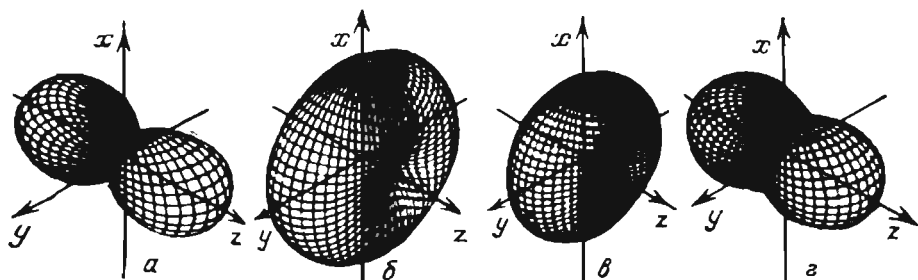


Рис. 5. Изометрические проекции плотности вероятности распределения угловых моментов основного (a, b) и возбужденного (b, z) состояний. a, b — $Q\uparrow$ -возбуждение, b, z — $(P, R)\uparrow$ -возбуждение

конкуренцией скорости поглощения Γ_p и релаксации γ_x . Если их отношение, которое, по сути, есть безразмерный параметр накачки $\chi = \Gamma_p/\gamma_x$, сравнимо с единицей, то распределение угловых моментов основного состояния $J_a(\theta, \varphi)$ перестает быть изотропным, т. е. характеризующая его плотность вероятности $\rho_a(\theta, \varphi)$ более не является сферически симметричной (рис. 5, b, z). Перейдем к описанию проявления этого эффекта во флуоресценции.

4.2. Нелинейные эффекты в интенсивности и поляризации излучения. Применим изложенный классический подход к случаю, когда $\Gamma_p \gg \gamma_x$, т. е. создана оптическая поляризация уровня a (см. рис. 2, 5).

Рассмотрим простейшее уравнение баланса для плотности вероятности угловых моментов поглощающего состояния

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_a(\theta, \varphi) &= -\Gamma_p G(\theta, \varphi) \rho_a(\theta, \varphi) + \gamma_x [\rho_a^0 - \rho_a(\theta, \varphi)], \\ \dot{\rho}_b(\theta, \varphi) &= \frac{\Gamma_p}{\Gamma} G(\theta, \varphi) \rho_a(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (4.3)$$

где ρ_a^0 — изотропная заселенность. Отсюда для стационарного случая

$$\rho_a(\theta, \varphi) = \rho_a^0 (1 + \chi G(\theta, \varphi))^{-1}. \quad (4.4)$$

Используя угловые коэффициенты поглощения $G(\theta, \varphi)$ из (3.3), (3.5), можно наглядно представить распределение угловых моментов нижнего состояния $J_a(\theta, \varphi)$ (см. рис. 5, б, г).

Рассмотрим $Q\uparrow$ -поглощение направленного вдоль z -оси линейно поляризованного света в геометрии рис. 4. В этом случае из сферического распределения угловых моментов основного состояния «выедается» некий объем в форме «гантели», который переносится на возбужденный уровень b (см. рис. 5, а). Масштаб ρ_b на рисунке выбран с учетом множителя Γ/γ_z так, чтобы сумма ρ_a и ρ_b вновь образовывала сферу. Видно, что в нижнем состоянии создано отрицательное выстраивание вдоль z -оси. Это понятно из модели диполей (см. раздел 2), так как для $Q\uparrow$ -перехода $d\parallel J$ и классические дипольные моменты перехода не вращаются.

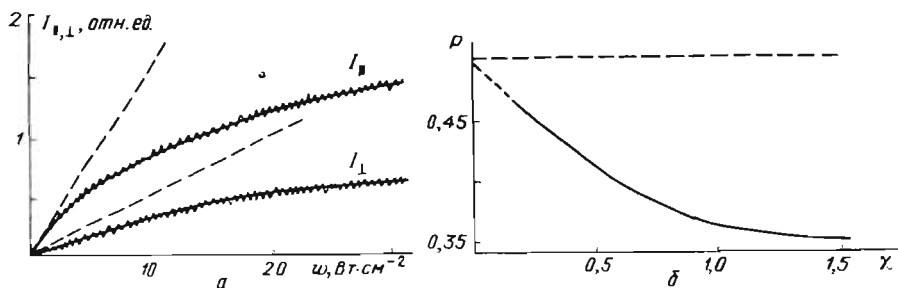


Рис. 6. а, б — Проявление нелинейного оптического выстраивания в интенсивности $I_{||}$, I_{\perp} (а) и степени линейной поляризации P (б) флуоресценции. w — плотность мощности возбуждающего лазера, $\chi = \Gamma_p/\gamma$ — параметр накачки. Пунктир относится к линейному пределу слабого возбуждения, $\chi=0$ [85]

Для переходов $P\uparrow R\uparrow$ -типа угловые моменты нижнего состояния J_a имеют положительное выстраивание вдоль z -оси или вдоль вектора E (см. рис. 5, г), что непосредственно следует из ортогональности $d\perp E$. Здесь также ρ_a и ρ_b на рис. 5, в, г дополняют друг друга до сферы.

Перейдем к выражениям для наблюдаемых сигналов. Проще всего эффект наблюдается в интенсивности и поляризации флуоресценции, возбужденной лучом накачки, например, на каком-нибудь удобном переходе $b\rightarrow c$ (см. рис. 2). В приближении балансных уравнений (4.3), (4.4) аналитические выражения для интенсивностей и степени поляризации при $Q\uparrow Q\downarrow$ -переходе в геометрии рис. 4 приведены уже в работе [11]. Они получаются подстановкой $\rho_b(\theta, \varphi)$ из (4.3) в (3.11) и (3.14) с учетом указанных правил нахождения угловых коэффициентов $G(\theta, \varphi)$ и $G'(\theta, \varphi)$ и имеют простой вид

$$\begin{aligned}
 qI_{||} &= \Gamma_p \rho_a^0 \chi^{-1} \left(a\chi^{-3/2} - \chi^{-1} + \frac{1}{3} \right), \\
 qI_{\perp} &= \Gamma_p \rho_a^0 \chi^{-1} \left(-a\chi^{-3/2} - a\chi^{-1/2} + \chi^{-1} + \frac{2}{3} \right), \\
 qP &= \frac{3a\chi^{-1/2} (3\chi^{-1} + 1) - 9\chi^{-1}}{3a\chi^{-1/2} (\chi^{-1} - 1) - 3\chi^{-1} + 4}, \\
 a &= \text{arctg } \chi^{1/2}.
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Видно, что безразмерная величина — степень поляризации qP — зависит только от одного, причем также безразмерного параметра χ , поэтому зависимость $qP(\chi)$ (рис. 6, б), является как бы градуировочной кривой, позволяющей сразу же определить величину $\chi = \Gamma_p/\gamma_z$. Уменьшение qP с ростом χ происходит из-за того, что интенсивность $qI_{||}$ испытывает

большее насыщение, чем ${}_Q J_{\perp}$ (рис. 6, а). Причину «деполяризации» из-за выстраивания нижнего состояния можно понять из вида распределения $J_a(\theta, \varphi)$, (рис. 5, б). Действительно, дефицит числа частиц с $J_a \parallel E$ («отрицательное» выстраивание) порождает дефицит частиц с $J_b \parallel E$ в возбужденном состоянии, а именно такие молекулы вносят преимущественный вклад в ${}_Q J_{\parallel}$. В результате распределение на рис. 5, а менее «вытянуто» вдоль z-оси, чем при слабом возбуждении (рис. 4, а).

Первый эксперимент [11] показал заметное уменьшение ${}_Q P$ перехода $(X^1\Sigma_g^+, 3,43) \rightarrow (V^1\Pi_u, 6,43) \rightarrow (X^1\Sigma_g^+, 13,43)$ в Na_2 с ростом плотности мощности излучения возбуждающего Ag^+ -лазера (488,0 нм). На рис. 6, а приведены кривые ${}_Q J_{\parallel, \perp}$ из [85] на том же переходе, а на рис. 6, б — соответствующая зависимость ${}_Q P(\chi)$, полученная согласно (4.5).

Выражения для перехода (P, R)-типа в возбуждении и излучении имеют вид

$$\begin{aligned} {}_{P,R} J_{\parallel} &= \Gamma_{P,R} \rho_a^0 (b^2 - 1) \left[c(b^3 - 2b + b^{-1}) - b^2 + \frac{5}{3} \right], \\ {}_{P,R} J_{\perp} &= \frac{\Gamma_{P,R} \rho_a^0}{2} (b^2 - 1) \left[c(b^{-1} - b^3) + b^2 + \frac{1}{3} \right], \\ {}_{P,R} P &= \frac{c(3b^3 - 4b + b^{-1}) - 3b^2 + 3}{c(b^3 - 4b + 3b^{-1}) - b^2 + (11/3)}, \\ b^2 &= 1 + 2\chi^{-1}, \quad c = \text{Arth } b^{-1}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Причину «деполяризации» с ростом χ для переходов P, R-типа, впервые зарегистрированной на I_2 в [86], можно в классической модели понять из следующих соображений. Так как осцилляторы $d \perp J$ и вращаются вокруг J (см. рис. 3), то в условиях положительного выстраивания $J_a(\theta, \varphi)$ на рис. 5, г среди d меньше таких, которые вращаются в плоскостях xz и yz , а преобладают вращающиеся в плоскости x, y , т. е. перпендикулярные $E \parallel Oz$. Именно такие осцилляторы после поглощения вносят больший вклад в интенсивность ${}_{P,R} J_{\perp}$, поляризованную в той же плоскости x, y , чем в ортогонально поляризованную интенсивность ${}_{P,R} J_{\parallel}$. А это приводит к уменьшению степени поляризации по сравнению со случаем сферического распределения J_a . Позднее [87] была зарегистрирована оптическая ориентация основного состояния $Na_2 (X^1\Sigma_g^+, 2,45)$ при возбуждении $X \rightarrow A$ перехода светом циркулярной поляризации. Выражения для зависимости $P(\chi)$ для состояний с конечным J можно найти в работе [88].

Первым применением эффектов было определение скоростей и сечений процессов релаксации, созданной в нижнем состоянии поляризации. Дрелингер и Зеир [12] из величины ${}_Q P$ (4.5) определяли зависимость $\chi = \Gamma_p / \gamma_x$ от давления примесных инертных газов, а также N_2, N_2, CH_4 . Для перехода к значениям скорости релаксации γ_x в [12] измерялась кинетика установления оптического выстраивания после включения накачки. Похожие измерения проведены в [89] на молекуле $I_2 (X^1\Sigma_g^+, 0,13$ и $15)$. При определении эффективных сечений авторы [12, 89] получили нелинейную зависимость $\chi^{-1} \sim \gamma_x$ от концентрации N с изломом в области малых $N < N'$. Значения сечений в области $N > N'$, определенные по (4.1), составляют около 10^{-14} см²; они в основном отражают столкновительную релаксацию за счет вращательных переходов $J_i' \rightarrow J_a'$. Близкие значения сечений получены тем же методом в [90, 91] для K_2 и Na_2 . В то же время интерпретация поведения $\chi(N)$ при $N < N'$ как упругих столкновений, заполняющих провалы Беннета, вряд ли верна. Такая интерпретация не нашла подтверждения в прямых измерениях кинетики релаксации [73, 76, 92, 93]. Скорее всего из-за определяющей роли проле-

та через луч при малых N нельзя пользоваться (4.1), и излом носит искусственный характер, как показано в [73, 78]. Формулой (4.1) можно пользоваться, если сформировано однородное распределение мощности лазера по круговому сечению луча радиуса r_0 , тогда [78]

$$T_0^{-1} \approx 0,854 \langle v_{\text{вер}} \rangle r_0^{-1}, \quad (4.7)$$

где $\langle v_{\text{вер}} \rangle$ — наиболее вероятная скорость движения молекул.

Использование этого условия в (4.1) позволяет путем экстраполяции значений $P(\chi)$ к $N \rightarrow 0$ перейти к временной шкале. Это было использовано [94, 95] для решения в некотором смысле обратной задачи — определения Γ_p с целью измерить абсолютную концентрацию молекул K_2 в парах калия; полученные в области температур (470—525) К данные неплохо согласуются с [70].

Для детального изучения релаксационных процессов в основном состоянии димеров применяется «двухлазерный» метод с использованием пробного луча с другой длиной волны. Так, Оттингером и Шредером [84] интенсивное излучение Ag^+ -лазера использовалось для оптического опустошения $Li_2(X^1\Sigma_g^+, 1, 24)$, в то время как регистрировалась флуоресценция, возбужденная лазером на красителе с соседних уровней $J'_a + \Delta J''$, $\Delta J'' = (2, 4, \dots, 14)$ и определялись сечения процессов переноса при столкновениях с He, Ne, Ag, Kr, Xe, равные $(5-8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ для $\Delta J'' = 2$. Здесь оптическое опустошение применялось как «метка» нижнего колебательно-вращательного уровня. Используемый подход имеет весьма общий характер, так как лежит в основе методов, использующих сигналы с модулированной заселенностью; см. обзор [96], а также лазерной поляризационной спектроскопии [97, 98], о которой будет подробнее сказано в следующем разделе.

4.3. Переходный процесс. Возможность прямого определения скорости релаксации дает кинетика переходного процесса после «мгновенного» включения либо выключения луча накачки. В применении к основному состоянию молекул первый эксперимент такого рода был реализован в группе Шавлова [92]. Авторы измеряли кинетику «репопуляции» (восстановления населенности) состояния $Na_2(X^1\Sigma_g^+, 0,47)$, опустошенного интенсивным импульсом лазера на красителе в процессе $X \rightarrow B$ -перехода, по временной зависимости коэффициента поглощения слабого пробного лазера на красителе, вызывающего ($X \rightarrow A$) переход с того же уровня \tilde{v}_a, J'_a . Более чувствительным оказался лазерно-флуоресцентный метод, предложенный одновременно в [76, 93]. В наиболее простом варианте (рис. 7), интенсивный лазерный луч периодически «мгновенно» ослабляется, превращаясь в пробный. Временная зависимость флуоресценции при таком способе модуляции, регистрируемая по схеме $a \rightarrow b \rightarrow c$ (см. рис. 2), приведена на рис. 7, б. Область 1 соответствует установлению накачки до стационарного состояния (область 2). Наиболее удобной для определения γ_x является область 3, так как возрастание интенсивности при $t > t_0$ прямо отражает процесс термализации опустошенного уровня к равновесию (область 4). Процесс в области 3 линейный по поглощению и в случае преобладания столкновений над пролетом может считаться моноэкспоненциальным. Здесь необходимо, чтобы $T_p^{-1}, T_{pg}^{-1} \gg \gamma_x + \Gamma_p$. Значения эффективных сечений при релаксации $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ со всеми инертными газами лежат в пределах $(0,5-1,6) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ [73]. Похожие результаты получены в [93] для Na_2 .

Вопрос о том, как в линейном переходном процессе (область 3) проявляются поляризационные моменты основного состояния r_0^* , релаксирующие при изотропных столкновениях со скоростями γ_x , рассмотрен в

[101]. Если принять $\Gamma_k \gg \gamma_k$, то кинетика излучения при $t > t_0$ (рис. 7, б), на масштабе γ_k^{-1} «управляется» зависимостью от времени ${}_3\rho_0^k(t)$:

$${}_3\rho_0^0(t) = -({}_4\rho_0^0 - {}_2\rho_0^0) \exp[-\gamma_0(t - t_0)] + {}_4\rho_0^0, \quad k = 0, \quad (4.8)$$

$${}_3\rho_0^k(t) = {}_2\rho_0^k \exp[-\gamma_k(t - t_0)], \quad k \neq 0,$$

где ${}_2\rho_0^k$, ${}_4\rho_0^k$ относятся к областям 2 и 4 на рис. 7, б. Здесь интересно, что, например, в случае предельно слабого линейно поляризованного возбуждения проявляются моменты ранга $k = 0, 2, 4$, т. е. в общем случае могут быть три экспоненты. Однако для многих случаев, по аналогии с данными для возбужденных состояний (раздел 3), не следует ожидать заметных различий между $\gamma_0, \gamma_2, \gamma_4$, что, как правило, оправдывает моноэкспоненциальную аппроксимацию.

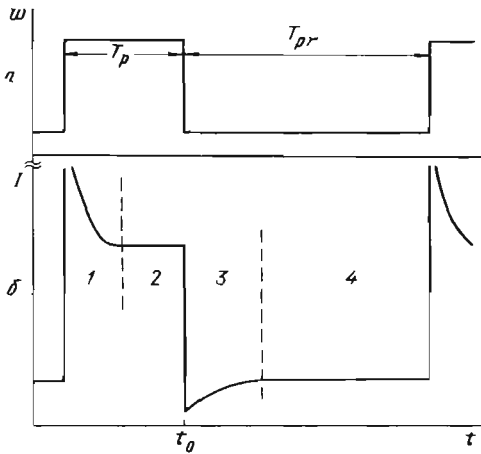


Рис. 7. а, б—Иллюстрирующая метод переходного процесса зависимость от времени для возбуждающего излучения (а) и для интенсивности флуоресценции (б)

Ситуация существенно меняется в случае преобладания пролетной релаксации при гауссовом профиле луча накачки, когда не выполняется (4.1). Расчет и эксперимент [73, 78] дает заметное отличие от экспоненциальности процесса в 3 с «затягиванием» в начальной части кривой.

