

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

На правах рукописи

ФЕРБЕР Рувин Симонович

УДК 539. 196

ОПТИЧЕСКОЕ ВЫСТРАИВАНИЕ, ОРИЕНТАЦИЯ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ
МАГНИТНЫХ ПОДУРОВНЕЙ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Специальность 01. 04. 05. - оптика

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Рига - 1987

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
I. ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ВЫСТРАИВАНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ	21
I.1. Методы оптической накачки двухатомных молекул в основном электронном состоянии (обзор)	21
I.1.1. Общие представления об оптической накачке	21
I.1.2. Оптическое выстраивание и ориентация двухатомных молекул при селективном поглощении	24
I.1.3. Селективная фотодиссоциация	28
I.1.4. Другие методы	29
I.2. Методика и техника эксперимента	32
I.2.1. Экспериментальная установка	32
I.2.2. Методика измерения поляризации флуоресценции	39
I.2.3. Условия возбуждения молекулярных переходов	42
I.3. Теоретическое описание	45
I.3.1. Механизмы релаксации	46
I.3.2. Классическое описание	52
I.3.3. Квантовомеханическое описание (JM - представление)	62
I.3.4. Описание в аппарате поляризационных моментов (\mathcal{H}_Q - представление)	69
I.4. Регистрация выстраивания и ориентации, определение	

релаксационных констант основного электронного состояния Na_2 , K_2	81
1.4.1. Отождествление оптического выстраивания и ориентации $Na_2(X'\Sigma_g^+)$, $K_2(X'\Sigma_g^+)$	81
1.4.2. Определение констант скорости и сечений релаксации	87
1.5. Результаты экспериментов по электронновозбужденным состояниям $K_2(B'\Pi_u)$, $NaK(D'\Pi)$, $Te_2(AO_u^+ , BO_u^+)$	94
1.5.1. Молекула $K_2(B'\Pi_u)$	96
1.5.2. Молекула $NaK(D'\Pi)$	102
1.5.3. Молекула $Te_2(AO_u^+ , BO_u^+)$	108
Заключение по первому разделу	110
2. КИНЕТИКА ПЕРЕХОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ КАК МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ	114
2.1. Сущность метода	114
2.2. Описание переходного процесса в основном электронном состоянии	119
2.2.1. Учет столкновений и термического движения через луч	120
2.2.2. Проявление поляризационных моментов различного ранга	128
2.3. Результаты экспериментов по кинетике переходного процесса в основном электронном состоянии	130
2.3.1. Метод регистрации	131
2.3.2. Молекула $K_2(X'\Sigma_g^+)$	132
2.3.3. Молекула $NaK(X'\Sigma^+)$	141
2.4. Результаты экспериментов по кинетике распада электронновозбужденных состояний $Te_2(AO_u^+ , BO_u^+)$	143

Заключение по второму разделу	151
3. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ВЫРОЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОДУРОВНЕЙ (ПЕРЕСЕЧЕНИЕ УРОВНЕЙ) ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	154
3.1. Литературный обзор	154
3.2. Описание сигналов пересечения с учетом оптической накачки основного состояния	159
3.2.1. Классическое описание	159
3.2.2. Уравнение движения поляризационных моментов	171
3.3. Особенности проявления сигналов пересечения уровней основного электронного состояния	173
3.3.1. Экспериментальное обнаружение эффекта Ханле основного электронного состояния	173
3.3.2. Предельные значения степени поляризации	180
3.3.3. Проявление дополнительной структуры, связанной с ПМ высокого ранга	187
3.3.4. Влияние знаков фактора Ланде основного и возбужденного состояния на сперпозиционный сигнал	195
3.4. Определение констант скорости и эффективных сечений столкновительной релаксации в основном электронном состоянии по эффекту Ханле	206
3.4.1. Молекулы $Na_2(\chi^1\Sigma_g^+)$ и $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$	206
3.4.2. Молекула $Te_2(\chi^1O_g^+)$	209
3.5. Одновременное определение фактора Ланде и скорости релаксации из эффекта Ханле основного состояния в "пролетных" условиях	211
3.6. Результаты определения факторов Ланде, времен жизни и релаксационных констант электронновозбужденных состояний K_2 и Te_2 по эффекту Ханле	214

3.6.1. Молекула $K_2(B' \Pi_u)$	214
3.6.2. Молекула $^{130}Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$	217
Заключение по третьему разделу.....	221
4. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ НЕВЫРОЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОДУРОВНЕЙ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.....	225
4.1. Литературный обзор.....	225
4.2. Квантовые биения в кинетике переходного процесса при импульсной оптической накачке.....	230
4.2.1. Теоретическое описание.....	231
4.2.2. Экспериментальная регистрация.....	239
4.3. Описание резонанса биений в системе магнитных подуровней основного электронного состояния молекул.....	244
4.3.1. Описание в аппарате поляризационных моментов.....	245
4.3.2. Описание в классическом ($\psi \varphi$) представле- нии.....	249
4.4. Наблюдение резонанса биений основного состояния двухатомных молекул и определение фактора Ланде..	257
4.4.1. Молекула $Te_2(XO_g^+)$	258
4.4.2. Молекула $K_2(X'\Sigma_g^+)$	262
Заклучение по четвертому разделу.....	266
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ ПЕРЕХОДА И КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ.....	270
5.1. Сводка и анализ полученных данных о релаксацион- ных константах основного и возбужденного состоя- ния.....	271
5.2. Определение силы электронного перехода из изме- ренных времен жизни и распределения интенсивнос-	

тей.....	285
5.3. Использование оптического выстраивания основного электронного состояния для определения концентрации двухатомных молекул.....	291
Заключение по пятому разделу.....	297
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	300
ЛИТЕРАТУРА.....	307
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	342
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	343

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующие десятилетия во многом благодаря применению лазерных источников света выясняются новые существенные детали воздействия излучения на атомные и молекулярные системы. В процессе развития спектроскопических исследований, связанных с оптическим возбуждением ансамбля частиц направленным световым потоком (что почти всегда имеет место), становится важным учитывать не только изменения заселенностей, но и создание шизотропии и когерентности между магнитными подуровнями, т.е. поляризационные и интерференционные эффекты. Природа явления заключается в том, что анизотропия и когерентность светового пучка передается ансамблю частиц. Количественные характеристики создаваемой анизотропии зависят как от свойств светового луча, так и от свойств среды.

Долгое время основное внимание уделялось анизотропии возбужденного состояния, проявляющейся в поляризационных свойствах излучения, столь полно изложенных в известной монографии П.П.Феофилова /1/. Однако, начиная с опубликованной в 1950 г. работы А.Кастлера /2/, стала осуществляться возможность внесения сохраняющейся длительное время анизотропии и когерентности в основное либо долгоживущее метастабильное состояние атомов, или метод "оптической накачки" (в отечественной литературе более распространеным является термин "оптическая ориентация" /3/, но он также не совсем удобен, поскольку принято различать ориентацию и

выстраивание ансамбля, см., например, монографию М.П.Чайки /4/). В дальнейшем метод развился в обширную информативную область атомной спектроскопии, позволяющую определять различные атомные константы и изучать релаксационные процессы. Метод стал основой таких важных практических приложений как квантовые магнитометры, гироскопы и стандарты частоты, см. монографию /5/, обзоры /6,7,8,9/.

Важным аспектом создания анизотропии в системе магнитных подуровней является внесение когерентности, понимаемой как фазировку их волновых функций и способность к оптическому проявлению интерференции, см. об этом обзор Е.Б.Александрова /10/. Для вырожденной системы когерентность по ансамблю частиц обеспечивается самим вырождением; ее разрушение, например, внешним полем приводит к изменению поляризационных свойств излучения (пересечение уровней в магнитном поле /4/, или в частном случае эффект Ханле /11/). Однако интерференционные явления могут иметь место и в системе невырожденных уровней, когда когерентность ансамбля обеспечивается фиксацией момента возбуждения (биения при импульсном возбуждении) либо фазировкой собственных частот системы (параметрические резонансы), см. обзоры /10,12/. Методы интерференции вырожденных и невырожденных состояний по сути являются спектроскопическими методами сверхвысокого разрешения, свободными от доплеровского уширения. Их широкое использование стало возможным с применением лазерных источников возбуждения наряду (или в сочетании) с методами нелинейной бездоплеровской лазерной спектроскопии /13,14,15/.

Целью настоящего исследования является распространение метода оптической накачки (ориентации и выстраивания) и интерференции магнитных подуровней на двухатомные молекулы в газо-

вой фазе.