4.4. Молекулярные пучки и магнитный резонанс. Принципиально новые результаты дает переход от молекул в объеме к пучкам. Во-первых, при этом существенно повышается эффективность опустошения нижнего уровня, так как релаксация определяется только времяпролетным эффектом. Наиболее ярким примером тому может служить работа Бергмана с сотр. [82], в которой получена настолько высокая степень выстраивания с использованием (P, R)-типа перехода Na_2 в сверхзвуковых пучках, что можно говорить о «приготовлении» молекул в одном конкретном $\{M_J\}$ -состоянии. Во-вторых, при изучении столкновений сочетание оптического опустошения уровня $\tilde{\nu}_a, J_a$ с методикой скрещенных пучков позволило получить наиболее детализованные характеристики элементарного акта столкновительного перехода $\tilde{\nu}_a, J_a \leftrightarrow \tilde{\nu}_i, J_i$ в виде дифференциальных сечений с фиксированными начальными и конечными колебательно-вращательными числами. Эта задача также решена в уже упоминавшемся обширном цикле работ Бергмана с сотр., Серри и др., из которых приведем [80—83] (см. также монографию [77]), где измерялись дифференциальные сечения для скрещенных пучков Na/Na_2 и инертного газа. Обнаружены эффекты радуги, определены потенциалы взаимодействия. Измерение дифференциальных

сечений неупругого вращательного рассеяния с применением техники оптической накачки [82] позволило подтвердить тенденцию к сохранению ориентации углового момента (выполнение правила $|\Delta M''| \ll J''$). При этом результаты, полученные для $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{Ne}$, не противоречат правилу отбора $\Delta M'' = 0$.

Применение лазерной оптической накачки к пучку молекул позволило Рознеру, Хольту и Гейли [99] развить технику двойного лазерного радиочастотного резонанса для изучения сверхтонкой структуры. Суть метода заключается в том, чтобы осуществить комбинацию методики магнитного резонанса в молекулярных пучках Раби, Рамзая и др. (см. [27]) с лазерно-флуоресцентным методом в условиях оптической накачки. Преимущества ясны: возможность исследовать отдельный уровень v''_a, J''_a , отсутствие необходимости в создании мощных неоднородных магнитных полей, повышение чувствительности. Схема метода следующая. Пучок молекул пересекается лазерным лучом накачки, создающим

Таблица IV. Факторы Ланде g основного электронного состояния и константы сверхтонкого взаимодействия (eqQ — электрическая квадрупольная, c — ядерная спин-вращательная) некоторых димеров

Димер	Состояние	Фактор Ланде $g, 10^{-4}$	$c, \text{ Гц}$	$eqQ, \text{ кГц}$
$^7\text{Li}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	5,9170 [132]		60 [130]
$^{23}\text{Na}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	2,1329 [100]	320 ± 180 [190] $242,9 \pm 1,5$ [100]	-423 [132] -458,98— -0,000728 $J''(J''+1)$ [100] -158 [132]
$^{39}\text{K}_2$	$X^1\Sigma_g^+$ $v'' = 1, J'' = 73$	1,1854 [132] $1,24 \pm 0,07$ [142] $1,30 \pm 0,27$ [137] $1,16 \pm 0,15$ [128]	72 ± 61 [191]	
$^{85}\text{Rb}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	0,522 [132]		
$^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$	$X^1\Sigma_g^+$	0,515 [132]	249 ± 35 ($^{87}\text{Rb}_2$) [191]	-1100 [132]
$^{133}\text{Cs}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	0,298 [132]	101 ± 12 [190]	230 [132]
$^{130}\text{Te}_2$	XO_g^+ $v'' = 6, J'' = 52$	$-19,6 \pm 0,8$ [142]		
I_2	$X^1\Sigma_g^+$ $v'' = 0, J'' =$ $= 13 \text{ и } 15$		3,162 [206]	-2 452 583,7 [206]

в процессе опустошения разность заселенностей сверхтонких подуровней F'' , затем проходит через область переменного магнитного поля амплитуды около 3,5 Гс, вызывающего изменения заселенности, детектируемые «ниже по течению» по флуоресценции, вызванной другим лучом того же лазера. Форма линии резонанса содержит усреднение по фактору $\exp(-i\omega_F T_0)$, где ω_F — интервал сверхтонкой структуры, T_0 — время пролета молекулы через область действия радиочастотного поля, имеющее T_0 около 3 мс. Так как эффект должен усредняться по распределению скоростей в пучке, экспоненциальный фактор в данных условиях исчезает при $\omega_F/2\pi \approx 20$ кГц, что в основном определяет предельное разрешение. Первые результаты [99] получены для уровня $v''_a = 0, J''_a = 28$ молекулы $^{23}\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и позволили впервые измерить константу спин-вращательного взаимодействия c и уточнить константу квадрупольного взаимодействия eqQ . Характерная величина детектированного сверхтонкого расщепления составила порядка 100 кГц. Исключе-

чительная точность достигнута в более поздней работе той же группы [100] с применением лазера на красителе при возбуждении $\text{Na}_2 (X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+)$, J_a от 1 до 29; часть результатов приведена в табл. IV. Подобный метод применен в работе [206] к молекуле иода I_2 .

5. Влияние внешнего магнитного поля на распределение угловых моментов.

5.1. Общие соображения. В последующие после открытия эффекта Ханле [1] десятилетия и вплоть до работ Кастлера по оптической накачке атомов [2], этой тематике было посвящено не так уж много работ (подробней см. [7]). Ситуация изменилась после работ Коулгроува и др. [102] в 1959 году, когда эффекту Ханле была дана интерпретация как частного случая пересечения зеemanовских подуровней состояния в магнитном поле. Позднее в работах Александрова и Сириеса с сотр. пересечение уровней, в свою очередь, было отнесено к более общей группе явлений интерференции магнитных подуровней, в том числе и невырожденных, таких, как квантовые биения при импульсном возбуждении [103, 104], резонанс биений при гармонически модулированном возбуждении [105, 106], фазовый резонанс биений [107, 108] и еще некоторые другие виды резонансов; см., например, [109, 110]. Изложение основ этих явлений можно найти в монографиях [9, 15, 16] и обзорах [3, 4, 111—114]. Для электронно-возбужденных молекул эффект Ханле обсужден в [115] и впервые зарегистрирован в 1969 г. на димерах $\text{Na}_2 (B^1\Pi_u)$ [14], а квантовые биения зарегистрированы в 1974 г. на $\text{I}_2 (B^3\Pi)$ [116].

Основные черты интерференционных явлений вполне могут быть не только поняты, но и количественно описаны на основании следующего классического рассмотрения. Каждый угловой момент \mathbf{J} сопряжен с коллинеарным ему магнитным моментом

$$\mu_J = g_J (\mu_0) [J(J+1)]^{1/2}.$$

Магнитное поле \mathbf{B} вызывает прецессию углового момента \mathbf{J} вокруг \mathbf{B} с угловой скоростью $\omega_J = g_J \mu_0 \mathbf{B} / \hbar$. В случае когда ансамбль угловых моментов имеет аксиальную симметрию (т. е. описывается поляризационными моментами ρ_Q^K , характеризующими так называемое продольное выстраивание) по отношению к \mathbf{B} , поле не влияет на распределение угловых моментов. Иными словами, такое поле не оказывает влияния на компоненты ρ_Q^K с $Q=0$. Если распределение \mathbf{J} описывается также ρ_Q^K с $Q \neq 0$, то в случае возбуждения коротким световым импульсом магнитное поле после импульса не оказывает влияния на величину

$$\text{Mod } \rho_Q^K = [(\text{Re } \rho_Q^K)^2 + (\text{Im } \rho_Q^K)^2]^{1/2}, \quad (5.1)$$

но из-за прецессии угловых моментов меняет фазу ψ :

$$\text{tg } \psi = \frac{\text{Im } \rho_Q^K}{\text{Re } \rho_Q^K} = \text{tg} (\psi_0 + Q\omega_J t),$$

где ψ_0 — фаза ρ_Q^K в момент возбуждения. Это значит, что ввиду свойств симметрии описываемое мультипольными моментами ρ_Q^K угловое распределение за период $t_1 = 2\pi/Q\omega_J$ поворачивается на угол $\varphi_1 = 2\pi/Q$ и переходит в само себя. Представление об этом дает рис. 8.

Конечно, одновременно с поворотом в магнитном поле с молекулами происходят и релаксационные процессы, например их радиационный

распад со скоростью Γ_K по закону

$$\text{Mod } \rho_Q^K(t) = \text{Mod } \rho_Q^K(0) \exp(-\Gamma_K t). \tag{5.2}$$

Оба процесса (5.1) и (5.2) независимы в том смысле, что на изменения фазы ψ радиационный распад влияния не оказывает. Эти представления и позволяют перейти к рассмотрению интерференционных явлений, связанных с когерентностью молекулярного ансамбля.

5.2. Эффект Хэнле. Рассмотрим слабый возбуждающий свет, который действует непрерывно. В этом случае стационарное распределение угловых моментов в возбужденном состоянии создается следующим

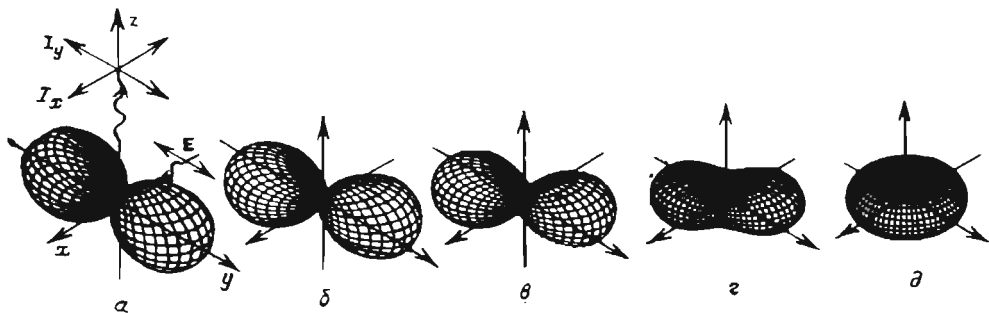


Рис. 8. Изменение распределения моментов возбужденного состояния $\rho_b(\theta, \varphi)$ из-за прецессии в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel Oz$ в случае выстраивания при $Q\uparrow$ -возбуждении слабым светом. Значения $\omega_{J'}/\Gamma$ равны: а — 0; б — 0,5; в — 1,0; г — 1,5; д — ∞

образом. Распределение угловых моментов определяется отношением скоростей прецессии и релаксации $\omega_{J'}/\Gamma_K$. На рис. 8 показаны распределения угловых моментов молекулы в возбужденном состоянии для различных соотношений $\omega_{J'}/\Gamma_K$ при $Q\uparrow$ -возбуждении слабым линейно поляризованным светом. На рис. 13 (см. ниже) в подобной ситуации предполагается возбуждение светом круговой поляризации, распространяющимся вдоль x -оси.

При линейно поляризованном возбуждении сигнал Ханле традиционно регистрируют по степени поляризации при наблюдении вдоль магнитного поля (см. рис. 10). Магнитное поле согласно (5.1) не влияет на суммарную интенсивность излучения, а только перераспределяет его в пространстве. Это означает, что общее количество возбужденных молекул не зависит от напряженности поля \mathbf{B} , т. е. объемы фигур, изображенных на рис. 8 и 13, постоянны. Для рис. 8 не меняется интенсивность излучения, распространяющегося вдоль магнитного поля \mathbf{B} , следовательно, $I_y + I_x = \text{const}$, и достаточно рассмотреть величину $I_y - I_x \sim P$, которая, согласно (3.12), пропорциональна

$$I_y - I_x \sim \text{Re}_b \rho_Q^K(t) = \text{Mod}_b \rho_Q^K(0) \exp(-\Gamma_K t) \cos(\psi_0 + Q\omega_{J'} t). \tag{5.3}$$

Для получения ожидаемого сигнала при стационарном возбуждении и наблюдении необходимо усреднить величину $\text{Re}_b \rho_Q^K(t)$ по времени

$$I_y - I_x \sim \overline{\text{Re}_b \rho_Q^K} = \text{Mod}_b \rho_Q^K(0) \frac{\Gamma_2 \cos \psi_0 + 2\omega_{J'} \sin \psi_0}{\Gamma_2^2 + 4\omega_{J'}^2}. \tag{5.4}$$

Например, когда \mathbf{E} -вектор лежит в xy -плоскости и образует угол φ с x -осью, то $\psi_0 = 2\varphi$. Следовательно, если \mathbf{E} параллелен y -оси, мы получаем

традиционную лоренцеву зависимость степени поляризации от магнитного поля

$$P = P_0 \frac{1}{1 + 4 (g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2)^2}, \quad (5.5)$$

которая позволяет, если известна одна из величин g_J или Γ_2 , определять другую. В качестве примера на рис. 9 приведен сигнал Ханле из работы [53], позволивший для молекулы $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$ определить фактор Ланде, приведенный в табл. III. Исследования по определению факторов Ланде и времен жизни методом эффекта Ханле проведены для значительного числа молекул и радикалов. Укажем первые работы, выполненные в 1969—1970 гг.: на $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ [117], $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ [118], $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ [119], $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+)$ [120]. Их основной целью была демонстрация эффекта и его

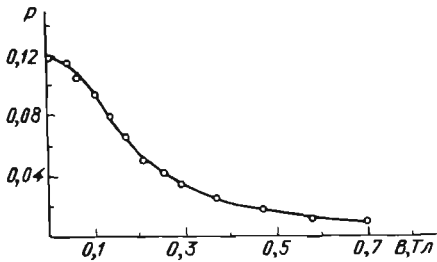


Рис. 9. Эффект Ханле возбужденного уровня $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$, 11,53) при слабом возбуждении $(6,52) \rightarrow (11,53)$ [53]

применение к измерению времени жизни, в ряде случаев в сочетании с методом двойного резонанса для определения g_J . Задача нахождения факторов Ланде вращательных уровней решалась, в частности, для I_2 [5, 121], Se_2 [25], Te_2 [26, 53] и др.

Если E-вектор находится в x, y -плоскости под углом 45° к x -оси, то зависимость степени поляризации от магнитного поля (5.4) имеет дисперсионную форму

$$P = P_0 \frac{g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2}{1 + 4 (g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2)^2}, \quad (5.6)$$

позволяющую определить знак фактора Ланде, что было реализовано для Se_2 [122], Te_2 [26, 123], K_2 [123] (см. ниже рис. 15, кривая 1). Амплитуда дисперсионного сигнала может быть несколько увеличена, если немного изменить геометрию регистрации [123].

Более сложная картина возникает, когда возбуждающий свет достаточно интенсивен и создает анизотропное распределение угловых моментов молекул также и в основном состоянии. Сигнал Ханле в таких условиях впервые зарегистрирован на молекулах Na_2 и K_2 в работах [71, 124]. Классическое описание приведено Дюкло [32]. На рис. 10 одно над другим показаны распределения угловых моментов $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденного и $\rho_a(\theta, \varphi)$ основного состояний для (P, R)-перехода. Для построения рисунка использовано стационарное решение системы уравнений, которая приведена ниже в разделе 6. Когда нет магнитного поля, $\omega_J/\Gamma_K, \omega_J/\gamma_K = 0$, возбуждающий свет создает анизотропию J как в возбужденном, так и основном состоянии (см. рис. 10, а, а также рис. 5 и его обсуждение). При включении поля B в зависимости от соотношения знаков факторов Ланде g_J и g_J угловые моменты основного \mathbf{J}_a и возбужденного состояния \mathbf{J}_b могут прецессировать вокруг B как в одном и том же, так и в противоположных направлениях. Здесь важно, на какой угол в среднем за время жизни Γ_K^{-1} и γ_K^{-1} успевают повернуться угловые моменты в том и другом состоянии, т. е. соотношение параметров ω_J/Γ_K и ω_J/γ_K .

Изображенная на рис. 10 ситуация соответствует случаю, когда $g_J \cdot g_{J'} > 0$, т. е. знаки факторов Ланде одинаковы и $\omega_{J'}/\gamma_x = 22\omega_{J'}/\Gamma_K$. Предполагалось, что $\Gamma_K = \Gamma$, $\gamma_x = \gamma$. Если об анизотропии угловых моментов по-прежнему судить по степени поляризации флуоресценции при наблюдении вдоль **V**, условиям рис. 10 соответствует зависимость $P(\omega_{J'}/\gamma)$ на рис. 11, где приведены данные эксперимента на $^{130}\text{Te}_2$ [125]. Увеличе-

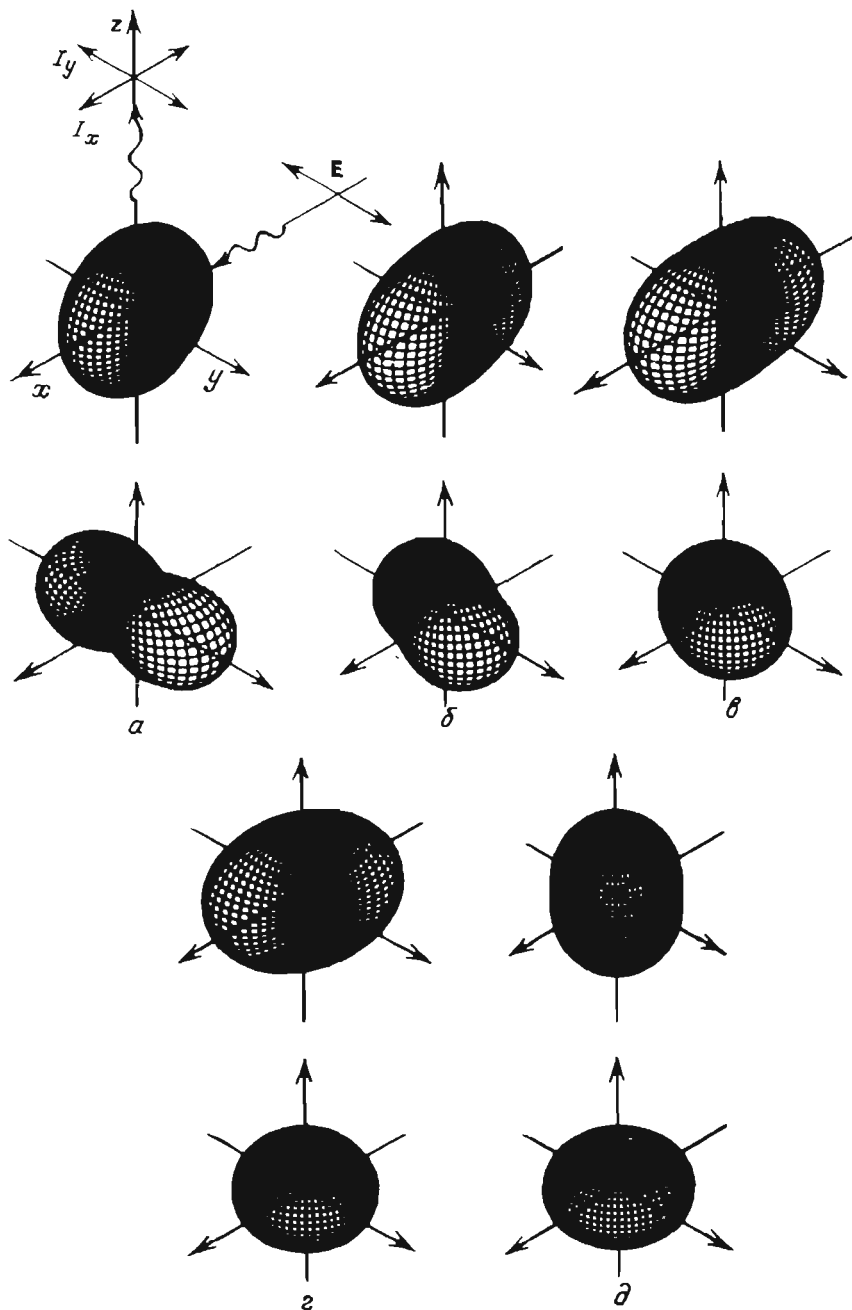


Рис. 10. Распределение $\rho_a(\theta, \varphi)$ (внизу) и $\rho_b(\theta, \varphi)$ (вверху) для линейно поляризованного возбуждения (P, R) \uparrow -типа, $\Gamma_p/\gamma = 10/3$, $\Gamma_p/\Gamma = 10^{-2}$. Отношения $\omega_{J'}/\gamma$ и $\omega_{J'}/\Gamma$ равны соответственно: а — нулю, б — 1 и 0,05, в — 2,6 и 0,11, г — 10 и 0,46; д — бесконечно велики

ние степени поляризации при малых значениях ω_J/γ отражает сигнал Ханле основного состояния, которое в нашем примере более чувствительно к влиянию магнитного поля. При больших ω_J/γ появляется более широкий сигнал, соответствующий возбужденному уровню. Здесь обращает на себя внимание один примечательный факт: в условиях, когда эффект от основного состояния уже разыгрался ($\omega_J/\gamma \gg 1$), а эффект возбужденного состояния еще проявляется слабо ($\omega_J/\Gamma \ll 1$), степень поляризации флуоресценции превышает значение $1/7$, имеющее место при слабом возбуждении [17]. Такой эффект обнаружен экспериментально [125] и детально проанализирован в [126]. Его наглядная трактовка становится понятна из обсуждения рис. 5, в, г в разделе 4.2. Если обратиться к рис. 10, то видно, что при $\omega_J/\gamma > 1$ распределение $\rho_a(\theta, \varphi)$ стремится к тороидальному, положение (в), т. е. исчезает анизотропия моментов в плоскости x, y , однако по-прежнему дискриминирован момент $J_a \parallel Oz$. Это означает уменьшение числа поглощающих осцилляторов с $d \perp J_a$, вращающихся вместе с осью молекулы в плоскости x, y . Но именно эти осцилляторы, будучи возбуждены преимущественно вдоль $E \parallel Oy$, из-за

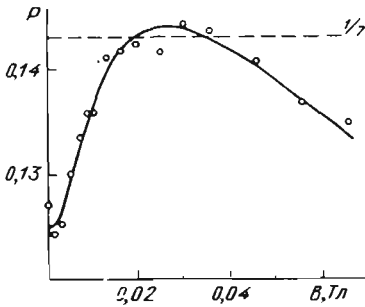


Рис. 11. Та же зависимость, что на рис. 9, но в области меньших магнитных полей и для интенсивной накачки ($\omega \approx 20$ Вт·см⁻², $\chi \approx 3$) [125]

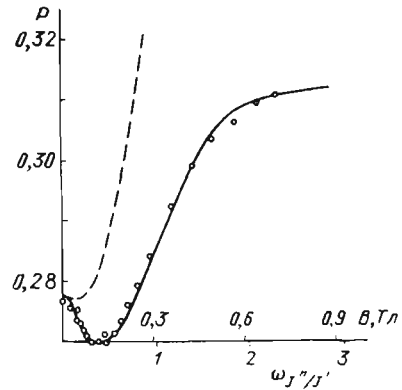


Рис. 12. Экспериментально зарегистрированное (точки) проявление дополнительной структуры эффекта Ханле нижнего состояния $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$. Сплошная кривая — результат аппроксимации при $\gamma = 0,35$ мкс⁻¹, $\Gamma_D = 2,4$ мкс⁻¹, остальные данные из табл. III, IV. Штриховая линия рассчитана для тех же параметров, но при одинаковых знаках g_J^- и g_J^+ [128]

быстрого вращения переносят возбуждения от направления Oy (основной вклад в I_y) к направлению Ox (вклад в I_x), что, по сути, и означает «вращательную» деполаризацию, дающую $P = 1/7$ при слабом возбуждении. Поэтому анизотропия моментов J_a , положение (в), приводит к частичному снятию деполаризирующего действия молекулярного вращения, что наглядно проявляется в более «вытянутом» вдоль $Oy \parallel E$ распределении ρ_b по сравнению со случаем рис. 4, б, когда отсутствует оптическая накачка.

Так как прямо влияющий на степень поляризации флуоресценции мультипольный момент ρ_2^2 интенсивным возбуждающим светом связывается с целым набором моментов основного состояния $d\phi_2^x$ и, кроме того, суммарная интенсивность в направлении магнитного поля $I_x + I_y$ при нелинейном поглощении также зависит от магнитного поля, то интерпретация нелинейного сигнала Ханле на языке поляризационных моментов усложняется, как и сама форма сигнала. Например, когда $g_J^- g_J^+ < 0$, т. е.

знаки факторов Ланде состояний различаются, в зависимости $P(\mathbf{V})$ вблизи $\mathbf{V}=0$ может появиться дополнительная узкая структура, вызванная появлением через $a\rho_q^4$ нелинейного связанного с ним момента ранга $\chi=6$, а также более высоких рангов. Такая структура при $Q\uparrow$ -поглощении видна на рис. 12. Она экспериментально обнаружена в [71, 127, 128] и интерпретирована в [129], а для состояний с конечными J'' — в [134].

Влияние внешнего магнитного поля на флуоресценцию при циркулярно поляризованном возбуждении и наблюдении более сложна [130]. Картина распределения моментов ориентированного ансамбля дана на рис. 13. В этом случае свет, наряду с выстраиванием, создает ориентацию (т. е. мультипольный момент нечетного ранга) угловых моментов как на верхнем, так и на нижнем уровне. При ориентации угловых моментов основного состояния можно ожидать проявления в сигнале также и октупольной ориентации $a\rho_q^3$. Такая ориентация зарегистрирована, например, в работах Зенра с сотрудниками при столкновении пучка молекул с поверхностью [131].

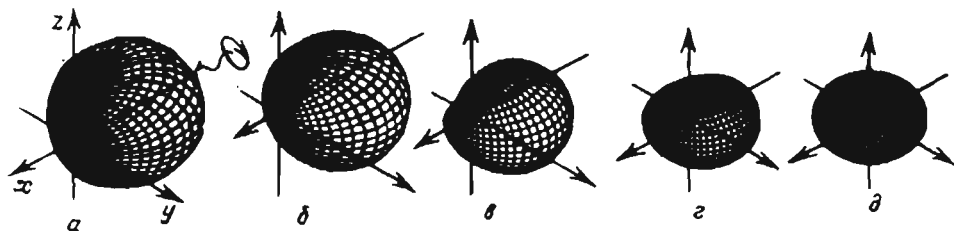


Рис. 13. Прецессии распределения моментов $\rho_b(\theta, \varphi)$ вокруг магнитного поля $\mathbf{B}\parallel O_z$ в случае ориентации при $(P, R)\uparrow$ -возбуждении циркулярной поляризации светом. Значения ω_J/Γ равны: $a-0$; $b-0,5$; $v-1,5$; $z-5,0$; $d-\infty$

Обратимся к случаю, когда влияние магнитного поля более сильно в возбужденном состоянии, т. е. $\omega_J/\Gamma_K \gg \omega_J/\gamma_K$. Теперь магнитное поле \mathbf{V} намного быстрее усредняет в плоскости x, y распределение угловых моментов для возбужденного состояния, чем для основного, и эффект основного состояния не проявляется во флуоресценции, наблюдаемой вдоль \mathbf{V} . Однако если регистрировать степень поляризации флуоресценции «с конца» \mathbf{E} -вектора (рис. 14), т. е. вдоль y -оси, сигнал от основного состояния будет наблюдаем [134]. Данные экспериментов с I_2 [124], где $\omega_J/\Gamma_K \gg \omega_J/\gamma_K$, а также расчета, приведены на рис. 14.

Остановимся на возможности получения факторов Ланде основного состояния через сигнал Ханле. Ранее для димеров единственным методом был метод магнитного резонанса в пучках Рамзая, которым в [132] измерены $g_{J''}$ -факторы всех щелочных димеров (см. табл. IV). Эффект Ханле основного состояния по сути не слишком пригоден для определения $g_{J''}$, так как необходимо отдельно измерить скорость релаксации γ_K , что само по себе не просто; см. раздел 4. Определенную возможность здесь дает реализованное в [128] использование условий (4.7) пролетной релаксации; полученный таким образом результат для $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ приведен в табл. IV. Представляет интерес определить знак $g_{J''}$ -фактора. Магнетизм диамагнитного основного состояния имеет гиромангнитную природу, см. [27—29, 35, 132, 133] и приведенные там ссылки; он обусловлен как электронным вкладом, так и вращением ядер. При этом в случае преобладания электронного вклада знак отрицателен, как для $\text{Te}_2(XO_g^+)$ (см. табл. IV). Если же преобладает вращение ядер, то знак $g_{J''}$ положителен, как для щелочных димеров. Задача определения знака решается [123] регистрацией «дисперсионных» контуров (5.6). Из

приведенных на рис. 15 примеров видно, что для K_2 , где $g_J \cdot g_{J'} < 0$ нелинейный сигнал Ханле основного состояния приводит к большей крутизне кривой 2 по сравнению с кривой 1. Для Te_2 , где $g_J \cdot g_{J'} > 0$, появляется дополнительная узкая структура, кривая 3.

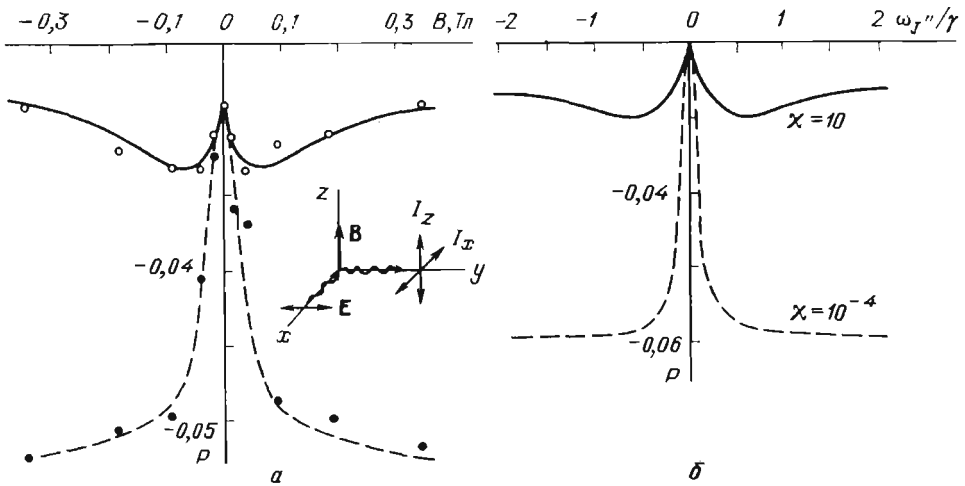


Рис. 14. Изменения степени поляризации с ростом магнитного поля при наблюдении «конца» E-вектора. а — Эксперимент на $I_2 (X^1\Sigma_g^+, v''=0, J''=13 \text{ и } 15) \rightarrow (B^3\Pi_{0_u}^+, v'=43, J'=12 \text{ и } 16)$; пунктир относится к слабому возбуждению. б — Расчет, $\omega_J/\gamma = 5\omega_{J'}/\Gamma$ [162]

Сигналы пересечения уровней позволяют, если известно g_J , определить релаксационные константы γ и сечения σ для основного состояния [71, 124, 125, 127, 128, 135]. Из-за присутствия сильного светового поля, смешивающего $\varphi_{q, \lambda}^x$, их нельзя соотнести с релаксацией полярицион-

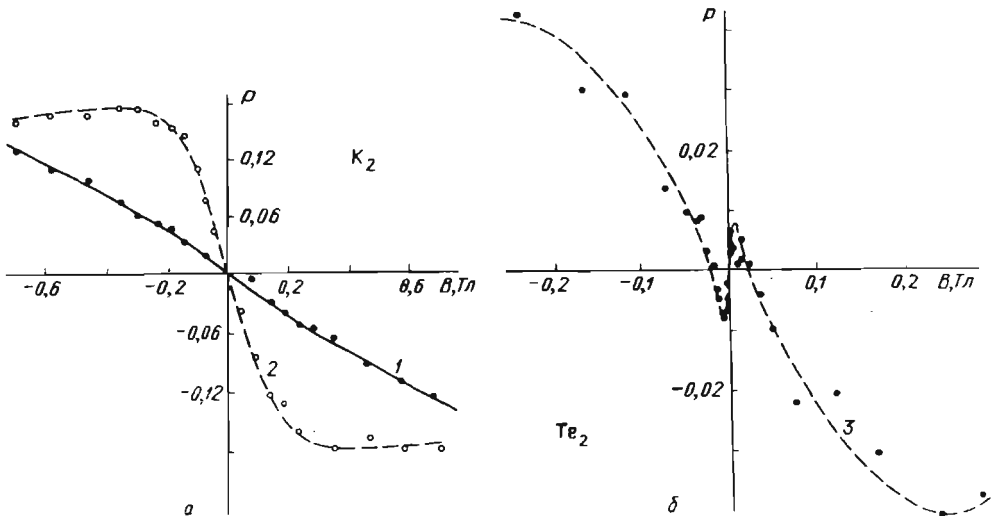


Рис. 15. Зарегистрированные «дисперсионные» сигналы Ханле. 1 — для K_2 , возбуждение $(X^1\Sigma_g^+, 1,73) \rightarrow (B^1\Pi_u, 8,73)$, $\chi \ll 1$; 2 — то же, $\chi = 3,0$; 3 — $^{130}Te_2$, возбуждение $(XO_g^+, 1,132) \rightarrow (AO_u^+, 11,131)$ [123]

ных моментов определенного ранга. В пределе слабого линейно поляризованного возбуждения, когда речь идет о традиционных сигналах, согласно (5.4), может быть определена скорость релаксации выстраивания Γ_2 . Сложнее определить скорость релаксации ориентации Γ_1 , так как при возбуждении светом круговой циркуляции возникает также выстраивание. Для этого можно использовать возбуждение светом с заданными параметрами эллиптичности и направлением лучей [48].