Актуальность такого исследования обусловлена следующими обстоятельствами. К началу выполнения настоящей работы в Латвийском госуниверситете в 1973 году была известна только работа Р.Дралингера и Р.Зеира /16/, опубликованная в 1969 г., в которой через почти 20 лет после работы А.Кастлера для атомов продемонстрирована оптическая накачка на двухатомной молекуле в основном электронном состоянии; а именно $Na_2(X^1\Sigma_g^+)$. В литературе отсутствовали данные о регистрации эффекта пересечения уровней (эффекта Ханле) и интерференции невырожденных состояний для основного электронного состояния двухатомной молекулы. Сложность развития такой методики связана с тем, что даже простейшие молекулярные объекты, которыми являются двухатомные молекулы, имеют по сравнению с атомами чрезвычайно богатую и сложную структуру энергетических уровней, см. фундаментальную монографию Г.Герцберга /17/. Это происходит из-за добавления колебательного и вращательного (КВ) движения. Вместе с тем для двухатомных молекул имеется гораздо меньше, чем для атомов, информации о молекулярных постоянных и константах релаксационных процессов, хотя потребность в такого рода данных постоянно растет из-за важной роли процессов с участием молекул в различных газодинамических реакциях, физике плазмы, лазерной физике и технологии, оптике атмосферы и астрофизике. В этой связи весьма актуальна задача применения к молекулам методов оптической накачки и интерференции состояний, дающих возможность изучить релаксационные процессы при соударениях, определить магнитные моменты (факторы Ланде) отдельных КВ-уровней, улучшить методику измерения концентрации молекулярной компоненты в разреженных парах. Особенно важно развитие названных методов для основного электронного состояния гомоядерных молекул (димеров), где из-за запрета излучательных переходов в пределах

электронного терма внесение анизотропии и когерентности, дающее возможность "отметить" один из большого числа близко расположенных термически заселенных КВ-уровней и следить за его релаксацией, является практически единственным оптическим методом изучения релаксационных процессов. Измерение факторов Ланде также является важной задачей для диамагнитных основных электронных состояний димеров, т.к. для таких систем имеется очень мало экспериментальных данных (можно по сути дела указать лишь работу Н.Рамзая с сотр. /2/, выполненную методом радиочастотного резонанса в молекулярных пучках на щелочных димерах в $\chi^1\Sigma_g^+$ -состоянии без разрешения по КВ-уровням). Прецезионный расчет факторов Ланде таких систем обычно весьма затруднен.

Основным методом исследования в настоящей работе является внесение анизотропии и когерентности в основное электронное состояние в процессе селективного по магнитным подуровням опустошения при поглощении лазерного излучения. Трудности реализации таких процессов, приводящих к оптическому выстраиванию и ориентации, а также интерференции состояний на отдельных КВ-уровнях, связаны с необходимостью высокого спектрального разрешения, надежной идентификации КВ-переходов, недостаточной точностью известных спектроскопических констант, скудностью данных о радиационных постоянных, см., например, монографию /18/.

Для наблюдения изучаемых явлений в работе использован чувствительный метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), При этом регистрируется резонансная серия флуоресценции с фиксированного возбужденного КВ-уровня, см. пионерскую работу /19/, монографию /20/. Когда эффективность оптического возбуждения настолько велика, что способна конкурировать с релаксационными процессами, происходящими в основном электронном состоянии, флуоресценция несет информацию не только о возбужденном состоянии,

но и об исходном уровне, с которого идет поглощение. В работе нами использовалось как стационарное возбуждение ЛИФ, так и изучение кинетики переходного процесса. Наложение внешнего магнитного поля позволило исследовать эффект пересечения уровней, а в сочетании с модулированным возбуждением – интерференцию невырожденных состояний. Переход к ослабленному возбуждению ("линейный отклик") позволяет исключить проявление сигналов от основного состояния, и тем самым исследовать характеристики только возбужденного состояния.

В основу настоящего исследования легли следующие основные задачи.

1. Развить методику оптического выстраивания и ориентации основного электронного состояния двухатомных молекул при стационарной оптической накачке "опустошением" по регистрации изменений в интенсивности и степени поляризации излучения.

2. Применить метод кинетики переходного процесса после внезапного ослабления накачки для прямого исследования релаксационного процесса в основном электронном состоянии двухатомных молекул.

3. Зарегистрировать и исследовать явление пересечения магнитных подуровней в нулевом магнитном поле (интерференция вырожденных состояний) в применении к основному электронному состоянию двухатомных молекул.

4. Зарегистрировать и исследовать интерференцию в системе невырожденных магнитных подуровней основного электронного состояния димеров.

5. Применить развитые в работе методы как в условиях эффективного опустошения, так и в линейном отклике (слабая накачка) для получения информации о магнитных свойствах и релаксационных константах в основном и электронновозбужденном состояниях

исследуемых двухатомных молекул с фиксированными КВ-уровнями.

В качестве объекта исследований в настоящей работе выбраны двухатомные молекулы элементов IA группы периодической системы элементов Na_2 , K_2 , NaK , а также тяжелая молекула BA группы Te_2 , исходя из следующих соображений:

1) применить развиваемые методы к молекулам с различным типом связи по Гунду (связь σ - и δ -типа выполняется для щелочных молекул, в то время как Te_2 является типичным димером с σ -типом связи);

2) для указанных молекул имеются сведения о спектроскопических константах и ходе термов исследуемых состояний, достаточные для идентификации квантовых чисел возбуждаемых оптических переходов и определения состава насыщенных паров /22/. В то же время для них отсутствует или недостаточна информация о радиационных и магнитных постоянных, а также константах столкновительных процессов;

3) исследованные молекулы являются важными с точки зрения практического использования. Так, в настоящее время уже имеются лазеры на электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ)-переходах Na_2 , K_2 /23,24/, а также Te_2 /25,26/ с оптической накачкой; обсуждаются перспективы создания лазеров с солнечной накачкой /27/ на щелочных димерах.

Для оптимизации работы указанных устройств и поиска новых направлений необходимо знание релаксационных констант в основном и возбужденном электронных состояниях. Пары щелочных металлов, кроме того, широко используются в различных технических устройствах (магнитогидродинамические преобразователи, газоразрядные источники света и др.), где в ряде случаев важную роль играют димеры.

Развитые в работе различные методы изучения магнитных

свойств непарамагнитных состояний могут иметь широкое применение для прямого измерения не известных до сих пор факторов Ланде основных электронных состояний различных двухатомных молекул. Измеренные значения этой важной характеристики молекулярного состояния позволяют изучать взаимодействие между электронными термами; они могут быть использованы для оценки сверхтонкого взаимодействия.

Измеренные константы столкновительных процессов имеют научно-теоретическое значение для физики молекулярно-атомных столкновений при термических энергиях.

Развитые методы оптического выстраивания, дающие возможность измерить скорость поглощения лазерного излучения, использованы для непосредственного определения концентрации молекулярной составляющей в высокоразреженных парах. Предложенный нами в результате выполнения настоящего исследования способ защищен решением о выдаче авторского свидетельства об изобретении /292/ и использован в Проблемной лаборатории спектроскопии для измерения концентрации димеров калия в калиевых парах.

Определенные радиационные константы (времена радиационного распада, силы электронного перехода) внедрены в качестве рекомендованных значений в класс радиационных процессов Всесоюзной системы автоматизированного обеспечения газодинамических данных (система АВОГАДРО) многоотраслевого применения.

Сказанное обусловило лучшую теоретическую и практическую ценность решаемых в данной работе задач.

Основное научное направление проводимых исследований может быть сформулировано как развитие методов оптического выстраивания, ориентации и интерференции магнитных подуровней в применении к двухатомным молекулам, включая колебательно-вращательные

щательные уровни основного электронного состояния.

На защиту выносятся следующие основные положения.

1. Метод и результаты исследования оптической ориентации и выстраивания основного электронного состояния по изменениям интенсивности и поляризационных свойств возбужденной лазером флуоресценции при стационарном возбуждении.

2. Метод пересечения магнитных подуровней основного электронного состояния, установленные особенности проявления сигнала, результаты измерения релаксационных и магнитных констант методом эффекта Ханле.

3. Методика и результаты исследования релаксационных процессов в основном электронном состоянии димеров по кинетике переходного процесса во флуоресценции после внезапного ослабления оптической накачки.

4. Наблюдение и изучение эффектов интерференции состояний в системе невырожденных магнитных подуровней основного электронного состояния двухатомных молекул в варианте квантовых биений в кинетике и резонанса биений, результаты измерения факторов Ланде $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$, $Te_2(\chi O_g^+)$ для отдельных КВ-уровней.

5. Измеренные радиационные и магнитные константы, а также параметры столкновительных процессов для КВ-уровней электронно-возбужденных состояний молекул $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$, $Te_2(AO_u^+)$, $Te_2(BO_u^+)$, исследованных в линейном пределе слабого возбуждения.

Основной материал работы изложен в пяти разделах.