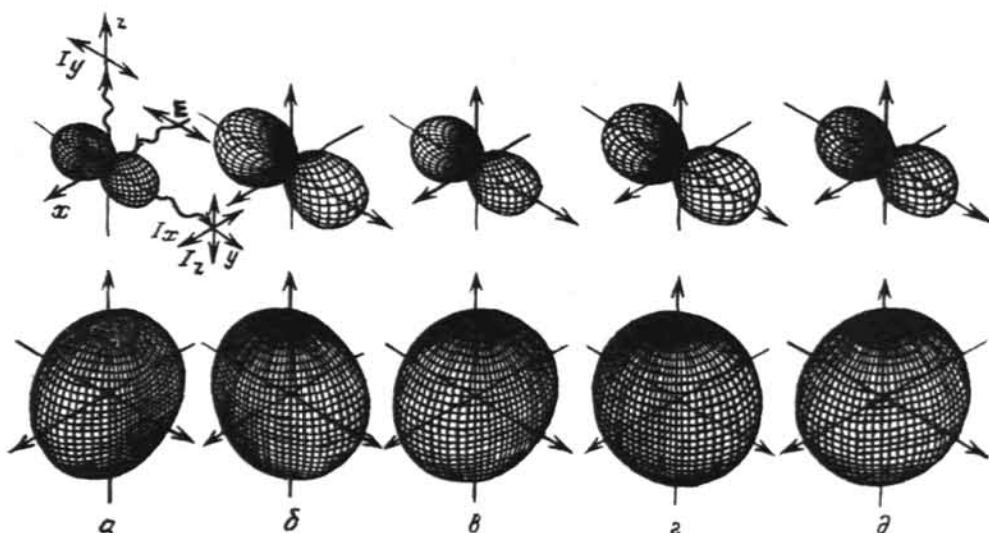


Рис. 16. Изменение во времени («пульсации») распределения ρ_b моментов возбужденного уровня (вверху) из-за прецессии вокруг $\mathbf{V} \parallel Oz$ созданного δ -импульсом распределения ρ_a моментов нижнего состояния (внизу) при $\omega_J/\gamma = 5$. $a - \gamma t = 0$; $b - \gamma t = \pi/10$; $v - \gamma t = \pi/5$; $z - \gamma t = 3\pi/10$; $d - \gamma t = 2\pi/5$

Итак, нелинейные сигналы пересечения уровней, включающие основное состояние молекул, демонстрируют разрушение его поляризации внешним полем и позволяют определить отношение релаксационных констант к фактору Ланде колебательного вращательного уровня, с которого происходит поглощение.

5.3. Импульсное возбуждение. Вернемся к случаю, когда возбуждение производится световым импульсом, длительность которого много меньше характерных времен релаксации. Тогда одновременно происходит распад и прецессия распределения $\rho_Q^K(t)$ согласно (5.1) и (5.2), что описывается приведенным ранее выражением (5.3). Если следить в геометрии рис. 16 за развитием во времени интенсивности флуоресценции, то, например, для I_x из (3.12) можно получить

$$I_x \sim k_{1b}\rho_0^0 + k_{2b}\rho_0^2 + k_{3b} \operatorname{Re}\rho_2^2 = \\ = k_{1b}\rho_0^0 + k_{2b}\rho_0^2 + k_{3b} \operatorname{Mod}\rho_2^2(0) \exp(-\Gamma_2 t) \cos(\psi_0 + 2\omega_J t). \quad (5.7)$$

Выражение (5.7) демонстрирует проявление квантовых биений поляризационного момента ρ_2^2 в интенсивности излучения, заключающееся в наложении гармонических осцилляций с частотой $2\omega_J$ на фактор экспоненциального распада $\exp(-\Gamma_2 t)$. Как мы видим, в основе явления та же природа, что и эффекта Ханле — конкуренция прецессии распределения $\rho_b(\theta, \varphi)$ вокруг поля \mathbf{V} с релаксацией, но имеется очень существенное отличие — синхронизирующий фазы единый момент возбуждения t_0 (при-

нято $t_0=0$). Мы здесь не будем обсуждать подробнее явление биений, отсылая к пионерским работам и обзорам [3, 15, 16, 103, 104, 109, 110, 114], а обратимся к проявлению эффекта от основного состояния молекул [136, 137]. Для этого выразим ${}_b\rho_Q^K(t)$ через мультипольные моменты нижнего состояния $a\rho_a^*(t)$ [137]

$${}_b\rho_Q^K = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_K - iQ\omega_J} \sum_{\kappa q} {}_Q^K D_q^{\kappa} a\rho_a^*(t). \quad (5.8)$$

Коэффициенты ${}_Q^K D_q^{\kappa}$ являются действительными величинами. Чтобы надежно разделить сигналы квантовых биений основного и возбужденного состояния, необходимо выполнение условий $\Gamma_K \gg Q\omega_J$, γ_{κ} . Тогда

$$\text{Re} {}_b\rho_Q^K(t) = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_K} \sum_{\kappa q} {}_Q^K D_q^{\kappa} \text{Re} a\rho_a^*(t). \quad (5.9)$$

Созданное δ -импульсом в момент времени $t_0=0$ распределение угловых моментов нижнего состояния развивается со временем на масштабе $t \sim \gamma_{\kappa}^{-1}$

$$\text{Re} a\rho_a^*(t) = \delta_{\kappa 0} - (\delta_{\kappa 0} - a\rho_a^*(0)) \exp(-\gamma_{\kappa} t) \cos q\omega_J t. \quad (5.10)$$

Из (5.9), (5.10) видно, что через ${}_b\rho_Q^K$ во флуоресценции проявляются осцилляции моментов основного состояния $a\rho_a^*$ с частотой $q\omega_J$. Амплитуда

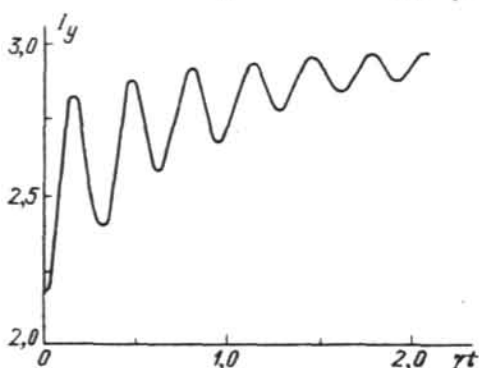
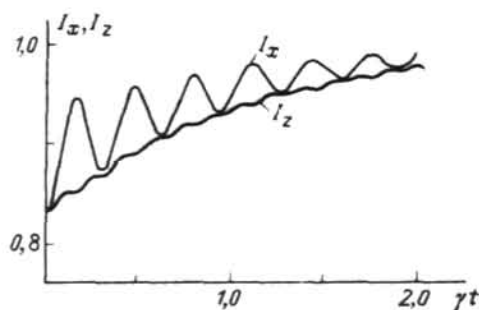


Рис. 17. Расчетные сигналы квантовых биений основного состояния для $\omega_J/\gamma = 10$ (геометрия соответствует рис. 16) [137]

осцилляций убывает на фоне возрастания сигнала из-за термализации со скоростью γ_{κ} . Наглядно проявление биений от основного состояния можно представить аналогично эффекту Ханле как переход в себя распределения $\rho_a(\theta, \varphi)$ (см. рис. 16), при прецессии вокруг \mathbf{B} с периодом $t_1 = 2\pi/q\omega_J$, что приводит к периодическому изменению числа способных поглощать молекул. Это проявляется как периодическое возрастание количества возбужденных молекул или пульсации объема соответствующих фигур рис. 16 (верхние картинки).

Графическая иллюстрация выражений для наблюдаемых сигналов $I(t)$ [137] при линейном поляризованном возбуждении приведена на рис. 17. Видно, что в I_x, I_y проявляются и доминируют биения с частотой $2\omega_J$, а в I_z — только «гексадекапольные» биения с частотой $4\omega_J$.

При экспериментальном наблюдении квантовых биений от основного состояния молекул главной проблемой является необходимость использования больших величин магнитного поля. Это связано с малыми g_J -факторами диамагнитных состояний (10^{-5} — 10^{-4} ; см. табл. IV) и необходимостью проявления на масштабе γ_{κ}^{-1} достаточного числа периодов осцилляций. На рис. 18

приведен пример зарегистрированных [136] сигналов на $K_2 (X^1\Sigma_g^+)$. Лазерный луч (632,8 нм) модулировался с глубиной 0,8—0,9 в виде импульсов длительностью $\Delta t \approx (1-2) \cdot 10^{-6}$ с. Кинетика переходного процесса в излучении (компонента I_y), возбуждаемая «подложкой» после обрыва импульса, приведена на рис. 18, а. На рис. 18, б, где включено магнитное поле $B=0,816$ Тл, направленное вдоль z-оси, можно различить осцилляции. Сигнал рис. 18, в, полученный вычитанием двух сигналов и умножением на фактор $\exp(\gamma t)$, компенсирующий затухание амплитуды, позволяет определить частоту биений ω_J . Видно, что желательно уменьшить период биений для более четкого их проявления, однако здесь просто не хватило возможностей используемого электромагнита. Тем не менее зависимость ω_J от B (рис. 18, г) приводит к величине фактора Ланде для $v''=1, J''=73$, равной $g_{J''} = (1,30 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}$. Главное достоинство метода связано с регистра-

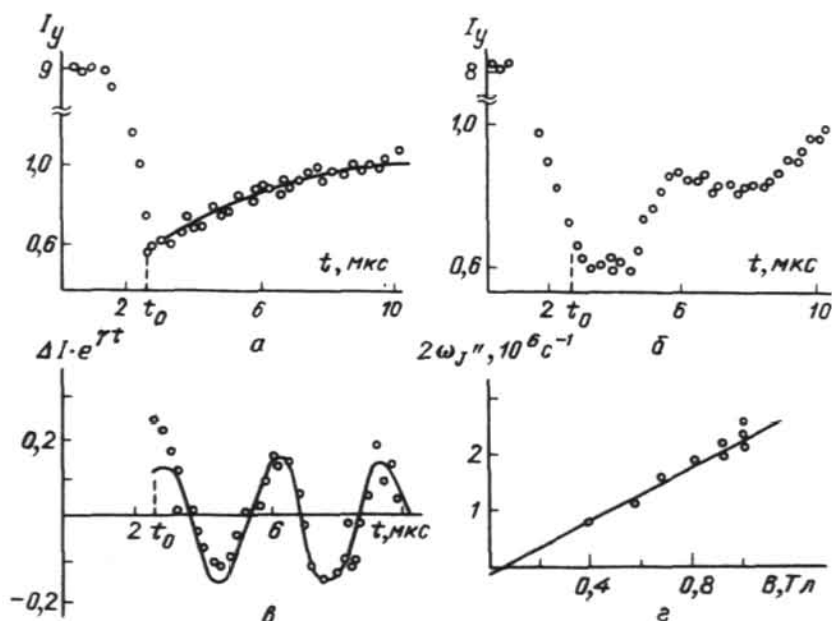


Рис. 18. Экспериментально зарегистрированные сигналы квантовых биений на $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ в переходном процессе. а — Поле выключено. б — $B=0,816$ Тл. в — Разностный сигнал с компенсацией затухания амплитуды биений. г — Зависимость ω_J от B [136]

цией в области слабого возбуждения, т. е. когда действие сильного светового импульса прекращено. Во многих случаях [137] вполне удовлетворительна аппроксимация сигнала рис. 18, б в виде

$$I(t) = I(t \rightarrow \infty) - C_1 \exp(-\gamma t) + C_2 \cos(2\omega_J t + \psi_0) \exp(-\gamma t). \quad (5.11)$$

При решении проблемы увеличения ω_J/γ , когда погрешность решающим образом уменьшается, такая методика представляется оптимальной для измерения факторов Ланде уровней основного состояния с фиксированным колебательным и вращательным числом.

5.4. Резонанс биений. Другой вариант регистрации биений основного состояния двухатомных молекул через флуоресценцию предложен в [138] и заключается в гармонической модуляции с частотой Ω_1 возбуждающего лазерного луча, когда скорость поглощения меняется по закону $\Gamma_p = \Gamma_{p0}(1 - \epsilon \sin \Omega_1 t)$. Если молекулы находятся в магнитном

поле \mathbf{B} , то в окрестности $\Omega_1 = qg_J\mu_0 B/\hbar$ наблюдается резонансное изменение регистрируемой флуоресценции. Значение q здесь снова связано с симметрией распределения угловых моментов J_a . Действительно, при совпадении Ω_1 с частотой перехода в себя при прецессии вокруг \mathbf{B} распределения ρ_a (см. рис. 16) следует ожидать более эффективного возбуждения (нечто вроде стробоскопического эффекта), что и вызывает сигнал резонанса биений. Примечательно, что, в отличие от ситуации в возбужденном состоянии при возбуждении слабым светом [15, 16, 105, 106, 109, 110], здесь эффект носит нелинейный характер и поэтому проявляется при усредненной по времени регистрации.

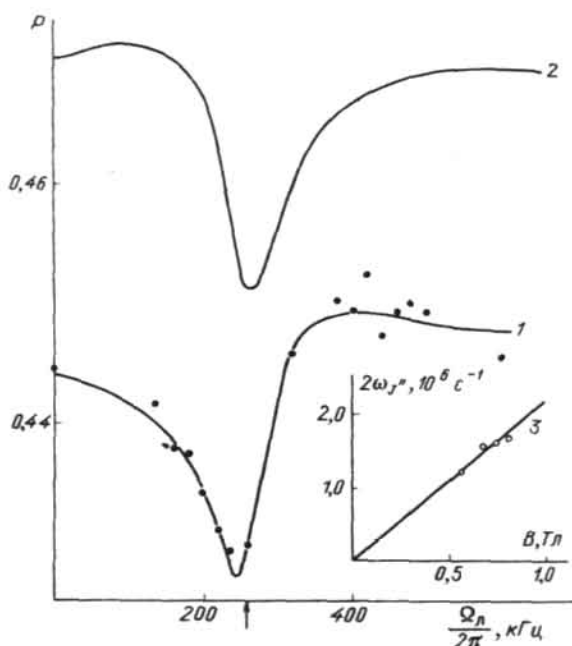


Рис. 19. Сигналы резонанса биений $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ в виде зависимости степени поляризации флуоресценции от частоты модуляции возбуждения Ω_1 в постоянном магнитном поле 0,589 Тл. Стрелка обозначает значение $\Omega_1 = 2\omega_J$ [142]

Вид сигнала, зарегистрированного [139, 141] на том же тестовом объекте $K_2(X^1\Sigma_g^+)$, приведен на рис. 19. Хотя происхождение эффекта вполне понятно и в простейшем приближении описывается аналитическими выражениями [138], их точность оказывается недостаточной, так как ситуация заметно усложняется (по сравнению с квантовыми биениями) в связи с присутствием поля накачки, вызывающего нелинейный сдвиг положения резонанса и изменяющего форму кривой. Усилия, затраченные в [140—142], позволили на базе классических представлений с достаточной точностью описать форму регистрируемого сигнала (сплошная кривая на рис. 19), используя ω_J в качестве одного из подгоночных параметров. Определенная таким образом зависимость $\omega_J(B)$ дает значение фактора Ланде $g_J = (1,24 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$. Результат для $^{130}\text{Te}_2(\text{XO}_g^+, 6,52)$, полученный методом резонанса биений в [138] с учетом обработки [142] дает $g_J = -(19,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$ (см. табл. IV).

Отметим интересную особенность: в [139] зарегистрирован гексадекапольный сигнал резонанса биений (при $q=4$) в виде небольшого максимума в области $\Omega_1 = 4\omega_J$. При описании эффекта, как и в случае нелинейного сигнала Ханле, важно правильно учесть знаки факторов Лан-

де g_j и g_j' комбинирующих состояний. Нелинейные параметрический, фазовый и релаксационный резонансы в молекулах рассмотрены в [143], однако экспериментально они не зарегистрированы. Основные проблемы здесь снова связаны с большими магнитными полями (по сравнению с атомными системами) и необходимостью разрешения колебательно-вращательной структуры. При разрешении этих трудностей нелинейные методы интерференции невырожденных состояний позволят независимо определить факторы Ланде и скорости релаксации поляризационных моментов.

5.5. Поляризационная спектроскопия. До сих пор о поляризации (ориентации или выстраивании) угловых моментов молекул как в возбужденном, так и в основном состоянии мы судили по флуоресценции. Если нашей целью является исследование основного состояния молекул, то такой подход следует рассматривать как не совсем прямой. Ведь сначала свет в результате поглощения переводит молекулу в возбужденное состояние, где она может претерпеть различные воздействия (столкновения, влияние внешних полей и т. д.), и только после этого происходит высвечивание, по которому мы и судим об основном состоянии молекул.

Очевидно, если регистрировать не флуоресценцию, а поглощение света различной поляризации, можно непосредственно получать информацию о распределении угловых моментов основного состояния молекул. Действительно, если пренебречь вынужденными переходами, величина коэффициента поглощения α зависит только от поляризации света \hat{E} и от поляризации угловых моментов основного уровня молекулы [144]:

$$\alpha(\hat{E}) = A \sum_x (-1)^{x+\Delta} (2x+1)^{1/2} C_{\Delta 1, -\Delta}^{x0} \sum_q (-1)^q \Phi_q^x(\hat{E}) \rho_{-q}^x. \quad (5.12)$$

Однако измерение поглощения света молекулами с заданного колебательно-вращательного уровня является достаточно сложной задачей, требующей значительных концентраций молекул и узких лазерных линий, поэтому метод поглощения по чувствительности значительно уступает флуоресцентному, по крайней мере в видимой области спектра. Основные трудности связаны с необходимостью регистрации малых изменений интенсивности на фоне большого проходящего сигнала.

Начиная с работ Хёнша, Шавлова и др. [97, 98, 145] эти недостатки успешно преодолеваются путем использования метода поляризационной спектроскопии. Суть этого метода следующая. В результате воздействия интенсивного лазерного излучения на разреженную газовую среду атомов или молекул эта среда поляризуется, то есть приобретает наведенный дихроизм и гиротропию. Если среду поместить между скрещенными поляризаторами и просвечивать слабой пробной волной, через систему пройдет только та часть волны, которая будет определяться анизотропными свойствами газа [146]. Метод позволяет регистрировать спектры с высоким разрешением и хорошим отношением сигнала к шуму как в атомах [97], так и молекулах [96, 98, 145, 146]. Использование поляризационной спектроскопии позволяет измерить скорость релаксации поляризационных моментов различного ранга; см., например, [147, 148]. Рассмотрим, как внешнее магнитное поле, изменяющее распределение угловых моментов частиц, оказывает влияние на сигналы поляризационной спектроскопии. Такие эксперименты на атомах Na проведены в [149]. Эксперимент можно построить так, что при зондировании среды светом широкого спектрального состава в ситуации, когда $\Gamma_b \ll \Gamma_k$, сигнал поляризационной спектроскопии будет определяться исключительно поглощением. При этом скрещенные поляризаторы позволяют измерить по-

лезный сигнал на небольшом фоне проходящего света. Этот небольшой фон связан с тем, что амплитуда поляризационного сигнала наибольшая и интерпретировать его наиболее просто в том случае, когда угол между осями поляризаторов на небольшую величину ϵ отличается от прямого [77, 144]. Пусть сильное поле E_s , создающее поляризацию угловых моментов молекулы в основном состоянии, линейно поляризовано вдоль y -оси, а слабое зондирующее поле E_v распространяется вдоль z -оси и поляризовано под углом $\pi/4$ к x -оси (рис. 20). В этом случае сигнал за скрещенным с E_v -анализатором определяется разностью коэффициентов

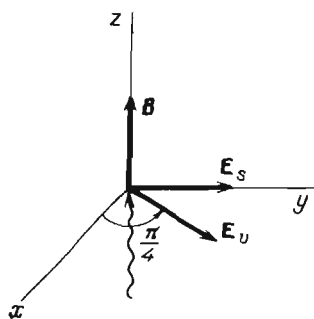


Рис. 20. Геометрия эксперимента по поляризационной спектроскопии

поглощения $\alpha_x - \alpha_y$ для света с поляризацией вдоль x - и y -осей. Такой результат легко понять. Так как в результате действия сильной волны E_s количество молекул с угловым моментом, направленным вдоль этих осей, различно (см. рис. 5, б, г), то компоненты E_{vx} и E_{vy} волны E_v поглощаются по-разному. Вследствие этого происходит поворот плоскости поляризации пробной волны и появляется сигнал I_p . Его величина может быть рассчитана как [144, 150, 151]

$$I_p \sim \frac{\epsilon^2}{4} + \epsilon \frac{l}{4} (\alpha_x - \alpha_y) = \frac{\epsilon^2}{4} + \epsilon \frac{l}{4} U_\Delta \text{Re} a \rho_2^2, \quad (5.13)$$

где l — длина пути пробного луча в поляризованном газе, а U_Δ — коэффициент, зависящий от типа молекулярного перехода. Понятно, что зависимость величины $\text{Re} a \rho_2^2$ от времени и внешнего магнитного поля совпадает с аналогичной зависимостью (5.3) для возбужденного уровня b , т. е.

$$\text{Re} a \rho_2^2(t) = \text{Mod} a \rho_2^2(0) \exp(-\gamma_2 t) \cos(2\omega_J t + \psi_0). \quad (5.14)$$

Таким образом, методами поляризационной спектроскопии для основного состояния молекул могут быть зарегистрированы все типы сигналов, которые выше рассматривались при слабом возбуждении для возбужденного состояния. Это — кинетика релаксации после импульсного включения сильной волны, квантовые биения, резонанс биений, а также эффект Ханле. Конечно, не следует забывать, что вычисление поляризационных моментов $a \rho_2^2$ для основного состояния является более сложной задачей, чем расчет ρ_2^2 при слабом возбуждении. Возникновение $a \rho_2^2$ связано с нелинейным взаимодействием волны E_s с молекулами в основном состоянии и описывается системой уравнений, которая приведена в следующем разделе. В случае исследования сигналов биений после импульсного возбуждения созданный сильным импульсом мультипольный момент $a \rho_2^2$ затем эволюционирует «свободно», поэтому его релаксация со скоростью γ_2 и прецессия в магнитном поле полностью описывается выражением (5.14).

В работе [144] рассмотрены другие возможные разновидности геометрии построения экспериментов для исследования молекул методами поляризационной спектроскопии. Остается лишь сожалеть, что до настоящего времени возможности поляризационной спектроскопии для экспериментального исследования молекул использованы только эпизодически и в основном для расшифровки спектров.

6. Уравнения движения поляризационных моментов для произвольных J . Для более детального анализа экспериментов, использующих выстроенные и ориентированные (поляризованные) молекулы как в возбужденном, так и в основном состоянии, воспользуемся квантовомеханической системой уравнений движения для поляризационных моментов φ_q^x и f_q^K нижнего и верхнего уровня, между которыми возбуждается переход. В этих уравнениях с максимальной детальностью выписаны коэффициенты, характеризующие угловую часть взаимодействия и влияние внешнего поля. В то же время, динамические параметры заметно упрощены ($\Gamma_p, \Gamma_k, \gamma_x$ и др.), что возможно в предположении накачки светом широкого спектрального состава. Влияние монохроматичности возбуждения в нелинейных условиях на оптическую накачку имеет достаточно сложный характер, и мы отсылаем здесь к специальным источникам, см., например, [24, 63, 64, 66]. Уравнения фактически записаны для двух состояний, связанных поглощением, с учетом приближений, обсужденных в разделе 4.

Современный взгляд на процесс возникновения оптической накачки атомов и молекул сложился в основном в работах [18, 32, 45, 61, 152—154]. В своем обзоре мы будем следовать этой идеологии, учитывая некоторые особенности, имеющие место для двухатомных молекул. При наличии внешнего магнитного поля \mathbf{B} , направленного вдоль z -оси, система уравнений, основанная на обсужденной в четвертом разделе статьи модели, имеет вид [155]

$$\begin{aligned}
 \dot{f}_q^K &= \Gamma_p \sum_{x,x'}^K \Gamma^{xx'} \{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(x')} \}_q^K + \\
 &+ 2i\omega_s \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{x,K'}^K A_{1-}^{xK'} \{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(K')} \}_q^K - \\
 &- \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{x,K'}^K A_{1+}^{xK'} \{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(K')} \}_q^K - (\Gamma_k - iQ\omega_{J'}) f_q^K, \quad (6.1a) \\
 \dot{\varphi}_q^x &= -\Gamma_p \sum_{x,x'}^x A_+^{xx'} \{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(x')} \}_q^x + 2i\omega_s \sum_{x,x'}^x A_-^{xx'} \{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(x')} \}_q^x + \\
 &+ \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{x,K}^x F_1^{xK} \{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(K)} \}_q^x - (\gamma_x - iq\omega_{J'}) \varphi_q^x + \\
 &+ \Gamma_{J'J''} C_x \delta_{Kx} \delta_{Qq} f_q^K + \lambda_q^x \delta_{x0} \delta_{q0}. \quad (6.1б)
 \end{aligned}$$

Эти уравнения обобщают использованные ранее подходы для описания оптической накачки атомов и молекул [134, 138, 152, 153, 154]. Первый член в обоих уравнениях описывает поглощение света со скоростью Γ_p , приводящее к возникновению выстраивания и ориентации молекул как в основном, так и в возбужденном состоянии, второй — влияние динамического Штаркэффекта, приводящего к сдвигу частоты перехода на величину ω_s , которая отличается от нуля при несовпадении центра линии возбуждения с центром линии поглощения [152, 153, 156, 157], третий — вынужденное испускание света. Четвертый член описывает релаксацию поляризационных моментов со скоростями Γ_k, γ_x и влияние на них внешнего магнитного поля. Предпоследнее слагаемое в уравнении (6.1б)

описывает имеющие, как правило, небольшую вероятность, но все же присутствующие обратные спонтанные переходы, а последнее — перенос заселенности на нижний уровень от термостата.

Коэффициенты ${}^K F^{Xx}$, ${}^* F_1^{XK}$, ${}^* A_{\pm}^{Xx'}$, ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$ и C_x учитывают сохранение углового момента при оптическом переходе и имеют вид

$$K F^{Xx} = \frac{\Pi_{J'}^3 \Pi_{Xx}^3}{\Pi_{J''K}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} K & J' & J' \\ X & 1 & 1 \\ x & J'' & J'' \end{Bmatrix}, \quad (6.2)$$

$${}^* A_{\pm}^{Xx'} = \frac{1 \pm (-1)^{x+X+x'}}{2} \frac{\Pi_{J', Xx'}^3}{\Pi_x} (-1)^{J'-J''+x'} \begin{Bmatrix} x & X & x' \\ J'' & J'' & J'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ J'' & J'' & J'' \end{Bmatrix}, \quad (6.3)$$

$$C_x = (-1)^{J'-J''+x+1} \Pi_{J''J'} \begin{Bmatrix} J'' & J'' & x \\ J' & J' & 1 \end{Bmatrix}, \quad (6.4)$$

где

$$\Pi_{ab\dots} = [(2a+1)(2b+1)\dots]^{1/2}.$$

Коэффициенты ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$ и ${}^* F_1^{XK}$ получаются из ${}^* A_{\pm}^{Xx'}$, ${}^K F^{Xx}$ переменных местами J'' и J' в выражениях (6.2) и (6.3). Величины в фигурных скобках есть $6j$ - и $9j$ -символы. Неприводимое тензорное произведение определено как

$$\{\Phi^{(X)} \otimes f^{(K)}\}_q^x = \sum_{\xi, Q} C_{X\xi KQ}^{xq} \Phi_{\xi}^X f_Q^K. \quad (6.5)$$

Формулы, позволяющие рассчитывать значения компонент тензора Дьлконова Φ_{ξ}^X для различных поляризаций и направлений распространения лазерного луча, получены в работах [45, 48]. Величины Γ_p и ω_s описывают динамическую часть вероятности оптического перехода [152, 153]

$$\Gamma_p = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle|^2 i(\omega_0), \quad (6.6)$$

$$\omega_s = \frac{1}{\hbar^2} \text{V.p.} \int \frac{|\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle|^2}{\omega_l - \omega_0} i(\omega_l) d\omega_l;$$

здесь $\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle$ — приведенный матричный элемент перехода $J_a'' \rightarrow J_b'$ (см. рис. 2), ω_l — частота лазерного излучения, имеющего спектральную плотность интенсивности $i(\omega_l)$, ω_0 — резонансная частота перехода.

Индукцируемая лучом накачки флуоресценция с поляризацией, описываемой тензором Φ_{ξ}^X , при переходе $b \rightarrow c$ молекулы с уровня (α', ν', J') на уровень (α'', ν'', J'') (см. рис. 2), имеет интенсивность [45]

$$I = I_0 \sum_{K=0}^2 \Pi_K^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ J' & J' & J'' \end{Bmatrix} \sum_{K=-Q}^Q (-1)^Q f_Q^K \Phi_{-Q}^K. \quad (6.7)$$

Когда J' , $J'' \sim 100$, решение системы (6.1) встречает определенные трудности из-за большого количества связанных уравнений. Так как $0 \leq K \leq 2J'$, $0 \leq x \leq 2J''$, а $-K \leq Q \leq K$, $-x \leq q \leq x$, их общее количество равно $(2J'+1)^2 + (2J''+1)^2$. При решении столь большой системы при значениях параметров Γ_p/Γ_K , Γ_p/γ_x , ω_s/Γ_K , $\omega_s/\gamma_x < 1$ можно разлагать Φ_{ξ}^X , f_Q^K в ряд по степеням этих параметров. Хотя такой подход, как правило, не дает возможности получить достаточно точное описание сигналов, он очень полезен, так как позволяет прийти к обозримым аналитическим связям между рассчитываемыми величинами. При больших значениях параметров систему уравнений (6.1) следует решать численно. В этом случае, с учетом того, что на наблюдаемый сигнал флуоресценции

(6.7) непосредственно влияют лишь f_Q^K ранга $K \leq 2$, можно ограничить количество включаемых в рассмотрение поляризационных моментов. Так, при $\Gamma_p/\Gamma_k, \Gamma_p/\gamma_k, \omega_s/\Gamma_k, \omega_s/\gamma_k \sim 10$, решение получается достаточно точным при учете в системе уравнений (6.1) моментов ранга $K, k \leq 10$ [88]. Более детально методика численного решения системы уравнений (6.1) рассмотрена в работе [88].

Остановимся на проявлении динамического штарк-эффекта в процесс оптической накачки молекул. Наиболее интересно это влияние проявляется при возбуждении молекул светом линейной поляризации. В модели дипольных осцилляторов такое влияние рассмотрено в работе [158, 159]. В этом случае под действием динамического штарк-эффекта происходит переход созданного светом выстраивания в ориентацию, что вызывает появление во флуоресценции отличной от нуля циркулярной поляризации излучения.

Для примера рассмотрим поглощение на переходе $J_a'' = 1 \rightarrow J_b' = 2$. Пусть вектор световой волны \mathbf{E} и внешнее магнитное поле \mathbf{B} ортогональны. Предположим, как это часто имеет место в димерах [160], что $\Gamma_k = \Gamma \gg \Gamma_p \gg \gamma_k = \gamma$. Тогда под действием динамического штарк-эффекта в основном состоянии молекулы возникает продольная компонента ориентации Φ_0^1 . Во втором приближении, разлагая Φ_0^1 по малому параметру, получаем [155]

$$\Phi_0^1 = \frac{\sqrt{2}}{108} \frac{\omega_s \Gamma_p}{\gamma} \frac{\omega_{J''}}{\gamma^2 + 4\omega_{J''}^2} \quad (6.8)$$

Тот же возбуждающий свет связывает Φ_0^1 с непосредственно влияющей на сигнал излучения продольной ориентацией возбужденного уровня

$$f_0^1 = \frac{\Gamma_p}{\Gamma} \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_0^1 = \frac{\sqrt{6}}{324} \frac{\omega_s \Gamma_p^2}{\gamma \Gamma} \frac{\omega_{J''}}{\gamma^2 + 4\omega_{J''}^2} \quad (6.9)$$

В этом случае при наблюдении с конца вектора магнитного поля возникает излучение циркулярной поляризации. Так, разность интенсивностей флуоресценции, поляризованной по правому (r) и левому (l) кругу (рис. 21) на переходе $J_b'' = 2 \rightarrow J_c' = 1$, равна

$$I_r - I_l \sim \frac{3}{\sqrt{30}} f_0^1,$$

а на переходе $J_b'' = 2 \rightarrow J_c' = 3$

$$I_r - I_l \sim \frac{2}{\sqrt{30}} f_0^1.$$

Чтобы наряду с продольной возникала и поперечная ориентация молекулярного ансамбля, т. е. компонента $\Phi_{\pm 1}^1$, необходимо, чтобы угол между \mathbf{E} -вектором света и магнитным полем \mathbf{B} отличался от 0 и $\pi/2$ [155].

Для состояний с большим значением углового момента эффект проявляется менее выражено и в пределе $J'' \rightarrow \infty$ исчезает [155]. Однако влияние эффекта может все же оставаться заметным также при значении $J'' \approx 20$ и более [155]. Так, на рис. 21 приведена рассчитанная на ЭВМ зависимость степени циркулярной поляризации S от величины $\omega_{J''}/\gamma$ для хорошо исследованного перехода ($J_a'' = 18$) \rightarrow ($J_b'' = 17$) \rightarrow ($J_c' = 16$) в молекуле Na_2 при возбуждении линией 632,8 нм He-Ne лазера [162]. В расчетах полагалось $\gamma_k = \gamma = 0,3 \text{ мкс}^{-1}$, $\Gamma_k = \Gamma = 83,3 \text{ мкс}^{-1}$, $\Gamma_p/\Gamma = 0,83 \text{ мкс}^{-1}$, $\omega_{J''}/\omega_{J''} = -1$. Видно, что, в случае когда значение $\Gamma_p = \omega_s$ всего в несколько раз превышает величину скорости релаксации в основ-

ном состоянии γ , возникает степень циркулярности излучения, превышающая 0,01, что экспериментально должно быть надежно измеримо.

Наконец, следует коснуться вопроса о возможности реализовать в эксперименте заметное (по сравнению с Γ_p) значение штарковского сдвига ω_s . Из определения Γ_p и ω_s получаем

$$\frac{\omega_s}{\Gamma_p} = \frac{1}{2\pi} \text{V.p.} \int \frac{i(\omega_l) d\omega_l}{(\omega_l - \omega_0) i(\omega_0)} \quad (6.10)$$

Если принять, что форма линии возбуждения лоренцева с центром на частоте ω_L и полушириной $\Delta\omega_L$, то получаем

$$\frac{\omega_s}{\Gamma_p} = \frac{\omega_0 - \omega_L}{\Delta\omega_L}$$

Для гауссового контура возбуждения результат численного интегрирования (6.10) [156] приведен на рис. 22. На основании изложенных результатов можно сделать вывод, что ситуация, когда ω_s и Γ_p величины одного порядка, вполне реальна.