Первый раздел посвящен созданию оптического выстраивания и ориентации при стационарном возбуждении, детектируемому по изменениям в интенсивности и поляризации ЛИФ. Раздел начинается с обзора методов создания и регистрации оптического выстраивания и ориентации основного электронного состояния двухатомных моле-

кул, в котором обоснован выбор метода исследования. Изложена базовая экспериментальная установка и экспериментальная методика. Далее, после обсуждения принятой модели релаксационных процессов следует описание процессов в классическом ψ, φ -представлении, в квантовомеханическом аппарате ($\mathcal{J}\mathcal{M}$ -представление), а также с использованием аппарата поляризационных моментов (ПМ). Рассчитана ожидаемая степень оптического выстраивания и ориентации. Представлено отождествление экспериментально зарегистрированных сигналов оптического выстраивания и ориентации основного электронного состояния на $\text{Na}_2(\chi'\Sigma_g^+)$, $\text{K}_2(\chi'\Sigma_g^+)$ по нелинейной зависимости интенсивности и степени поляризации ЛИФ от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения для переходов Q - и P, R -типа. Сочетание с измерением абсолютной интенсивности позволило перейти от безразмерного параметра накачки к константам скорости и суммарным эффективным сечениям релаксации анизотропии в соударениях с "собственными" атомами Na и K , а также $\text{K}_2(\chi'\Sigma_g^+) + \text{He}, \text{Xe}$. В линейном отклике при ослабленной накачке методом тушения, модифицированным для трехкомпонентной смеси $A_2 + A + R$, где A - щелочной атом, R - атом инертного газа, определены значения сечений для КВ-уровней электронновозбужденных состояний $\text{K}_2(B'\Pi_u)$, $\text{NaK}(D'\Pi)$, $\text{Te}_2(AO_u^+, BO_u^+)$ при соударениях с различными партнерами. Из измерений степени поляризации установлено, что для этих процессов сечения релаксации выстраивания и заселенности совпадают в пределах погрешности измерений.

Второй раздел посвящен применению нестационарного возбуждения. Развита метод прямого определения скорости термализации основного электронного состояния по кинетике возрастания ЛИФ после внезапного ослабления накачивающего луча до пробного, когда возрастание интенсивности ЛИФ отражает восстановление равновесной

заселенности нижнего уровня. Приведено описание процесса с учетом одновременного действия релаксации при столкновениях и из-за термического движения молекул через зону действия луча накачки. Численное моделирование сигналов показало, что в распространённом случае гауссового профиля луча накачки второй процесс может привести к неэкспоненциальной временной зависимости. Ожидаемое затягивание было подтверждено экспериментом на $K_2(X'\Sigma_g^+)$. Установлены условия, при которых допустима моноэкспоненциальная аппроксимация сигнала кинетики восстановления изотропии основного состояния. Рассмотрение в аппарате ПМ позволило установить, что в линейной по поглощению области после внезапного прекращения линейно поляризованной (ЛП) накачки проявляется релаксация ПМ основного состояния нулевого ранга (заселенность), второго (выстраивание) и четвертого ранга. Экспериментально метод реализован с применением амплитуды луча накачки в виде прямоугольных импульсов и регистрации кинетики методом задержанных совпадений в старт-стоповом режиме в варианте однофотонного статистического анализа. Прямым методом измерены константы скорости и эффективные сечения релаксации при соударениях $K_2(X'\Sigma_g^+)$ с атомами He , Ne , Ar , Kr , Xe , K , а также $NaK(X'\Sigma^+)$ с Ar . В линейном отклике слабой накачки изучена кинетика радиационного распада электронновозбужденных состояний $Te_2(AO_u^+)$; определены ранее неизвестные времена спонтанного распада и сечения релаксации при соударениях с атомами He , Xe , димерами Te_2 .

Третий раздел работы содержит результаты по исследованию интерференции невырожденных магнитных состояний, или пересечения уровней. Зарегистрирован и исследован эффект Ханле основного электронного состояния при его когерентном оптическом выстраивании. Эксперименты проведены на $J_2(X'\Sigma_g^+)$, $Na_2(X'\Sigma_g^+)$,

$K_2(X'\Sigma_g^+)$, $Te_2(XO_g^+)$ при переходах Q - и P, R - типа. Экспериментально зарегистрировано проявление дополнительных узких резонансов, связанных, как установлено численным моделированием, с проявлением ПМ основного состояния высокого ранга $\mathcal{L} > 2$ (в частности, $\mathcal{L} = 6$ при выстраивании). Выявлена различная структура сигналов дисперсионной формы в зависимости от того, имеют ли факторы Ланде основного и возбужденного состояния различные или одинаковые знаки. Эффект использован для определения знака фактора Ланде состояний $^{39}K_2(X'\Sigma_g^+)$ и $^{130}Te_2(XO_g^+)$. Экспериментально зарегистрирован и интерпретирован как в наглядном классическом подходе, так и в аппарате ПМ эффект превышения величины степени поляризации над ее классическим значением в пределе слабого возбуждения для R, P - переходов при магнитных полях, когда эффект Ханле основного состояния полностью проявился, а эффектом возбужденного состояния еще можно пренебречь. Предложен и реализован метод одновременного определения фактора Ланде и скорости релаксации КВ-уровня основного электронного состояния по эффекту пересечения уровней в пролетных условиях для луча накачки с прямоугольным профилем. С помощью эффекта Ханле измерены константы скорости и суммарные эффективные сечения релаксации при соударениях $Na_2(X'\Sigma_g^+)$, $K_2(X'\Sigma_g^+)$ с атомами Na и K , $Te_2(XO_g^+)$ с димерами Te_2 и атомами Xe . В линейном отклике слабого возбуждения определены ранее неизвестные значения факторов Ланде и сечений релаксации выстраивания ряда КВ-уровней $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$, а также время жизни $K_2(B'\Pi_u, 6, 18)$ и сечение релаксации выстраивания при соударениях с атомами K .

В четвертом разделе изложены зарегистрированные и изученные интерференционные эффекты в системе невырожденных магнитных подуровней основного электронного состояния двухатомных молекул. Показано, что развитые в данной работе методы создания и регист-

рации оптического выстраивания и ориентации могут быть использованы для создания и исследования основных видов интерференционных сигналов: квантовых биений в кинетике при импульсной накачке и резонанса биений при гармонической модуляции накачивающего излучения. Квантовые биения проявляются в переходном процессе возбуждаемой пробным лучом флуоресценции при наложении внешнего магнитного поля. Используя описание в аппарате ПМ, показано, что при ЛП возбуждении в определенной геометрии эксперимента могут проявляться только биения с частотой, соответствующей либо расщеплению между $|\Delta M''| = 2$, либо между $|\Delta M''| = 4$. Экспериментально квантовые биения зарегистрированы на основном электронном состоянии $K_2(X'\Sigma_g^+)$ в магнитных полях $(0,4 - 1,0)Tл$; по зависимости от поля их частоты определен фактор Ланде уровня $g'' = 1$, $J'' = 73$. Здесь важным моментом является наблюдение эффекта в линейном отклике после внезапного ослабления накачки. Резонанс биений при гармонически модулированной накачке, напротив, носит нелинейный по световому полю характер: когда накачивающее поле создает когерентность в основном состоянии и переносит в возбужденное. Показано (в аппарате ПМ), что происходит "выпрямление" сигнала, делающее возможной регистрацию в стационарных условиях; получены приближенные аналитические выражения. Большую точность описания удалось достичь при численном решении с использованием классического подхода. Эксперименты реализованы на $Te_2(XO_g^+)$ для P, R -переходов при ЛП и ЦП накачке, а также на $K_2(X'\Sigma_g^+)$ для Q -переходов при ЛП накачке. На K_2 зарегистрирован резонанс на частоте, соответствующей расщеплению $|\Delta M''| = 4$. Эффект использован для измерения фактора Ланде $Te_2(XO_g^+)$ и $K_2(X'\Sigma_g^+)$.

В пятом разделе работы дана сводка и анализ полученных в настоящей работе различными методами релаксационных констант

как для основного, так и для возбужденного электронных состояний исследованных молекул Na_2 , K_2 , NaK , Te_2 . Полученные различными методами данные совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Для щелочных димеров Na_2 , K_2 приведена оценка суммарного эффективного сечения при соударениях с Na , K , He , Ne , Ar , Kr , Xe в модели сечения захвата при ван-дер-ваальсовском потенциале притяжения. Анализ соответствия расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что для соударений K_2 , Na_2 с атомами инертных газов наиболее вероятным механизмом является образование и распад столкновительного комплекса. Проведенное исследование распределения интенсивностей резонансной серии в спектре ЛИФ с фиксированным КВ-состоянием электронновозбужденного терма позволило перейти от измеренных в работе времен радиационного распада для КВ-уровней $K_2(B^1\Pi_u)$ и $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$ к силе электронного перехода и коэффициентам Эйнштейна для переходов с разрешенной КВ-структурой. Определена зависимость силы электронного перехода от межъядерного расстояния в \mathcal{Z} -центридном приближении для $A-X$ и $B-X$ систем указанных димеров. Предложено использовать развитые методы оптического выстраивания и ориентации основного состояния для определения скорости поглощения, требуемой для измерения абсолютной концентрации молекулярной компоненты в разреженных термических парах. Способ реализован на димерах калия в калиевых парах в варианте определения скорости поглощения по измерению изменений степени поляризации ЛИФ при стационарном возбуждении из-за оптического выстраивания нижнего КВ-уровня лазерным лучом со специально сформированным близким к однородному распределением плотности мощности по круговому поперечному сечению. В сочетании с измерением абсолютной интенсивности одного из пере-

ходов резонансной серии, используя определенный нами коэффициент Эйнштейна, определена концентрация $^{39}\text{K}_2$ в парах калия для температур $T = (470 - 525)\text{K}$.

Заключение содержит основные выводы, сделанные в результате проведения настоящего исследования.

В приложение вынесены справочные данные о спектроскопических константах исследуемых молекул, часть иллюстративного материала и некоторые подробности экспериментальной методики.

Материал диссертационной работы изложен в 56 научных публикациях: /36/, /38 - 45/, /105,106/, /108,110/, /119,120/, /122,123/, /132,133/, /142 - 145/, /160,161/, /173 - 176/, /184/, /187/, /215 - 223/, /227 - 231/, /250,251/, /259 - 263/, /266,267/, /277/, /292/, две из которых носят обзорный характер, а именно:

Р.С.Фербер. Оптическое выстраивание и ориентация двухатомных молекул в основном электронном состоянии. - Изв. АН Латв. ССР, 1978, вып. 8, с. 85 - 99.

Р.С.Фербер. Оптическая накачка и интерференция состояний в двухатомных молекулах. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Сборник научных трудов. Рига, Латв. ГУ им. П.Стучки, 1983, с. 3 - 27.

Основные результаты работы докладывались и опубликованы в трудах 16 Всесоюзных и международных научных конференций.

Представляемая к защите работа выполнена в 1973 - 1986 гг. на кафедре экспериментальной физики и в Проблемной лаборатории спектроскопии Латвийского государственного университета им. П.Стучки.

I. ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ВЫСТРАИВАНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

I.I. Методы оптической накачки двухатомных молекул в основном электронном состоянии (обзор)

I.I.I. Общие представления об оптической накачке

Оптической накачкой, следуя А.Кастлеру /28/, будем называть создание отличного от термически равновесного распределения заселенности состояний частиц при поглощении ими света. Согласно этому можно выделить два аспекта оптической накачки. Первый связан с увеличением или уменьшением населенности энергетических уровней. Второй аспект относится к созданию анизотропной заселенности вырожденных магнитных подуровней. Это может быть понято как создание неизотропного распределения угловых моментов в пространстве из-за того, что при воздействии направленного и чаще всего поляризованного светового потока анизотропия светового пучка передается ансамблю частиц. Хотя в самом общем смысле под оптической накачкой можно понимать и просто перевод в возбужденное состояние при поглощении, что обычно и имеют в виду, скажем, в лазерных системах /29/, мы здесь будем подразумевать именно создание анизотропии, см. обзоры /3,5 - 9/. Терминологическая неоднозначность связана с несколько иным значением оригинала "*pompage optique*", введенного А.Кастлером /2/ в смысле "оптического перекачива-

ния", или "насоса". Поэтому в отечественной литературе говорят об оптической ориентации ансамбля /3,30/, имея в виду внесение анизотропии в основное или метастабильное состояние. Однако, строго говоря, под это определение не подходит воздействие линейно поляризованным или направленным неполяризованным светом, когда не возникает преимущественного направления угловых моментов ансамбля (вектор ориентации), а создается преимущественная плоскость их распределения (квадрупольный момент выстраивания). Чаще всего имеют в виду "оптическую накачку" основного состояния (например, щелочных атомов) либо метастабильного состояния (например, инертных газов).

В настоящей работе, следуя /16/, мы будем под оптической накачкой двухатомных молекул понимать создание анизотропного по магнитным квантовым числам распределения заселенности, применяя термин к основному электронному состоянию. Наряду с этим употребляется сочетание "оптическое выстраивание и ориентация", которое может относиться как к основному, так и к возбужденному состоянию.

Перейдем к оптической накачке конкретных систем. Метод был впервые предложен А.Кастлером /2/, вскоре реализован Д.Бросселем и др./31/ и в дальнейшем получил широкое развитие. Наиболее просто идея метода прослеживается на примере гипотетического щелочного атома без СТС, рис. 1.1. Циркулярно поляризованное (σ^+ -компонента) излучение резонансно возбуждает переход $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, причем правила отбора по m_j приводят к возбуждению только ($m_j = 1/2$) $^2P_{1/2}$, в то время как спонтанный распад с указанной вероятностью происходит на обе компоненты ($m_j = \pm 1/2$) $^2S_{1/2}$ основного состояния. Если скорость оптического поглощения сравнима или превышает скорость безызлучательного перемешивания последних, атомы оказываются

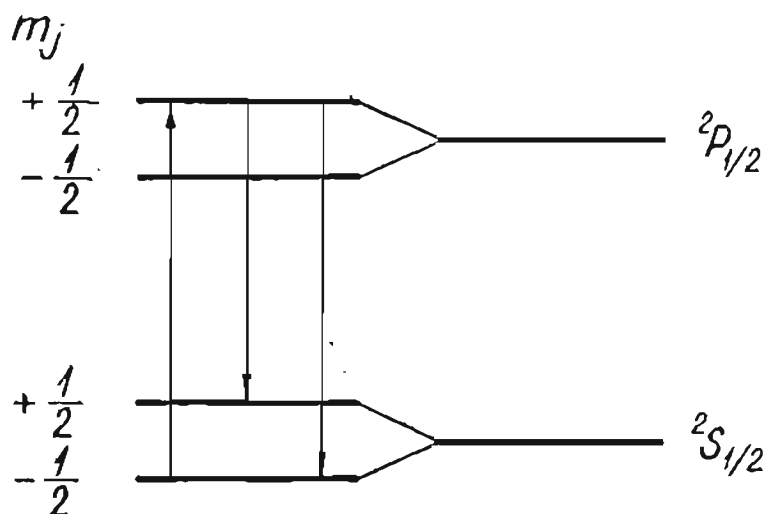


Рис. I.I. Схема оптической накачки (ориентации) ${}^2S_{1/2}$ - состояния.

преимущественно "перекачанными" в состояние ($m_j = +1/2$) ${}^2S_{1/2}$, т.е. спины направлены преимущественно вдоль оси квантования (направление светового луча). Итак, мы имеем оптически ориентированный ансамбль путем передачи части углового момента фотонов атомам, причем возникает также макроскопический магнитный момент. Вариант типа рис. I.I является примером оптической накачки "заселением" (терминология У.Хаппера /8/) в двухступенчатом процессе поглощения и спонтанного излучения.

Оптическая ориентация может быть зарегистрирована по изменениям в поглощении того же резонансного света накачки, по изменениям во флуоресценции, поляризации, по возникающему оптическому дихроизму и двулучепреломлению, а также с помощью магнитного резонанса. Явление осуществлено на большом числе парамагнитных состояний атомов, в частности, I - 3 групп периодической системы, некоторых ионах, метастабильных уровнях инертных газов. В случаях, когда прямым облучением не достигается оптическая

ориентация, возможен механизм спинового обмена при столкновениях, а также при хемоионизации и хемодиссоциации.

Идеи и методы оптической ориентации атомов применяются и к другим системам, в частности, примесным центрам в твердых телах, носителям в полупроводниках. Перейдем к методам оптической накачки газофазных молекул.

1.1.2. Оптическое выстраивание и ориентация двухатомных молекул при селективном поглощении

Применение лазерных источников позволило осуществить эффективное возбуждение отдельного ЭВ-перехода с фиксированными электронно-колебательно-вращательными квантовыми числами $(\alpha'', \nu_a'', J_a'') \rightarrow (\alpha', \nu_b', J_b')$, где согласно традиционным обозначениям /17/ два штриха означают принадлежность к основному α'' , один штрих - к возбужденному электронному состоянию α' , см. рис. 1.2; для краткости будем говорить о переходе $a \rightarrow b$. Возбуждение сопровождается излучением резонансной серии флуоресценции с (α', ν_b', J_b') , изучение спектра которой уже в первых работах по лазерной спектроскопии двухатомных молекул в 1968 - 1969 гг /19,32/ позволило существенно уточнить молекулярные константы K_2 и N_{Q_2} ; обширная информация о дальнейших исследованиях содержится в монографии /20/. Уже в том же 1969 г. Р.Дралингер и Р.Зеир в работе /16/ обратили внимание на следующее обстоятельство. Резонансная серия содержит спонтанные переходы на десятки ЭВ-уровней нижнего состояния $(\alpha'', \nu_i'', J_i'')$, где $J_i'' = J_b'$ (Q-переход) либо $J_i'' = J_b' \pm 1$ (P, R-переходы); при этом вероятность переходов на различные ν_i'' определяют факторы Франка-Кондона (ФФК) и электронные силы перехода /17, 18,33/. Следовательно, возврат на исходный уровень $(\alpha'', \nu_a'', J_a'')$,