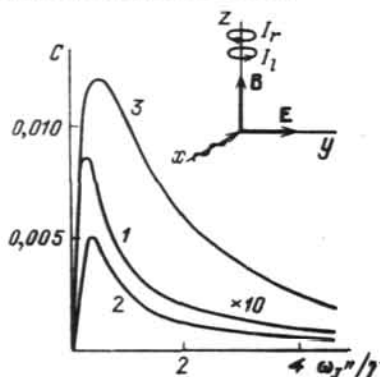


Рис. 21. Появление степени циркулярности C при линейно поляризованном возбуждении. При расчете полагалось: 1 — $\Gamma_p = \omega_s = 0,3$ мкс⁻¹; 2 — $\Gamma_p = \omega_s = 1,0$ мкс⁻¹; 3 — $\Gamma_p = \omega_s = 3,0$ мкс⁻¹

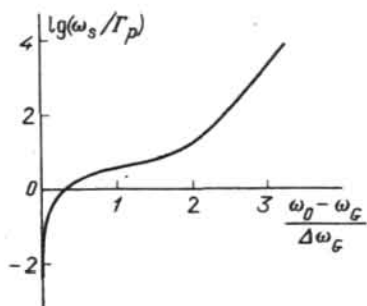


Рис. 22. Зависимость величины $\lg(\omega_s/\Gamma_p)$ от отношения $(\omega_0 - \omega_G) (\Delta\omega_G)^{-1}$, где обозначения соответствуют контуру $i(\omega) = i_0 \exp[-(\omega - \omega_G)^2 / \Delta\omega_G^2]$

Подытожим основные особенности явления перехода выстраивания в ориентацию под действием динамического эффекта Штарка:

а) является выражено нелинейным эффектом, так как его наблюдаемое проявление — возникновение циркулярной поляризации флуоресценции — кубически зависит от интенсивности возбуждения, см. (6.9);

б) эффект имеет квантовую природу, поскольку исчезает при переходе к классическому пределу больших угловых моментов;

в) проявляется только при наличии внешнего магнитного поля, как это видно из (6.8).

В случае $I \gg 1$ для ряда задач можно использовать упрощенную систему уравнений движения поляризационных моментов. Упрощение заключается в переходе к классическому пределу $I \rightarrow \infty$ в коэффициентах сложения углового момента в формулах (6.2) — (6.4). В результате асимптотического перехода получается [40, 156]

$$L_1 A_{1-}^{L_2 L_3} = L_1 A_{1+}^{L_2 L_3} = 0, \quad C_{\times} = 1, \quad (6.11)$$

$$L_1 F^{L_2 L_3} = L_1 F_{1-}^{L_2 L_3} = L_1 A_{1+}^{L_2 L_3} = L_1 A_{1+}^{L_2 L_3} = L_1 S^{L_2 L_3} = (-1)^{\Delta} \frac{\Pi_{L_2 L_3}}{\Pi_{L_1}} C_{1\Delta 1, -\Delta}^{L_2 0} C_{L_2 0 L_1 0}^{L_3 0}$$

где $\Delta = J' - J''$, и система уравнений (6.1) упрощается:

$$\dot{\rho}_{bQ}^K = \Gamma_p \sum_{Xx}^K S^{Xx} \{ \Phi^{(X)} \otimes_{a\rho^{(x)}} \}_Q^K - \\ - \Gamma_p \sum_{X,K'}^K S^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes_{b\rho^{(K')}} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_J) \rho_{bQ}^K, \quad (6.12a)$$

$$\dot{\rho}_{aQ}^x = -\Gamma_p \sum_{X,x'}^x S^{Xx'} \{ \Phi^{(X)} \otimes_{a\rho^{(x')}} \}_Q^x + \Gamma_p \sum_{X,K}^x S^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes_{b\rho^{(K)}} \}_Q^x - \\ - (\gamma_x - iq\omega_{J'}) \rho_{aQ}^x + \Gamma_{J'J''} \delta_{Kx} \delta_{Qq} \rho_{bQ}^K + \lambda_q^x \delta_{x0} \delta_{q0}. \quad (6.12b)$$

Здесь фактически фигурируют те же классические поляризационные моменты, введенные в (3.7). В системе уравнений (6.12) исчезли слагаемые, пропорциональные ω_b . Уравнения позволяют [161] конструировать графические изображения распределения моментов, приведенные на рис. 4, 5, 8, 10, 13 и 16.

В этом месте возникает вопрос: начиная с каких значений квантовых чисел J' , J'' угловой момент можно считать достаточно большим, чтобы пользоваться асимптотическими уравнениями (6.12)? Ответ в значительной степени зависит от того, какой тип молекулярного перехода — P, Q или R — рассматривать. Оценку качества асимптотического приближения можно проводить, сравнивая рассчитанные значения наблюдаемого сигнала, например, степени поляризации излучения, используя точные и асимптотические уравнения. Оценки [11, 33, 88] показывают, что для достижения точности расчета сравнимой с возможностью эксперимента ($\Delta P \sim 10^{-3}$) к классическому пределу $J \rightarrow \infty$ можно перейти для RP-, PR-, QQ-типов переходов при $J \sim 20$, а для PP-, и RR-переходов только при $J \sim 100$. Для более конкретного ответа на вопрос о возможности использования асимптотических уравнений необходимо каждую ситуацию анализировать в отдельности.

В заключение следует подчеркнуть, что система уравнений (6.1), а для $J \gg 1$ ее асимптотический предел (6.12) включают, по-видимому, все основные эффекты, которые следует принять во внимание с учетом оправданных для широкополосного возбуждения приближений. Уравнения позволяют описывать рассмотренные в предыдущих разделах сигналы интенсивности и поляризации флуоресценции, их кинетику, интерференционные явления типа сигналов пересечения уровней, квантовых биений и параметрических резонансов, а также сигналы, регистрируемые методами поляризационной спектроскопии.

7. Другие методы. Изложенный до сих пор материал имел в своей основе создание анизотропного распределения угловых моментов непосредственно при поглощении лазерного света. В то же время известны, причем в ряде случаев достаточно давно, другие способы выстраивания либо ориентации углового момента двухатомных молекул. Некоторые из них, такие, как флуоресцентное заселение высоколежащих уровней либо селективная по M'' фотодиссоциация, имеют много общего с уже изложенным методом. Принципиально иную основу имеет поляризация углового момента при столкновениях с другими частицами в газах либо с поверхностью, а также под действием внешнего неоднородного магнитного либо электрического поля. Однако и здесь достаточно много общих моментов с оптической накачкой. В качестве индикатора созданной анизотропии моментов J нередко используются поляризационные характеристики возбужденной лазером флуоресценции. Для описания распределения J используется изложенный аппарат мультипольных моментов или им пропорциональных коэффициентов. Ниже будут рассмотрены, хотя и достаточно коротко, некоторые идеи и приложения различных подходов

создания поляризованных молекул, в том числе не связанных со световым воздействием.

7.1. Флуоресцентное заселение. Наряду с оптическим «опустошением» в молекулах, как и в атомах, рис. 1, можно осуществить оптическую накачку «заселением» (терминология Хэппера [7]) через флуоресценцию в цикле $J'' \rightarrow J' \rightarrow J_1''$ (рис. 23). Здесь особый интерес представляет создание ориентации и выстраивания на термически не заселенных, высоколежащих уровнях v_1'' , J_1'' основного электронного состояния. В спонтанном процессе $J' \rightarrow J_1''$ на уровень J_1'' переносятся с верхнего уровня J' созданные на нем поляризационные моменты. Таким образом, состояние v_1'' , J_1'' является оптически выстроенным либо ориентированным с временем жизни $\tau_1 = 1/\gamma_1''$, определяемым скоростью релаксации соответствующего поляризационного момента $1/\psi_1''$.

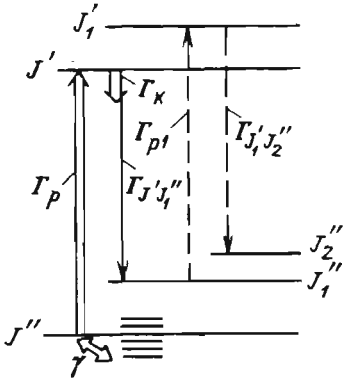


Рис. 23. Схема создания и регистрации оптической накачки «заселением»

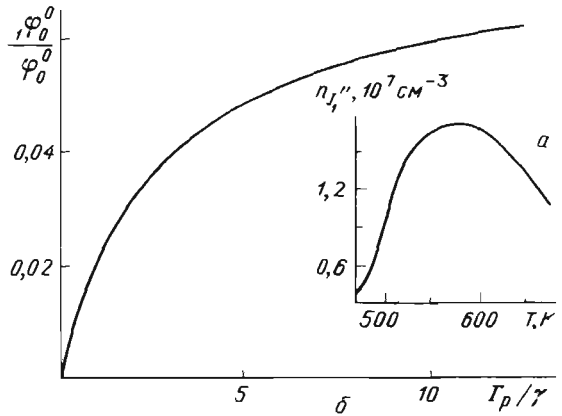


Рис. 24. а — Населенность $n_{J_1''}$ высоколежащих уровней K_2 в процессе индуцированной лазером флуоресценции. б — Влияние оптического опустошения [164]

Из сказанного понятно, что в определенном смысле такого рода процесс практически всегда имеет место, осуществляясь через резонансную серию флуоресценции с вероятностью соответствующих радиационных процессов. В этом смысле процесс иногда называют «франк-кондоновской накачкой» [208]. Проблемой здесь является, во-первых, создать достаточную концентрацию флуоресцентно заселенных состояний $n_{J''}$ и, во-вторых, обеспечить их детектирование. Последнее может осуществляться с помощью второго цикла флуоресценции, $J_1'' \rightarrow J_1' \rightarrow J_2''$ (см. рис. 23), возбуждаемой пробным лучом Γ_{p1} другой частоты. Это один из методов экспериментов спектроскопии модуляции населенности типа «метки нижнего уровня», предложенного Каминским, Шавловым и др.; см. об этом [77, 96, 163].

Оценить, какую часть молекул удастся «перекачать» на уровень v_1'' , J_1'' , можно из соотношения констант $k_{J_1''} = n_0 \Gamma_p \Gamma_{J_1' J_1''} / 3 \Gamma_1 \gamma$, где Γ и γ — релаксационные константы верхних и нижних уровней. Пример расчета [164] приведен на рис. 24, а для димеров калия K_2 в калиевых парах при параметрах, близких к данным в табл. III. Видно, что увеличение температуры паров, а значит, общей концентрации K_2 лишь до опреде-

ленного предела увеличивает n_{J_1} , так как возрастает роль тушащих соударений $K_2(V'P_u) + K$ [54]. Увеличение мощности накачки Γ_p также имеет ограничение из-за возрастания нелинейности процесса $\chi = \Gamma_p/\gamma$ [165] при опустошении нижнего уровня, см. кривую на рис. 24, б.

Численное моделирование ожидаемых сигналов Ханле и квантовых бений при оптической накачке «заселением» приведено в [164]. Для слабой накачки $\Gamma_p/\gamma \ll 1$ получаются достаточно простые выражения, описывающие ожидаемый сигнал Ханле. Например, если пробный луч E_{p1} в цикле $J_1'' \rightarrow J_1'$ поляризован ортогонально вектору E_p в цикле $J'' \rightarrow J'$ (см. рис. 23), для $Q \uparrow$ -перехода степень линейной поляризации на масштабе $\omega_{J_1''}/\gamma \sim 1$

$$Q P(E_{p1} \perp E_p) = \frac{-4(\omega_{J_1''}/\gamma)^2}{1 + 8(\omega_{J_1''}/\gamma)^2}, \quad (7.1)$$

$\omega_{J_1''}$ — частота прецессии уровня J_1'' . Как следует из (7.1), сигнал имеет большую амплитуду, равную 1/2.

Итак, обсуждаемый способ накачки «заселением» при решении проблем регистрации позволяет включить в рассмотрение высоколежащие колебательно-вращательные уровни. Их магнетизм может обнаруживать весьма интересную природу из-за близости диссоциационного предела, см., например, расчеты для HF, DF, TF в [166]. Можно прогнозировать осуществление подобных экспериментов в ближайшем будущем.

7.2. Фотодиссоциация и фотоионизация. Процесс фотодиссоциации происходит при возбуждении молекул в некоторое состояние с последующим спонтанным распадом на составляющие атомы. Так как вероятность фотодиссоциации в согласии с изложенным в разделе 2.3 зависит от угла между E -вектором иницирующего света и дипольным моментом перехода d , оставшиеся неразрушенными молекулы могут в той или иной мере оказаться поляризованными. Впервые такой эксперимент предложен в [167] и затем осуществлен [168—170] еще в «долазерную» эру Демельтом и др. на простейшем молекулярном объекте — ионе H_2^+ . Авторы ввели термин «селективная фотодиссоциация», имея в виду селективность процесса по направлениям углового момента. Эффект выстраивания H_2^+ в основном электронном состоянии с вращательными числами ≤ 2 детектировался методом магнитного резонанса между зеемановскими подуровнями сверхтонкой структуры в магнитном поле $(50—115) \cdot 10^{-3}$ Гс. Регистрировалось изменение числа ионов, удерживаемых в радиочастотных ловушках (за их разработку Демельту присуждена Нобелевская премия по физике за 1989 г.). В экспериментах получена информация о факторах Ланде и константах сверхтонкого взаимодействия H_2^+ .

Идея и теоретическое описание реализации выстраивания нейтральных молекул содержатся в работах Берсона и Лина [171], Зеира [172], Линга и Уилсона [173]. Из классического рассмотрения следует, что распределение моментов молекул, оставшихся нераспавшимися, например, после действия линейно поляризованного лазерного импульса, зависит от типа перехода: для перпендикулярного перехода, (см. рис. 3, в), распределение более изотропно, чем для параллельного (см. рис. 3, б). Успешный эксперимент такого рода реализован де Фризом, Мартином и др. [174]. Молекулы IVg в пучке, оставшиеся неразрушенными при диссоциации в результате воздействия линейно поляризованного излучения Nd—ИАГ-лазера, оказались оптически выстроенными. Так как флуоресценция происходит через параллельный переход (P, R)-типа (см.

рис. 3, б), создается положительное выстраивание углового момента, подобно рис. 4а, отсюда плоскость преимущественного вращения молекулы ортогональна световому вектору E . Доказательством служила обнаруженная зависимость хемилюминесценции эксимерных молекул He^+I либо He^+Br , являющихся продуктами реакции $I\dot{Br}$ с ортогональным атомарным пучком метастабильного He^* , от угла между E и относительной скоростью реагентов. Результаты позволяют делать важный для понимания механизма формирования эксимера вывод, что сечение реакции максимально, если He^* налетает параллельно плоскости молекулярного вращения.

В ряде других экспериментов детектировали не молекулы, а атомарные продукты. Так, Линг и Уилсон [173], анализируя угловое распределение продуктов фотораспада пучка молекул $I\dot{Br}$, а именно атомов $Br(^2P_{3/2,1/2})$, подтвердили предсказание теории. В работах Васютинского [175, 176] на примере молекул CsI и $TlBr$ показано, что сохранение углового момента в процессе фотодиссоциации с помощью циркулярно поляризованного света приводит к ориентации образующихся атомов, которая проявляется через магнитный резонанс атомарных продуктов. Сказанное верно, если время жизни молекулы в неустойчивом состоянии, через которое идет фотодиссоциация, много меньше времени связи электронного момента молекулы с их вращением, и созданная в возбужденном состоянии ориентация практически без потерь передается атомам.

Развивая идею, предложенную еще в 1968 г. ван Брантом и Зеиром [177], ряд авторов, см., в частности, [5, 178, 179], исследовали поляризацию флуоресценции атомов, возбужденных в процессе фотодиссоциации двухатомных молекул. В работе [179] приведен квантовомеханический расчет поляризационных свойств флуоресценции фотофрагментов. Результаты экспериментов на Ca_2 подтвердили необходимость учета когерентных эффектов, возникающих при квантовой интерференции амплитуд распада на различные магнитные подуровни фрагментов на том основании, что измеренное значение поляризации $^1P \rightarrow ^1S$ -перехода Ca , равное 0,64, оказалось ближе к значению 0,78, полученному с учетом когерентности, нежели к классическому расчету, дающему 0,14.

В процессе фотоионизации также можно ожидать частичного выстраивания образующихся ионов, причем степень такого выстраивания должна полностью определяться относительной вероятностью альтернативных каналов ионизации. Индикатором такого выстраивания может являться поляризация флуоресценции молекулярного иона. Такой эксперимент успешно выполнили на ионе N_2^+ Полякофф, Зеир и др. [180]. Процесс фотоионизации молекулы азота $N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + e^- (E_{\sigma_g}, E_{\pi_g})$ может происходить через параллельный (σ_g) и перпендикулярный (π_g) переходы. Из выражения (3.14) и табл. II следует, что для фотоионизации по каналу σ_g , когда оба дипольных момента лежат в плоскости вращения молекулы и независимы, $\langle \xi \rangle_0 = 45^\circ$, степень поляризации $P = 1/7$. Для ионизации через π_g -переход в случае (P, R) \downarrow -высвечивания $\langle \xi \rangle_{\pi R} = \langle \xi \rangle_{\pi P} = 45^\circ$, для Q \downarrow - $\langle \xi \rangle_{\pi Q} = 90^\circ$, что в среднем дает $P = -1/13$. Итак, наблюдаемая поляризация излучения иона

$$P_{\Phi\pi} = (1-r)(7+13r)^{-1}, \quad (7.2)$$

где $r = D_\pi^2/D_\sigma^2$ — отношение сил соответствующих каналов фотоионизации, т. е. $P_{\Phi\pi}$ зависит только от r . Авторы [180] использовали ионизацию синхротронным излучением $\lambda = 450-660 \text{ \AA}$, что соответствовало энергии фотона от 18,75 эВ (порог) + 0,7 эВ до примерно 27 эВ. Измеренные значения $P_{\Phi\pi}$ изменялись соответственно от 0,052 до примерно вдвое меньшего значения, а отношения D_π^2/D_σ^2 — от 0,4 до 0,7.