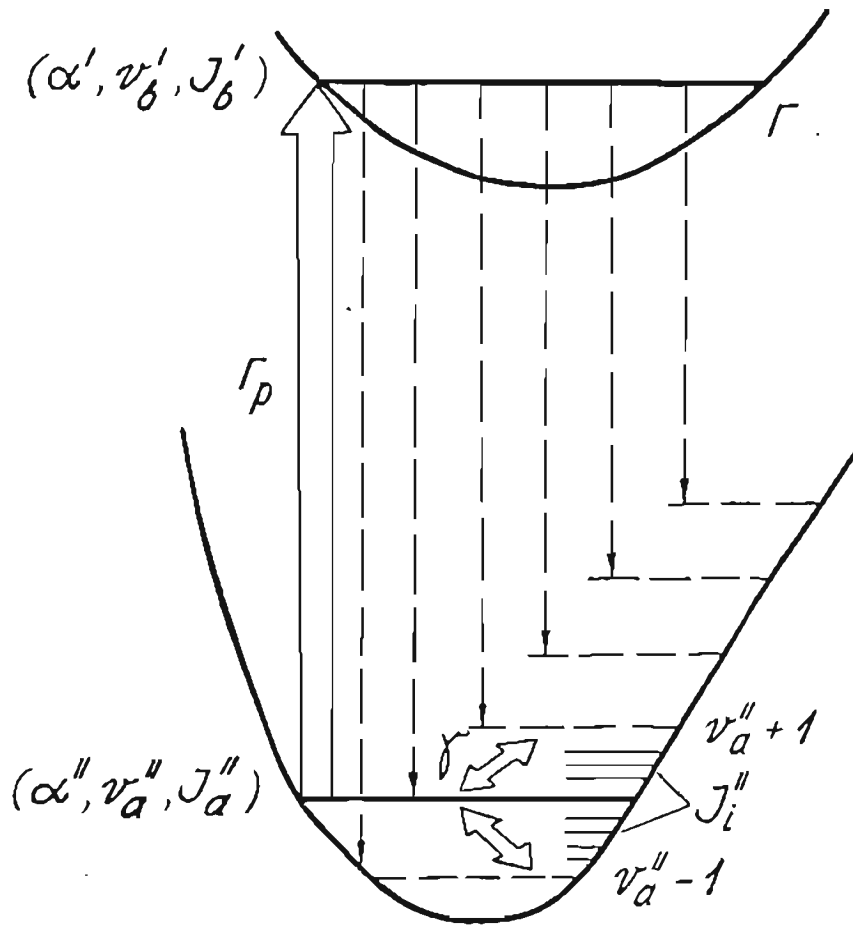


Рис. 1.2. Схема переходов при лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ)

с которого идет поглощение, достаточно маловероятен в процессе спонтанного излучения. Пусть скорость распада Γ верхнего уровня b значительно превышает скорость релаксации в нижнем состоянии γ (для гомоядерных молекул, или димеров, последняя определяется только безызлучательными процессами из-за запрета излучательных переходов внутри состояния a). Тогда если скорость поглощения $\Gamma_p \geq \gamma$, то поглощение приводит не только к заселению верхнего уровня b , но и к заметному опустошению нижнего уровня a , причем довольно распространена ситуация,

когда $\Gamma_p \ll \Gamma$, т.е. вынужденные переходы неэффективны, и фактически опустошение управляется параметром $\chi = \Gamma_p / \gamma$ т.е. конкурирует только с безызлучательной релаксацией. Процесс авторамми /16/ назван оптической накачкой и детектировался по отклонению от линейной зависимости ЛИФ от мощности излучения Ar^+ -лазера ($\lambda = 488,0$ нм), возбуждавшего Q -переход ($X^1\Sigma_g^+$, $v_a'' = 3$, $J_a'' = 43$) \rightarrow ($V^1\Pi_u$, $v_b' = 6$, $J_b' = 43$) в молекулах Na_2 . При этом одновременно отмечалось уменьшение степени поляризации ЛИФ при линейно поляризованном возбуждении, связываемое с появлением анизотропии по магнитному квантовому числу нижнего уровня M'' , возникающей из-за селективности поглощения по M'' и приводящей к выстраиванию уровня.

Следующие работы /34,35/ появились в 1973 г. в период, когда уже были проведены первые эксперименты настоящего исследования, опубликованные позднее /36/. Авторы /34/ ставили целью количественно исследовать оптическую накачку того же уровня $Na_2(X^1\Sigma_g^+, 3,43)$. Степень поляризации ЛИФ при стационарном возбуждении использовалась для определения параметра $\chi = \Gamma_p / \gamma$ в зависимости от давления примесных инертных газов, а также H_2 , N_2 , CH_4 . При этом в зависимости $\chi \sim \gamma$ от давления обнаруживался излом, послуживший поводом выделить два процесса - упругие (при малых давлениях) и неупругие соударения. Такая интерпретация не подтвердилась, как было в дальнейшем выяснено в настоящей работе, см. разд.2. Для перехода к эффективным сечениям релаксации при соударениях авторы /34/ в отдельном эксперименте определяли скорость поглощения по временной зависимости установления стационарного режима после включения луча накачки; сечения имели порядок 10^{-14} см².

В том же 1973 г. была опубликована работа Л.Уолла и др. /35/, в которой была реализована оптическая накачка (выстраива-

ние) уровня $v_a'' = 0$, $J_a'' = 13$ и 15 молекулы йода J_2 в основном состоянии при селективном поглощении P , R -типа линии $514,5$ нм Ar^+ -ОКГ. Регистрация также проводилась по уменьшению степени поляризации ЛИФ. Исследования оптической накачки J_2 были продолжены А.Мак Каффи и др. в работе /37/, где делалась попытка измерить сочленно релаксации на указанных уровнях при соударениях с газами, однако из-за неверной интерпретации "излома", аналогичного /34/, переход к сечениям проводился некорректно, см. разд.2. В работе /37/ использовалась оптическая ориентация нижнего уровня циркулярно-поляризованным лучом; такой эффект был зарегистрирован ранее в настоящем исследовании, см./38/ и ниже пункт I.4.I. Остановимся также на других работах, появившихся уже после опубликования основных результатов настоящего раздела в /36, 38 - 45/. Для изучения оптической накачки нижнего уровня можно применять пробный луч с другой длиной волны. Так, в /46/ излучение Ar^+ -лазера использовалось для оптического встряхивания в основном состоянии $Li_2(X^1\Sigma_g^+, v_a'', J_a'')$, в то время как регистрировалась стационарная интенсивность ЛИФ, возбужденная другим лучом лазера на красителе с соседних уровней $J_a'' + \Delta J$, где $\Delta J = 2, 4, 6$. Сечения процессов переноса, индуцированного столкновениями Li_2 с примесными газами, определялись из системы с весьма большим числом параметров и потому со значительными погрешностями.

Перечисленные работы выполнялись в ячейках. Следует указать эксперименты К.Бергмана с сотр./47 - 49/ и Д.Серри/50/, выполненные в пересекающихся пучках Na/Na_2 и инертного газа, в которых определялись относительные величины, пропорциональные дифференциальным сечениям рассеяния на различные углы с селекцией по начальным и конечным квантовым числам v'' , J'' индуцированных столкновениями переходов. Здесь оптическая накачка ис-

пользовалась для выделения некоторого состояния его опустошением, причем по стационарной флуоресценции регистрировалось изменение населенности на других уровнях $\nu'' \pm \Delta \nu$, $J'' \pm \Delta J$ молекулы Na_2 , рассеянных на определенный угол и возбужденных пробным лучом.

Выстраивание в пучках Na/Na_2 при возбуждении линией 472,7 нм Ar^+ -ОКГ с уровня $\nu'' = 0$, $J'' = 28$ использовалось в работах /51,52/ для исследования СТС в Na_2 методом радиочастотного магнитного резонанса.

1.1.3. Селективная фотодиссоциация

К селективному по M'' опустошению может привести также процесс фотодиссоциации, как указывалось уже Г.Демельтом в /53/ для молекулярного иона водорода H_2^+ . Эксперимент был осуществлен позднее /54/, см. также /55,56/ с детектированием эффекта ориентации основного электронного состояния с вращательными числами ≤ 2 по магнитному резонансу между зеемановскими подуровнями в сверхтонкой системе H_2^+ в магнитном поле (50 - 115) мГс; получена информация о факторах Ланде и константах СТС.

В работах Н.Н.Костина с сотр. /57,58/ наблюдалось опустошение $X^1\Sigma_g^+$ -состояний KBr_2 и CS_2 , основным механизмом которого была диссоциация их на атомы мощными импульсами рубинового и ниодимового лазеров. В экспериментах достигалось однородное выкачивание всей полосы; наблюдалось также насыщение поглощения пробного луча.

Позднее селективная фотодиссоциация изучалась Д.Лингом и К.Уилсоном /59/. Детектирование проводилось масс-спектроскопически по особенностям в угловом распределении продуктов фотораспада молекулярного пучка JBr , облучаемого импульсами линейно

поляризованного излучения неодимового лазера (вторая гармоника, $\lambda = 532,4$ нм, плотность потока до 10^{19} фотонов через см^2 в сек).

Значительный вклад в изучение эффектов анизотропии в процессах фотодиссоциации двухатомных молекул содержится в недавних работах О.Васютинского /60 - 62/. Эффект теоретически описан и экспериментально изучен по магнитному резонансу на одном из продуктов фотодиссоциации $[\text{CsJ}]$, а именно на атомах $[\text{Cs}]$, которые были оптически ориентированы в результате передачи части углового момента через неустойчивые молекулярные состояния атомам. Основными направлениями исследований было изучение структуры неустойчивых возбужденных состояний молекул, а также методика получения ориентированных атомов.

I.I.4. Другие методы

Рассмотрим вкратце способы создания анизотропии по магнитным подуровням M'' основного электронного состояния двухатомных молекул, не связанные с прямым воздействием света.