7.3. Столкновения ориентированных частиц. Здесь мы начинаем рассмотрение способов создания анизотропии в системе угловых моментов основного состояния молекул, не связанных с прямым воздействием света на молекулы. Рассмотрим ситуацию, когда газ представляет собой смесь молекулярной и атомной компоненты, причем условия специально созданы такими, чтобы эффективно осуществить оптическую ориентацию атомов. Тогда из соображений сохранения спина при молекулярно-атомных реакциях следует ожидать, что возникает поляризация также молекулярной компоненты.

Рассмотрим вначале традиционную для оптической накачки атомов в смысле Кастлера [2, 21] систему: оптически ориентированный щелочной атом A в буферной среде инертного газа B . В щелочных атомах из-за сверхтонкого взаимодействия ориентированы также спины ядер. Однако в такой среде всегда присутствует примесь щелочных димеров A_2 в диамагнитном $^1\Sigma$ -состоянии. Существуют два основных столкновительных механизма, которые приводят к переносу ориентации от атома A к димеру A_2 : а) создание и разрушение молекул в тройных столкновениях $A + A + B \rightleftharpoons A_2 + B$; б) реакция обмена атом — димер $A + A_2 \rightleftharpoons A_2 + A$.

Зависимость констант диссоциации k_D и рекомбинации k_R в реакции (а) от оптической поляризации атомов A была предсказана Бернхеймом [181] и Кастлером [182], затем продемонстрирована в работах [183, 184]. Зависимость связана с тем очевидным фактом, что только атомы с противоположными электронными спинами могут рекомбинировать в молекулу A_2 ($X^1\Sigma_g^+$), отсюда $k_R = k_R^0(1 - S^2)$, где S — степень электронной спин-поляризации атомов. Весьма удобным индикатором возникновения димеров является кинетика индуцированной лазером молекулярной флуоресценции после включения магнитного резонанса, разрушающего поляризацию атомов, см. работу Хубера и Вебера [185] для смеси $Na-Na_2$.

Цикл работ [186—192] выполнен в тех же смесях, но по так называемой методике «оптической накачки молекул через атомно-димерный обмен», связанной с детектированием сигнала ЯМР димеров, ориентация ядер которых создается в реакциях (а) и (б) с участием оптически ориентированных атомов. Изменение ориентации ядерных спинов димеров в свою очередь через обратные реакции распада и обмена приводит к изменению ориентации щелочных атомов A , что и детектируется по изменению пропускания резонансного света накачки. Сложность механизма здесь компенсируется простотой эксперимента, по сути, стандартного для оптической ориентации атомов [6—10]. По ширине ЯМР-сигнала определены константы реакций (а) и (б) для Cs_2 и Rb_2 [186, 187], Na_2 [188], K_2 [189]. В работах [190, 191] с высокой точностью измерены значения магнитных моментов ядер в щелочных димерах. Это позволило определить разность констант магнитного экранирования $\sigma(A) - \sigma(A_2)$ между атомами и димерами (химический сдвиг), что, в свою очередь, позволило оценить постоянные спин-вращательного сверхтонкого взаимодействия c , следуя $H_{I,J} = chIJ$, где $c = 3g_I B_0 [\sigma(A) - \sigma(A_2)]$, g_I — ядерный g -фактор, B_0 — вращательная константа. Отметим, что если для $^{23}Na_2$ в [100] и для I_2 в [206] методом резонанса получены значительно более точные значения c (см. табл. IV), то результаты по K_2 , Rb_2 , Cs_2 из [191], несмотря на значительные погрешности, являются единственными до настоящего времени.

Определенные основания предполагать возникновение поляризованных молекул дают результаты недавно выполненных Картошкиным и Клементьевым [192, 193] исследований о сохранении проекции спина (правило Вигнера) в реакциях спинового обмена и хемоионизации при столкновениях спин-поляризованных метастабильных атомов гелия

He* (2^3S_1) и неона Ne* ($3P_2$) с парамагнитными молекулами O_2 ($3\Sigma_g^-$) и NO ($2\Pi_{1/2}$). К спин-поляризованным продуктам приводит также реакция хемоионизации при соударении He с диамагнитными молекулами, например, с водородом H_2 [194], когда по определенным каналам реакции создаются ионы H_2^+ . Однако в упомянутых и им подобных случаях детектировались лишь сигналы магнитного резонанса на атомах при отсутствии прямых экспериментальных данных по поляризации молекулярных продуктов.

7.4. Выстраивание и ориентация в пучках. Когда пучок молекул испытывает рассеяние на других частицах, например, атомах, в прошедшем пучке «ниже по течению» может возникнуть выстраивание угловых моментов (рис. 25). Столкновительный механизм получения «поляризованного» пучка двухатомных молекул был предложен еще в 1938 г. Гортером [195]. Появление выстраивания в простейшей модели

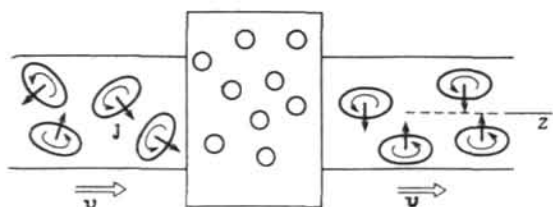


Рис. 25. Выстраивание молекулярного пучка при соударении со сферически-симметричными частицами

связано с анизотропией межмолекулярного потенциала при столкновениях, из-за чего сечение рассеяния молекулы зависит от ориентации ее момента J относительно взаимной скорости v , сталкивающихся партнеров, имея наибольшую величину при $J \parallel v$. Если иметь в виду, например, истечение струи Na/Na₂ [196], то оба рассмотренных в разделе 7.3 процесса (а) и (б) действуют совместно, заставляя плоскости вращения молекул выстраиваться в направлении потока, т. е. «вдоль течения» относительно сферически симметричных атомов. Можно говорить, что создано отрицательное выстраивание моментов основного состояния J , подобное представленному на рис. 5, б, где осью симметрии распределения является направление потока z . Из сказанного в разделе 4 следует, что одним из методов детектирования эффекта является уменьшение степени поляризации флуоресценции P , если под I_{\parallel} в (3.14) понимать поляризацию вдоль пучка, а под I_{\perp} — вдоль возбуждающего лазерного луча. При этом P зависит от характеризующих выстраивание первых трех четных мультипольных моментов ранга 0, 2 и 4. Такой способ детектирования был предложен и осуществлен Синха и Зеиром с сотрудниками [196] с использованием ($V^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$)-флуоресценции ($Q \uparrow Q \downarrow$)-типа в Na₂, возбужденной A_r^+ -лазером (488,0 нм). Обнаружено уменьшение P от 0,48 до 0,44 с ростом давления в печи. Важно отметить, что здесь лазерный луч не создает нелинейного выстраивания основного состояния, а лишь используется для ее индикации, т. е. должен являться пробным лучом. Именно рост эффекта с ростом давления подтверждает его «столкновительную» природу. Напомним, что при выстраивании из-за нелинейного поглощения, как легко видеть из (4.5), (4.6) и рис. 6, P увеличивается с ростом давления, так как уменьшается параметр $\chi = \Gamma_p / \gamma$ из-за роста γ .

Прямым подтверждением созданного в пучке выстраивания является его прецессия в магнитном поле, наблюдавшаяся по изменениям флуоресценции в работе Фиссера и др. [197], а недавно также Пулманом и Гершбахом на I_2 [208]. Авторы [208] нормируют к сравнимым условиям и обобщают результаты исследований в предыдущих работах на Na₂

[182, 196, 197], Li_2 [207], I_2 [208] в сверхзвуковой струе инертного газа. Можно заключить, что удачный выбор фактора подобия (произведение давления насыщенных паров источника на диаметр сопла) позволяет добиться значительной степени выстраивания (вплоть до ρ_0^2/ρ_0^0 в пределах от $-0,3$ до $-0,4$). На наш взгляд удачным для такого рода механизма выстраивания является термин «самовыстраивание в пучках», введенный М. П. Чайкой в работе [198], где проанализировано, каким образом самовыстраивание вызвало неожиданные для авторов эксперимента [199] особенности в сигнале Ханле пучка NO_2 .

Другим источником выстраивания в пучке может являться сам процесс формирования пучка, например, в сопле при истечении сверхзвуковой струи. Этот процесс исследован в [196, 197] и также определяется произведением давления на диаметр сопла (масштабный закон).

В последнее время довольно интенсивно исследуется возникновение выстраивания и ориентации при столкновениях с поверхностью кристалла, см., например, [131, 200], где Зиц, Кумель и Зеир измерили величину мультипольных моментов четного ранга $\kappa=2$ и 4 (продольное выстраивание), а также нечетного ранга $\kappa=1$ и 3 (ориентация), возникшие в молекулах азота при рассеянии сверхзвукового пучка N_2 на чистом кристалле серебра $\text{Ag}(111)$. Детектирование анизотропии угловых моментов производилось чрезвычайно чувствительным методом резонансно усиленной многофотонной ионизации (REMPI). При использовании простейшей время-пролетной техники образовавшиеся ионы селекционируются по массе и регистрируются в камере сбора ионов с почти стопроцентной эффективностью при отсутствии фона. Проблема извлечения информации об анизотропии моментов из данных $m+n$ REMPI рассмотрена в [202, 203] и др. Авторы использовали двухфотонный резонанс и четырехфотонную ионизацию ($2+4$ REMPI) с вращением плоскости поляризации либо изменением эллиптичности возбуждающего лазерного излучения. Обнаружена высокая степень отрицательного выстраивания угловых моментов N_2 с $J=14$ относительно нормали к поверхности из-за анизотропии действующих сил. Особый интерес представляет обнаружение ориентации (киральности), указывающей на наличие эффектов типа «поверхностного трения». Результаты по возникновению выстраивания вращательных состояний в результате неупругого рассеяния молекул NO на кристалле $\text{Pt}(111)$ содержится в [201].

Кроме рассмотренных столкновительных механизмов создания анизотропии моментов, применяются исторически самые ранние методы, использующие действие внешнего магнитного и электрического полей. Сказанное относится и к известному методу Штерна — Герлаха на заре квантовой механики, позволяющему «отфильтровать» пучок с определенными направлениями магнитных моментов. Возможности метода расширились с использованием магнитного резонанса, в том числе в молекулах. В работах Рамзея были определены магнитные моменты, а из формы линии резонанса — константы сверхтонкого взаимодействия для H_2 и щелочных димеров, см. [27, 132] и табл. IV. Сводку данных по другим молекулам можно найти в работе [35]. К недостаткам метода следует отнести сложность установки, недостаточную чувствительность и отсутствие селекции по колебательно-вращательным состояниям, поэтому основное направление исследований связано с заменой магнита оптическим (лазерным) способом поляризации молекул; см. примеры в разделе 5.

Распространенным способом является ориентация молекул в пучках с помощью внешнего фокусирующего электрического поля специальной (гексапольной) конфигурации, см. об идее и принципах [204].

К сожалению, для двухатомных молекул даже огромные, практически недостижимые значения электрического поля приводят лишь к незначительной ориентации. Зато метод весьма успешно применяется к

полярным молекулам типа симметричного волчка особенно успешно к таким, как метилгалогены CH_3F , ..., CH_3I , хлороформ CHCl_3 и им подобные, а в последнее время к более широкому классу многоатомных молекул, см. о деталях [209] и содержащиеся там ссылки.

8. Заключение. Представленный обзор в основном содержит рассмотрение методов создания и детектирования поляризации угловых моментов простых молекул, а также вопросов когерентности и интерференции магнитных подуровней в этих системах. Основной, наиболее очевидной и прогрессирующей областью, требующей создания поляризованных молекул, является изучение роли пространственной ориентации частиц и их угловых моментов при неупругих столкновениях, в «полустолкновениях» в процессе фотодиссоциации и особенно в столкновениях, приводящих к химической реакции. Ориентированные пучки реагентов позволяют в прямых экспериментах выяснить влияние пространственного («steric») фактора на вероятность реакции и на угловое распределение продуктов. Роль оптических методов здесь сводится как к приготовлению поляризованных реагентов с селекцией по колебательному и вращательному уровню, так и к тестированию поляризации и углового распределения продуктов реакции. Один из первых успешных экспериментов такого рода изложен в работе [205]. Для получения информации о пространственной динамике соударений можно использовать не только пучки, но и расмотренные в обзоре методы лазерной оптической ориентации в объеме. Можно ожидать расширения исследований, связанных с ролью выстраивания и ориентации при взаимодействии пучка молекул с поверхностью [131, 200, 201]. Признаком появления новой подотрасли химической динамики, посвященной рассматриваемым проблемам, является первое рабочее совещание по динамической стереохимии в ноябре 1986 г. (Иерусалим), а также симпозиум фарадеевского общества по поляризационным эффектам в реактивных столкновениях в декабре 1988 г. (ФРГ), материалы которых можно найти в изданиях, содержащих работы [210] и [211]. В перспективе можно представить некий «идеальный» стереодинамический эксперимент, в котором создаются ориентированные в заданных состояниях реагенты, а регистрируется распределение по внутренним степеням свободы, по углам разлета, а также ориентация продуктов, причем при необходимости в реальном масштабе времени.

Менее популярным является применение оптической поляризации молекул и когерентных эффектов для структурных исследований. На наш взгляд, здесь существуют не в полной мере оцененные возможности, связанные, в первую очередь, с той информацией, которая может быть получена из значений факторов Ланде. Прецессионные, систематизированные по колебательным и вращательным уровням значения факторов Ланде как основных, так и электронно-возбужденных состояний могут быть получены из экспериментов по интерференции когерентных подуровней (пересечение уровней, квантовые биения, параметрические резонансы). Их величина и знак являются чрезвычайно чувствительным индикатором внутримолекулярных взаимодействий различной природы [29], вызванных вращением двухатомной молекулы либо спин-орбитальным взаимодействием. В первом случае, например, фактор Ланде $^1\Sigma$ -состояния может быть в ряде случаев прямо выражен через величину Λ -удвоения взаимодействующего с ним достаточно удаленного $^1\Pi$ -терма соответствующей симметрии. Взаимодействие между термами заметно влияет на g -фактор также для парамагнитных состояний с большими угловыми моментами (≥ 100), собственный магнетизм которых очень мал. Сравнение измеренных факторов Ланде с теоретическим расчетом может позволить по-новому взглянуть на ряд старых проблем, связанных с изучением внутримолекулярных пертурбаций.

И наконец, не следует забывать, что с «несферическим» распределением угловых моментов молекулярного газа сталкивается практически каждый спектроскопист. При этом, если использовать лазерные источники возбуждения, то нелинейные эффекты, в частности оптическая поляризация нижнего уровня, — явление отнюдь не редкое, и умение его оценить и учесть может оказаться необходимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hanle W. // *Zs. Phys.* 1924. Bd. 30. S. 93.
2. Kastler A. // *J. Phys. et Rad.* 1950. T. 11. P. 225.
3. Series G. W. // *Contem. Phys.* 1981. V. 22. P. 487.
Hanle W. *Memorien*. — Giessen: Justis-Liebig-Universität, 1989.
4. Series G. W. // *Ann. de Phys.* 1985. T. 10. P. 553.
Berman P. R. // *Ibidem.* P. 985.
5. Billy et al. // *Ibidem.* P. 1101.
6. Тезисы докладов Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул. — Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1986; Тезисы докладов II Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул. — Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1989.
7. Harper W. // *Rev. Mod. Phys.* 1972. V. 44. P. 169.
8. Скроцкий Г. В., Изюмова Т. Г. // *УФН.* 1961. Т. 73. С. 423.
Карвер Т. // *УФН.* 1964. Т. 84. С. 325.
9. Померанцев Н. М., Рыжков В. М., Скроцкий Г. В. *Физические основы квантовой магнитометрии*. — М.: Наука, 1972.
10. Vavilov S. I., Levshin V. L. // *Zs. Phys.* 1923. Bd. 16. S. 135.
- [11] Drullinger R. E., Zare R. N. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 5532.
12. Drullinger R. E., Zare R. N. // *Ibidem.* 1973. V. 59. P. 4225.
Zare R. N. // *Colloques Intern. du C. N. R. S.* 1973. T. 217. P. 29.
13. Demtröder W., Mc Clintock M., Zare R. N. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 5495.
14. Mc Clintock M., Demtröder W., Zare R. N. // *Ibidem.* P. 5509.
15. Чайка М. П. *Интерференция вырожденных атомных состояний*. — Л.: Наука, 1975.
16. Александров Е. Б., Хвостенко Г. И., Чайка М. П. *Интерференция атомных состояний*. — М.: Наука, 1991.
17. Феофилов П. П. *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*. М.: Физматгиз, 1959.
18. Окуневич А. И. // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 50. С. 443.
19. *Физический энциклопедический словарь* / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. энциклопедия, 1983. — С. 496.
20. *Физическая энциклопедия*. Т. 1 / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. энциклопедия, 1988.
- [21] Kastler A. *New Directions in Atomic Physics*. — New Haven; London: Yale Univ. Press, 1972.
22. Yeazell J. A., Stroud C. R., Jr. // *Phys. Rev. Ser. A.* 1987. V. 35. P. 2806.
23. Yeazell J. A., Stroud C. R., Jr. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 1494.
24. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*. — Новосибирск: Наука, 1979.
25. Gouedard G., Lehmann J. C. // *Farad. Disc. Chem. Soc.* 1981. V. 71. P. 143.
26. Клицаре И. П., Столяров А. В., Таманис М. Я., Фербер Р. С. // *Опт. и спектр.* 1989. Т. 66. С. 1018.
27. Таунс Ч., Шавлов А. *Радиоспектроскопия*. — М.: ИЛ, 1959.
28. Ребане Т. К. *Современные проблемы квантовой химии* / Под ред. М. Г. Веселова. — Л.: Наука, 1986.
29. Lejevre-Brion H., Field R. W. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. — New York; London: Academic Press, 1986.
30. Stolyarov A. V., Pazyuk E. A., Kuznetsova L. A., Harya Ya. A., Ferber R. S. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 166. P. 290.
- [31] Ducloy M. // *J. de Phys.* 1975. T. 36. P. 927.
32. Ducloy M. // *J. Phys. Ser. B.* 1976. V. 9. P. 357.
33. Case D. A., Mc Clelland G. M., Herschbach D. R. // *Mol. Phys.* 1978. V. 35. P. 541.
34. Насыров К. А., Шалагин А. М. // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 81. С. 1649.
35. Mizushima M. *Theory of Rotating Diatomic Molecules*. — New York: J. Wiley and Sons, 1975.
36. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. *Квантовая теория углового момента*. — Л.: Наука, 1975.
37. Rowe M. D., Mc Caffery A. J. // *Chem. Phys.* 1978. V. 34. P. 81.
38. Rothe E. W., Ranjbar F., Sinha D., Reck G. P. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 78. P. 16.
39. Zare R. *Angular Momentum*. — Wiley-Interscience Publ., 1987.
40. Аузиньш М. П. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук.* 1984. Т. 1. С. 9.
- [41] Аузиньш М. П., Фербер Р. С. // *Ibidem.* 1985. Т. 3. С. 3.

42. *Fano U.*//Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. P. 74.
 43. *Эдмондс А. Р.*//Деформация атомных ядер.— М.: ИЛ, 1958.— С. 305.
 44. *Шелепин Л. А.*//Физическая теория.— М.: Наука, 1980. С. 439.
 45. *Дьяконов М. И.*//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2213.
 46. *Omont A.*//Prog. Quantum Electron. 1977. V. 5. P. 69.
 47. *Bain A. J., Mc Caffery A. J.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5883.
 48. *Аузиньш М. П., Фербер Р. С.*//Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 256.
 49. *Dufayard J., Nedelec O.*//Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 279.
 50. *Kolwas M., Szönert J.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 498.
 [51] *Rowe M. D., Mc Caffery A. J.*//Chem. Phys. 1979. V. 43. P. 35.
 2. *Brechignac Ph. et al.*//Ibidem. 1980. V. 53. P. 165.
 53. *Ferber R. S., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.*//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 393.
 54. *Пирагс И. Я., Таманис М. Я., Фербер Р. С.*//Опт. и спектр. 1986. Т. 61. С. 29.
 55. *Auzin'sh M. P., Ferber R. S., Naryu Ya. A., Pirags I. Ya.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. P. 116.
 56. *Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D., Kato H.*//Ibidem. 1977. V. 48. P. 91.
 57. *Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D.*//Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 845.
 58. *Proctor M. J., Mc Caffery A. J.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 6038.
 59. *Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D.*//Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 1865.
 60. *McCormack J., Mc Caffery A. J.*//Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 405.
 [61] *Dicloy M.*//Phys. Rev. Ser. A. 1973. V. 8. P. 1844.
 62. *Деком Б., Дюмон М., Дюклой М.*//Лазерная спектроскопия атомов и молекул.— М.: Мир, 1979.— С. 325.
 63. *Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М.*//ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 2097.
 64. *Летохов В. С., Чеботаев В. П.* Принципы нелинейной лазерной спектроскопии.— М.: Наука, 1975.
 65. Лазерная и когерентная спектроскопия/Под ред. Дж. Стейнфельда.— М.: Мир, 1982.
 66. *Измайлов А. У.*//ЖПС. 1987. Т. 47. С. 359.
 67. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
 68. *Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузьяков Ю. Я., Пластинин Ю. А.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Наука, 1980.
 69. *Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузьяков Ю. Я.* Факторы Франка — Кондона двухатомных молекул.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.
 70. *Несмеянов А. Н.* Давление пара химических элементов.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
 [71] *Ferber R. S., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.*//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. P. 441.
 72. *Кузьменко Н. Е., Пирагс И. Я., Прытков С. Е., Столяров А. В., Фербер Р. С.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. 1987. Т. 4. С. 3.
 73. *Auzin'sh M. P., Ferber R. S., Pirags I. Ya.*//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. 2769.
 74. *Brebrick R. F.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1032.
 75. *Naryu Ya. A., Ferber R. S., Kuz'menko N. E., Shmit O. A., Stolyarov A. V.*//J. Mol. Spectr. 1987. V. 125. P. 1.
 76. *Аузиньш М. П., Пирагс И. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.*//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 589.
 77. *Демтредер В.* Лазерная спектроскопия.— М.: Наука, 1985.
 78. *Суворов А. Е., Аузиньш М. П., Пирагс И. Я., Фербер Р. С.*//Процессы переноса энергии в парах металлов/Под ред. Э. Краулини.— Рига: Латв. ун-т, 1981.— С. 42.
 79. *Атутов С. Н., Ермолаев И. М., Шалагин А. М.*//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1963.
 80. *Bergmann K., Engelhardt R., Hejter U., Witt J.*//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1446.
 [81] *Bergmann K., Engelhardt R., Hejter U., Witt J.*//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2726.
 Bergmann K., Hejter U., Witt J.//Ibidem. 1980. V. 72. P. 4717.
 82. *Hejter U., Ziegler G., Mattheus A., Fischer A., Bergmann K.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 286.
 83. *Serri J. A., Morales A., Moskowitz W., Pritchard D. E., Becker C. U., Kinsey J. L.*//Ibidem. 1980. V. 72. P. 6304.
 84. *Ottinger Ch., Schröder M.*//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 3533.
 85. *Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. 1975. Т. 4. С. 33.
 86. *Wall L. S., Bartlett K. C., Edwards D. F.*//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 274.
 87. *Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.*//Опт. и спектр. 1976. Т. 41. С. 925.
 88. *Аузиньш М. П.*//Ibidem. 1987. Т. 63. С. 1220.
 89. *Clark R., Mc Caffery A. J.*//Mol. Phys. 1978. V. 35. P. 617.
 90. *Грушевский В. Б., Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.*//Опт. и спектр. 1977. Т. 42. С. 993.
 [91] *Фербер Р. С.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 419.
 92. *Feinberg R., Teets R. E., Rubbmark J., Schawlow A. L.*//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4330.
 93. *König F., Weber H. G.*//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 91.

94. Фербер Р. С., Пирагс И. Я. Способы определения абсолютной концентрации двухатомных молекул в высокоразреженных парах.—Авторское свидетельство SU 1363030//Бюл. изобретений, 1987. № 48. С. 137.
95. Фербер Р. С.//Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.—Ужгород, 1988.—С. 22.
96. Kaminsky M. E. et al.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 671.
Schawlow A. L.//J. Opt. Soc. Am. 1977. V. 67. P. 140.
97. Wieman C., Hänsch T. W.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 1170.
98. Teets R., Feinberg R., Hänsch T. W., Schawlow A. L.//Ibidem. V. 37. P. 683.
99. Rosner S. D., Holt R. A., Gaily T. D.//Ibidem. 1975. V. 35. P. 755; V. 40. P. 851.
Adam A. G., Rosner S. D., Gaily T. D., Holt R. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 315.
100. Van Esbroeck P. E., Mc Lean R. A., Gaily T. D., Holt R. A., Rosner S. D.//Ibidem. 1985. V. 32. P. 2595.
- [101] Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. 1984. Т. 1. С. 16.
102. Colegrove F. D., Franken P. A., Lewis P. R., Sands R. H.//Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 420.
103. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1964. Т. 17. С. 957.
104. Dodd J. N., Warrington D. M., Kaul R. D.//Proc. Phys. Soc. Ser. A. 1964. V. 84. P. 176.
105. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1963. Т. 14. С. 436.
106. Corney A., Series G. W.//Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83. P. 213.
107. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1965. Т. 19. С. 452.
108. Charman G.//Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. P. 1070.
109. Александров Е. Б.//УФН. 1972. Т. 107. С. 592.
110. Alexandrov E. B.//Proceedings of the VI Intern. Conference on Atomic Physics/Ed. R. Damburg.—Riga, 1979.—P. 521.
- [111] Новиков Л. И., Показаньев В. И., Скромный Г. В.//УФН. 1970. Т. 101. С. 273.
112. Показаньев В. Г., Скромный Г. В.//УФН. 1972. Т. 107. С. 623.
113. Новиков Л. И., Скромный Г. В., Соломахо Г. И.//УФН. 1974. Т. 113. С. 597.
114. Dodd J. N., Series G. W.//Progress in Atomic Spectroscopy/Eds. W. Hanle, H. Kleinpoppen.—Plenum Publ. Corp., 1978.—P. 639.
115. Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 4510.
116. Wallenstein R., Paisner J. A., Schawlow A. L.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 1333.
117. German K. R., Zare R. N.//Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 9.
118. Wells W. C., Isler R. C.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 705.
119. Silvers S. I., Bergeman T. H., Klemperer W.//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4385.
120. Gouedard G., Lehmann J. C.//C. R. Ac. Sci. Paris. Ser. B. 1970. T. 270. P. 1664.
- [121] Broyer M., Vigue J., Lehmann J. C.//Phys. Lett. Ser. A. 1972. V. 40A. P. 43.
122. Dalby F. W., Vigue J., Lehmann J. C.//Can. J. Phys. 1975. V. 53. P. 140.
123. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 989.
124. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Материалы XVIII Всесоюзного съезда по спектроскопии: Тесретическая спектроскопия. Горький.—М.: АН СССР. 1977.—С. 17.
125. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 755.
126. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Ibidem. 1985. Т. 59. С. 11.
127. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1979.—С. 53.
128. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1985. Т. 59. С. 1328.
129. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Ibidem. 1983. Т. 55. С. 1105.
Аузиньш М. П.//Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1987. С. 85.
130. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 1591.
- [131] Sitz G. O., Kuttel A. C., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. Pp. 2558, 2572.
132. Brooks R. A., Anderson C. N., Ramsay N. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1969. V. 136. P. 62.
133. Ребане Т. К.//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1342; Вестн. Ленингр. ун-та. 1965. Т. 4. С. 30.
134. Аузиньш М. П.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 255.
135. Фербер Р. С.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1978. Т. 8. С. 85.
136. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 132.
137. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1182.
138. Ferber R. S., Okunevich A. I., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 476.
139. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 376.
140. а) Аболтиньш А. Р., Фербер Р. С.//Процессы переноса энергии в парах металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1983.—С. 28.
б) Аузиньш М. П., Суворов А. Е., Фербер Р. С.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. Т. 6. С. 49.

- [141] Аузиньш М. П., Насыров К. А., Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шалагин А. М.//ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 1590.
142. Auzin'sh M. P., Nasyrov K. A., Tamanis M. Ya., Ferber R. S., Shalagin A. M.//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. P. 101.
143. Аузиньш М. П.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1989. Т. 6. С. 3; Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 1277.
144. Аузиньш М. П.//Ibidem. 1989. Т. 67. С. 1044.
145. Feinberg R., Hänsch T. W., Schawlow A. L., Teets K. E., Wieman C.//Opt. Commun. 1976. V. 18. P. 227.
146. Schawlow A. L.//Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 697.
147. Шалагин А. М.//ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 99.
148. Арутюнян В. М., Адоц Г. Г., Канеян Э. Г.//Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 792.
149. Mlynek J.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1373.
150. Bain A. J., McCaffery A. J., Proctor M. J., Whiteker B. J.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 663.
151. Bain A. J., McCaffery A. J.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2632.
152. Cohen-Tannoudji C.//Ann. de Phys. 1962. Т. 7. P. 52.
153. Котликов Е. Н., Кондратьева В. А.//Опт. и спектр. 1980. Т. 48. С. 367.
154. Diclou M.//Phys. Rev. 1974. V. A9. P. 1319.
155. Аузиньш М. П.//Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 1189.
156. Аузиньш М. П.//Ibidem. 1990. Т. 69. С. 302.
157. Бомч-Бруевич А. М., Ходовой В. А.//УФН. 1967. Т. 93. С. 74.
158. Котликов Е. Н., Чайка М. П.//Сб. тезисов VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.—Тбилиси. 1981.
159. Котликов Е. Н., Чайка М. П.//Опт. и спектр. 1983. Т. 55. С. 242.
160. Фербер Р. С.//[140а].—С. 3.
- [161] Аузиньш М. П.//Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 406.
162. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1977. С. 116.
163. Gerber G., Möller R.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 546.
164. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 275.
165. Фербер Р. С.//Оптическая ориентация атомов и молекул: Сб. научн. трудов/Под ред. Г. В. Клементьева.—Л.: ЛИЯФ, АН СССР, 1987.—С. 27.
166. Браун П. А., Волойичева М. И., Ребане Т. К.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 306.
167. Dehmelt H. G., Jefferts K. B.//Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 1318.
168. Richardson C. B., Jefferts K. B., Dehmelt H. G.//Ibidem. 1968. V. 165. P. 80.
169. Jefferts K. B.//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 20. P. 39.
170. Jefferts K. B.//Ibidem. 1969. V. 26. P. 1476.
- [171] Bersohn R., Lin S. H.//Adv. Chem. Phys. 1969. V. 16. P. 67.
172. Zare R. N.//Mol. Photochem. 1972. V. 4. P. 1.
173. Ling J. H., Wilson K. R.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 881.
174. De Vries M. S., Srdanov V. I., Hanrahan C. P., Martin R. M.//Ibidem. 1982. V. 77. P. 2688; 1983. V. 78. P. 5582.
175. Васютинский О. С.//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 457.
176. Васютинский О. С.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 993.
177. Van Brunt R. J., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4304.
178. Hammati H. et al.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 28. P. 567.
179. Vigue J., Beswick J. A., Broyer M.//J. de Phys. 1983. Т. 44. P. 1225.
180. Poliakoff E. D., Dehmer J. L., Dill Dan, Parr A. C., Jackson K. N., Zare R. N.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 907.
- [181] Bernheim R. Optical Pumping.—New York: Benjamin, 1965.
182. Kastler A.//Acta Phys. Polon. 1968. V. 34. P. 643.
183. Alzetta G., Gozzini A., Moi L.//C. R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. 1972. Т. 274. S. 39.
184. Stock M., Weber H. G.//Phys. Lett Ser. A. 1974. V. 50. P. 343.
185. Huber R., Weber H. G.//Chem. Phys. 1978. V. 35. P. 461.
186. Weber H. G., Glass H. J., Huber R., Kompitsas M., Schmidt G., Zu Putlitz G.//Zs. Phys. 1974. Bd. 268. S. 91.
187. Gupta R., Happer W., Moe G., Park W.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 574.
188. Kompitsas M., Weber H. G.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 274.
189. Kamke W.//Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 55. P. 15.
190. Huber R., König F., Weber H. G.//Zs. Phys. Kl. A. 1977. Bd. 281. S. 25.
- [191] Huber R., Klapp M., König F., Reinhard H., Weber H. G.//Ibidem. 1980. Bd. 296. S. 296.
192. Картошкин В. А., Клементьев Г. В.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 465.
193. Картошкин В. А., Клементьев Г. В.//Ibidem. 1988. Т. 64. С. 1198.
194. Дмитриев С. П., Житников Р. А., Картошкин В. А., Клементьев Г. В., Мельников В. Д.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 840.
195. Gorter C. J.//Naturwissenschaften. 1938. Bd. 26. S. 140.
196. Sinha M. P., Caldwell C. D., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 491.
197. Visser A. G., Beekooy J. P. van der Meij L. K., De Vrengd C., Korving J.//Chem. Phys. 1977. V. 20. P. 391.

198. Чайка М. П.//Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 1003.
199. Weber H. G., Bilicki F., Miksch G.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 270.
200. Sitz G. O., Kummel A. C., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3247.
[201] Jacobs D. C., Kolasinski K. W., Shane S. F., Zare R. N.//Ibidem. 1989. V. 91. P. 3182.
202. Jacobs D. C., Zare R. N.//Ibidem. 1986. V. 85. P. 5457.
203. Kummel A. C., Sitz G. O., Zare R. N.//Ibidem. P. 687A; 1988. V. 88. P. 6707, 7357.
204. Brooks P. R.//Science. 1976. V. 193. P. 11.
205. Karny Z., Estler R. G., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 5199.
206. Yokozeki A., Muentner J. S.//Ibidem. 1980. V. 72. P. 3796.
207. Rubahn H. G., Toennis J. P.//Ibidem. 1988. V. 89. P. 287.
208. Pullman D. P., Herschbach D. R.//Ibidem. 1989. V. 90. P. 3881.
209. Parker D. H., Jalink H., Stolte S.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5427.
Gandhi S. R., Xu Q. X., Curtiss T. J., Bernstein R. B.//Ibidem. P. 5437.
210. Bernstein R. B., Herschbach D. R., Levine R. D.//Ibidem. P. 5365.
211. Segal D. M., Burnett K.//J. Chem. Soc.—Faraday Trans. 2. 1989. V. 85. P. 925.