Столкновения ориентированных атомов. Методом ориентации ядерных спинов щелочных молекул является предложенный в /63,64/ столкновительный перенос ориентации от оптически ориентированных атомов к двухатомным молекулам. В щелочных атомах, ориентированных в основном состоянии методом Кастлера, из-за СТС ориентируются также спины ядер. К этому приводят два столкновительных процесса в ячейке с парами и примесным инертным газом:

а) химическая реакция обмена атом - димер $A_2 + A \rightleftharpoons A + A_2$;

б) создание и разрушение молекул в тройных столкновениях в присутствии буферного инертного газа X : $A + A + X \rightleftharpoons A_2 + X$.

Детектирование производилось по сигналу ЯМР оптически ориентированных молекул, вызывающему резонансное изменение ориентации

ядерных спинов, которое в свою очередь через реакции (а) и (б) изменяет степень ориентации щелочных атомов. Последнее обстоятельство как раз и детектируется по обычной технике регистрации изменения пропускания резонансного света накачки, см., например /5 - 9/. Метод был применен в работах Г.Вебера /63,65, 66/, а также Р.Гупты с сотр./64/ для измерения скоростей и сечений реакций (а) и (б) в Na_2 , K_2 , Rb_2 , а также для прецизионного измерения ядерных магнитных моментов и получения информации о константах экранирования и спин-вращательном взаимодействии. Во всех случаях в приведенном методе отсутствует селекция по КВ-уровням.

Выстраивание в потоке. Как показал Р.Зеир и др. /67/, при истечении молекул Na_2 через узкое сопло в сверхзвуковой струе атомов Na анизотропные молекулярно-атомные столкновения приводят к некоторому выстраиванию межъядерных осей вдоль направления потока частиц, т.е. "по течению" (эффект "флюгера"). Здесь также выделяются два механизма: а) столкновения; б) химическая реакция обмена атом - димер, в результате которой эффективнее разрушаются молекулы, межъядерные оси которых перпендикулярны потоку. В эксперименте /67/ выстраивание основного электронного состояния $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ детектировалось по измерению степени поляризации $B \rightarrow X$ - флуоресценции, возбужденной пробным лучом Ar^+ - лазера ($\lambda = 488,0$ нм). Было установлено, что отношение числа молекул Na_2 с векторами полного углового момента \vec{J} , направленными вдоль и поперек потока, составило 2:3. Подчеркнем, что в /67/ лазерный луч использовался лишь для контроля, а не создания выстраивания.

Интересно отметить, что если в процессах оптической накачки основного состояния молекул при поглощении и фотодиссоциации (см. п. I.I.2 и I.I.3) столкновения являются конкурирующим

процессом, разрушающим анизотропию, то в перечисленных здесь методах именно через столкновения анизотропия переносится от оптически ориентированных атомов к димерам либо создается в струе. Поэтому отсутствует селекция по КВ-уровням.

Анизотропия молекул в потоке наблюдалась также в работе А. Визера и др. /68/ на молекулах J_2 и Na_2 .

Механизм выстраивания молекул NO_2 в молекулярном пучке (или "самовыстраивание") был успешно привлечен М.П.Чайкой /69, 70/ для объяснения сложного поведения, в частности, изменения знака эффекта Ханле при возбуждении лазером на красителе, обнаруженного экспериментально авторами /71,72/. Вопросы выяснения тонких деталей анизотропии квантовых систем при столкновениях анализируются в последнее время теоретически, см., например, /73, 74/.

Из проведенного обзора можно сделать следующие выводы.

1. Оптическая накачка "опустошением" при селективном поглощении лазерного излучения является эффективным методом создания анизотропии на фиксированном КВ-уровне основного электронного состояния двухатомных молекул. Ко времени проведения первых экспериментов настоящей работы (1973 - 1975 гг) были известны только публикации /16,34,35/, в которых продемонстрирован эффект выстраивания и получены некоторые данные о сечениях релаксации в Na_2 . Оптическая ориентация не была зарегистрирована.

2. Лазерно-флуоресцентный метод регистрации при стационарном возбуждении дает возможность детектировать эффект по насыщению интенсивности и изменению поляризации; он обладает высокой чувствительностью для видимой области.

Следует упомянуть о возможной регистрации по поглощению пробного луча в варианте т.н. "поляризационной спектроскопии", использующей возникающие при оптической накачке дихроизм и

двулучепреломление, см. /75 - 77/; работа /75/ выполнена на молекулах Na_2 (упрощение спектров поглощения "мечением" нижнего уровня). Преимуществом лазерно-флуоресцентного метода являются менее высокие требования к частотным характеристикам лазерного излучения накачки, возможность более простого описания, а также возможность комплексного исследования характеристик как основного, так и возбужденного уровня.

1.2. Методика и техника эксперимента

Приведем описание использованной методики и техники эксперимента по созданию и детектированию оптического выстраивания и ориентации двухатомных молекул по интенсивности и поляризации флуоресценции при стационарном возбуждении. В последующих разделах будут изложены изменения и дополнения, которые вносились в установку при изучении процессов в зависимости от времени и в присутствии внешнего магнитного поля.

1.2.1. Экспериментальная установка

Изложим вначале схему установки, затем подробнее основные элементы. Поскольку реализация методов, конкретные блоки и модули видоизменялись и модернизировались, в частности, регистрирующая электроника, система накопления, лазеры, будут указаны различные применявшиеся варианты.

Принципиальная схема основного варианта экспериментальной установки приведена на рис. 1.3. В качестве источника излучения использовались газовые лазеры непрерывного действия, перечисленные в табл. 1.1. Подробнее их характеристики и особенности возбуждения молекулярных переходов обсуждаются ниже в пункте 1.2.3.

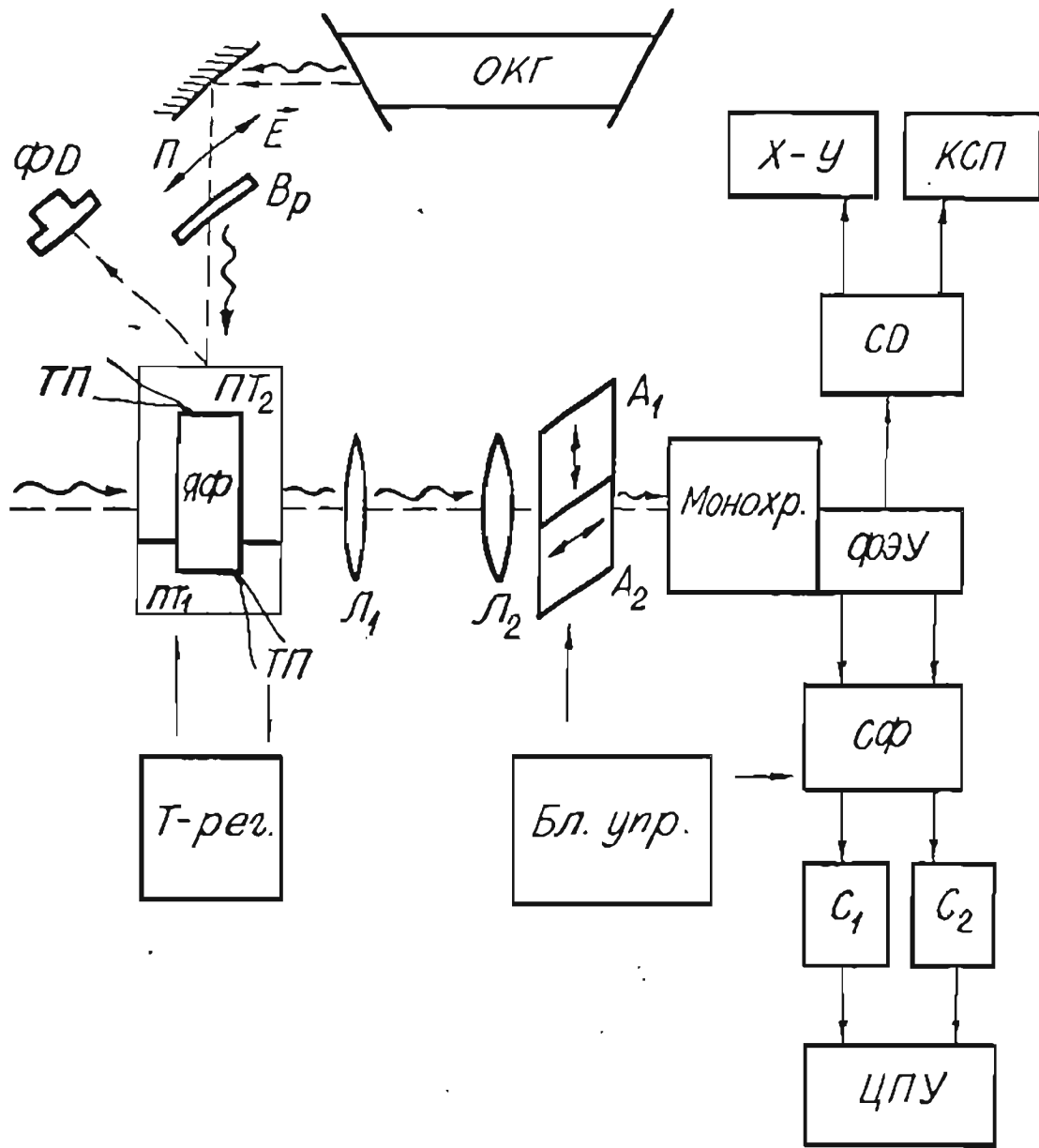


Рис. 1.3. Блок-схема основного варианта экспериментальной установки

Прежде чем попасть в ячейку флуоресценции ЯФ лазерный луч проходил через блок управления поляризацией, включающий призмный поляризатор П и вращатель плоскости поляризации Вр. Поворот вектора \vec{E} осуществлялся вращателем поляризации в виде двойного ромба Френеля производства "Спектра Физикс" (США), модель 320-21, либо изготовленной из слюды полуволновой пластинкой. Циркулярная поляризация луча, направленного в этом случае вдоль наблюдения, достигалась с помощью фазовой пластинки в четверть волны $\lambda/4$, изготовленной из слюды; их эллиптичность контролировалась и не превышала 2%. Измерение мощности ОКГ проводилось измерителем производства "Спектра Физикс", модель SP - 404, а контроль мощности - фотодиодом ФД - 24К.

При использовании ОКГ производства "Спектра Физикс", модель SP - 171 - 08 была возможность регистрировать контур возбуждающего излучения с помощью анализатора на пьезосканируемом эталоне Фабри-Перо с областью свободной дисперсии 8 ГГц (модель SP - 470) с выходом на осциллограф. При этом была возможность работать либо в режиме генерации многих продольных мод (много-частотный режим), либо только одной аксиальной моды со сканированием в пределах контура генерации.

Ячейки флуоресценции для экспериментов в парах щелочных металлов изготавливались из специальных стекол С-51-1, С-55, С-58, устойчивых к действию паров вплоть до температур около 700 К. Некоторые формы ячеек, использованных в различных экспериментах, приведены на рис. 1.4. Возбуждающий луч заводился через оптические окошки, вырезанные из того же спецстекла и отшлифованные, а ЛИФ наблюдалась через боковые стенки цилиндрических трубок диаметром 10 - 20 мм. При работе с парами теллура использовался оптический кварц, чаще всего в виде прямоугольных кварцевых кювет, рис. 1.4 в, г. Ячейки с помощью сухого шлифа соеди-

Таблица I.I

Применявшиеся газовые лазеры и их характеристики (указаны только те линии генерации, которые использовались для возбуждения молекул)

Активная среда	Тип ОКГ	Длины волн, нм	Макс. исп. мощность, Вт	Тип поляризации	
<i>Ar</i>	ЛГ-106 М	488,0	0,4	лин.	
		514,5	0,4	лин.	
	ЛГ-89	488,0	0,8	лин.	
		496,5	0,2	лин.	
		514,5	0,8	лин.	
	Спектра-Физикс SP-	488,0	3,0	лин.	
		496,5	1,0	лин.	
		514,5	3,0	лин.	
	I7I-08	ЛГН-402	457,9	0,02	непол.
			476,5	0,5	непол.
			488,0	1,5	непол.
			496,5	0,05	непол.
514,5			1,5	непол.	
<i>He-Ne</i>	ЛГ-36А	632,8	0,04	лин.	
	ЛГ-38	632,8	0,06	лин.	
<i>He-Cd</i>	ЛГ-62	441,6	0,06	непол.	

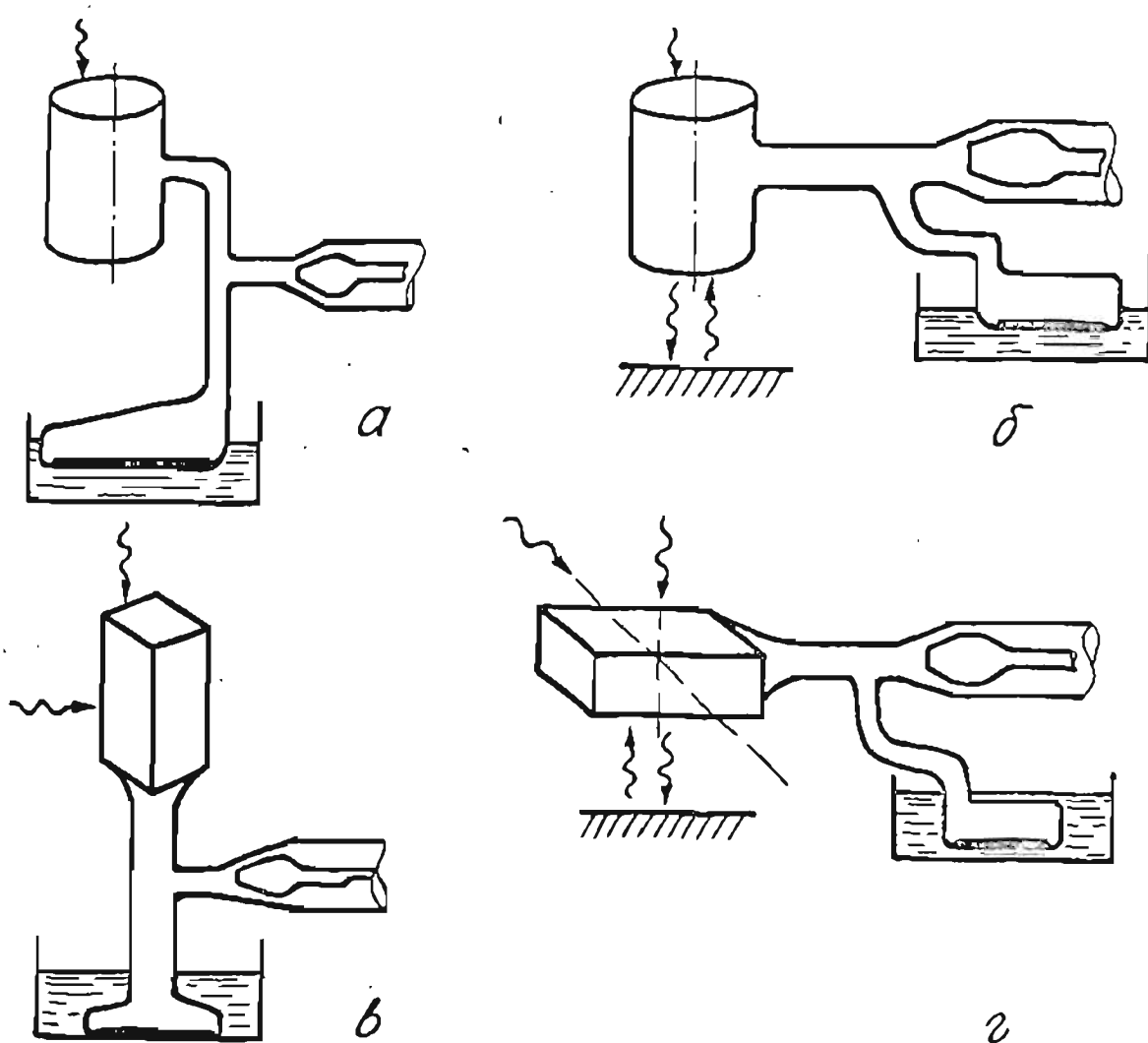


Рис. I.4. Некоторые типы применявшихся в экспериментах ячеек флуоресценции; а, б - из стекла, устойчивого к щелочным парам Na и K , в, г - из оптического кварца.

нялись с вакуумным постом, включающим систему напуска инертных газов; некоторые ранние эксперименты проводились в отпаянных ячейках. Наиболее удачными оказались горизонтальные ячейки, см. рис. I.4 б, г, позволяющие реализовать различную геометрию эксперимента, более просто обеспечить равномерный температурный режим, включающий зону шлифа, а также увеличить эффективность накачки с помощью возвращающего луч зеркала. Форма резервуара с металлом обеспечивает увеличенную поверхность испарения; рав-

номерность его нагрева и достоверность показаний термопар ТП обеспечивается помещением в жидкий металл (сплав Вуда с низкой температурой плавления). Применялись хромель-копелевые термопары; термо-ЭДС измерялась цифровым вольтметром В7-23 либо мостом ПП-69. Температура контролировалась также у верхнего окошка и сухого шлифа.

Заполнение ячеек металлом производилось путем многократной дистилляции и перегонки под вакуумом не хуже 10^{-6} Тор. Предварительно ячейки подвергались тренировочному прогреву до температур порядка 740 К для стекла и 1000 К для кварца. В процессе эксплуатации наблюдалось улучшение вакуума после "ополаскивания" ячейки инертным газом. Вакуум контролировался приборами ВИТ-2, ВИТ-3. Использовались щелочные металлы производства Лезовозерского ГОК (ТУ-48-05-29-70); химический состав для натрия: $[Na]$ - 99,993%, $[K]$ - 0,007%, для калия: $[K]$ - 99,995%, $[Na]$ - 0,005%. Ампулы с щелочным металлом охлаждались жидким азотом, разбивались и помещались в систему для перегонки. Изотоп теллура - I30 использовался производства В/О "Изотоп".

Ячейка нагревалась с помощью печи-термостата из двух независимо питаемых секций ПТ₁ и ПТ₂, что обеспечивало возможность поддерживать температуру оптической части ЯФ на несколько градусов выше для предотвращения оседания металла. Нагревательным элементом был нихромовый провод, намотанный бифиллярно с целью компенсации паразитного магнитного поля токов нагрева. Для большей однородности температур при работе со щелочными металлами намотка производилась на цилиндр из алюминиевого сплава. В ранних экспериментах печи имели массивную термоизолирующую часть с целью пассивной стабилизации температуры. Однако большинство измерений проводилось в малоинерционных печах, режим которых обеспечивался автоматическими электронными терморегуля-

торами, изготовленными в Проблемной лаборатории спектроскопии (ПИС) Латв. ГУ, см./78/, при стабильности температур около $\pm 0,5$ К.

Свет флуоресценции направлялся на входную щель монохроматора с помощью линз L_1 , L_2 , см. рис. 1.3. Для наблюдения под прямым углом к возбуждающему лучу, когда зона возбуждаемой им ЛИФ "вытянута" параллельно входной щели, оказалось удобным использовать цилиндрическую линзу L_2 . При наблюдении вдоль луча возбуждающий луч за ячейкой перекрывался экраном небольшого диаметра, и, кроме того, рассеянный свет лазера поглощался установленным перед монохроматором фильтром.

В качестве спектрального прибора в большинстве экспериментов использовался двойной монохроматор ДФС-12 на дифракционных решетках (1200 штр./мм, 1 порядок либо 600 штр./мм, 2 порядок) с обратной дисперсией 0,5 нм/мм. В некоторых случаях применялся монохроматор МДР-3 или СД-1 (производства НИФИ Лен. ГУ). В экспериментах, где регистрировалось распределение интенсивностей линий в резонансных сериях ЛИФ, использовались два монохроматора, один из которых (МДР-3) применялся для контроля за стабильностью интенсивности одной выделенной линии, а другой (ДФС-12) для сканирования спектра.

Фотоприемниками служили ФЭУ-79, охлаждаемые проточной водой, а при необходимости - микрохолодильником на эффекте Пельтье до 250 К.

В зависимости от решаемой задачи использовалась как регистрация с помощью синхронного детектора СД (изготовленного в НИИ Физики твердого тела Латв. ГУ), так и методом счета фотонов (СФ). Для не слишком слабых световых потоков использовались СД с выходом на самопишущий потенциометр КСП-4 либо двухкоординатный самописец $X-Y$ (см. рис. 1.3) типа ПДС для развертки сигнала ЛИФ в зависимости от мощности возбуждения (канал с ФД-24 К);

использовался также режим накопления через АЦП.

Блок счета фотонов СФ разработан и изготовлен в ГИС Латв.ГУ /79/ на базе ВЧ-компараторов, что позволило уменьшить его габариты и смонтировать в одном корпусе с ФЭУ. Счетчик фотонов обладает достаточно высоким разрешением (линейность 0,3% при скорости счета $\sim 3 \cdot 10^4$ имп./с). ФЭУ-79 для метода счета фотонов отбирались по счетной характеристике, амплитудному распределению световых и темновых импульсов, чувствительности. Для устранения влияния магнитного поля ФЭУ помещались в массивный замкнутый экран из мягкой стали толщиной не менее 10 мм.

1.2.2. Методика измерения поляризации флуоресценции

Значительная часть экспериментальных результатов была получена из измерения нормированной величины - степени поляризации либо циркулярности ЛИФ, причем в условиях регистрации малых (менее 10^{-3}) изменений величины степени при слабых или даже очень слабых световых потоках, что является непростой задачей. Сложность заключается также в том, что в отличие от оптической накачки атомов резонансными линиями, где широко распространены высокостабильные малозумящие источники (например, высокочастотные безэлектродные лампы), газовым ОКГ тлеющего ($He-Ne$, $He-Cd$) или дугового (Ar^+) -разряда как правило свойственны разного рода шумы и нестабильности.

В данной работе реализованы два варианта поляризационных измерений: а) с попеременным автоматическим переключением ортогональных положений анализатора A_1 , A_2 , см. рис. 1.3; б) с одновременным измерением по двум каналам для A_1 и A_2 с использованием двух ФЭУ. Оба варианта как правило использовались с системой счета фотонов.

Рассмотрим первый способ. Перед входной щелью монохроматора М установлен блок, в котором с помощью электромагнита в оптический тракт может быть введен анализатор A_1 либо A_2 . Их переключение производится блоком управления. Одновременно одноэлектронные импульсы с ФЭУ направлялись на суммирующий вход одного из счетчиков C_1 либо C_2 , в качестве которых использовались частотомеры ЧЗ-33 или ЧЗ-35А, позднее ЧЗ-38 или ЧЗ-54. Переключение производилось через 1 с, т.е. достаточно часто, чтобы уменьшить погрешность из-за медленного дрейфа характеристик ОКГ (минуты, десятки минут) либо дрейфа концентрации паров. Так как на переключение отводилось "мертвое" время 1 с, более частое переключение было нецелесообразно. Количество циклов можно было установить 10 или 100, после чего блок останавливал измерения.

Второй способ заключается в разделении входной щели по вертикали на две равные зоны, перекрытые взаимно ортогональными поляроидами. Излучение от соответствующих участков входной щели с помощью специально изготовленных гибких волоконно-оптических жгутов (световодов) направлялось на два ФЭУ-79, сигналы с которых одновременно регистрировались двумя счетчиками фотонов, собранными в одном корпусе с ФЭУ, со специально подобранными близкими по характеристикам компараторами. Импульсы подавались одновременно на два частотомера (ЧЗ-38 либо ЧЗ-54), работавшие в режиме измерения частоты с временем накопления 10 с. При этом исключается влияние дрейфа интенсивности и нет "мертвого" времени, что увеличивает точность измерений. Сигналы с частотомеров могли подаваться на цифропечатающее устройство (ЦПУ); в некоторых случаях использовалось сопряжение с вычислительным комплексом на базе микро-ЭВМ ДЗ-28, см. /81,82/. Однако по сравнению с первым вариантом здесь повышаются требо-

вания к юстировке спектрального прибора, т.к. должны равномерно "работать" и соответствовать друг другу значительные по высоте части входной и выходной щелей. Важно также, чтобы характеристики обоих каналов по отношению друг другу оставались стабильными во времени.

Как известно /1/, поляризационные измерения требуют учета "инструментальной" поляризации, связанной с тем, что регистрирующая система, главным образом спектральный прибор, неодинаково реагирует на свет различной поляризации. В первом варианте за поляризатором A_1 или A_2 перед щелью помещалась $\lambda/4$ -пластинка. Однако большая пропускающая способность может быть достигнута для прибора ДФС-12 установкой $\lambda/2$ -пластинки за одним из поляризаторов, поворачивающей на $\pi/2$ вектор \vec{E}_{fl} света флуоресценции. При этом можно было выбрать направление, которое лучше проходит через прибор, что "просветляло" канал примерно в 1,5 раза.

Для градуировки каналов нами использовался тот же свет ЛИФ, но при повороте вектора \vec{E} возбуждающего света, рис. 1.3, вдоль наблюдения, когда степень линейной поляризации ЛИФ P должна быть равна нулю. Для идеальной системы должно быть при этом равенство скоростей счета $N_1 = N_2$; измерением отношения $N_1/N_2 = C$ каналы калибровались, и степень поляризации P определялась как

$$P = \frac{(N_1 - N_{1\phi}) - C(N_2 - N_{2\phi})}{(N_1 - N_{1\phi}) + C(N_2 - N_{2\phi})}, \quad (I.I)$$

где $N_{1\phi}$, $N_{2\phi}$ - скорость счета при перекрытом лазере (фон); в ряде случаев фон регистрировался при отстройке монохроматора от регистрируемой линии, чем учитывался рассеянный внутри прибора свет.

Отметим еще одну сложность при измерениях абсолютных зна-

чений степени поляризации. Измеренная величина практически всегда оказывается несколько меньшей, чем предсказывается теорией, причем отличие нельзя было объяснить погрешностью в калибровке или юстировке, качеством поляризаторов либо эффектом апертуры осветительной системы. Специальные контрольные измерения показали, что одной из причин является возбуждение ЛИФ присутствующим внутри ячейки флуоресценции рассеянным лазерным излучением. Деполяризация сводится к минимуму при увеличении диаметра ячейки, а также зачернением боковых поверхностей ячейки и внутренних поверхностей печи-термостата. Для учета остаточной паразитной деполяризации в специальных измерениях определялся нормировочный коэффициент, на который умножались измеренные в эксперименте значения степени поляризации.

1.2.3. Условия возбуждения молекулярных переходов

В отличие от атомов, где для оптического возбуждения применяются перестраиваемые лазеры, большинство экспериментов с двухатомными молекулами проводятся при возбуждении лазерами с фиксированной частотой /20/. Это связано с тем, что многие молекулы, в частности, элементов IA и 4A группы, имеют полосы поглощения в видимой или близкой к видимой области, причем в виде большого числа близко расположенных или даже перекрывающихся в пределах доплеровского контура ЭКВ-переходов $(\alpha, \nu, J) \rightarrow (\alpha', \nu', J')$. Поэтому почти всегда имеет место случайное перекрывание фиксированного контура генерации лазера с контуром поглощения одного или нескольких переходов, см. рис. 1.5, а также Прил.2.

При очевидном недостатке, связанном с невозможностью ска-

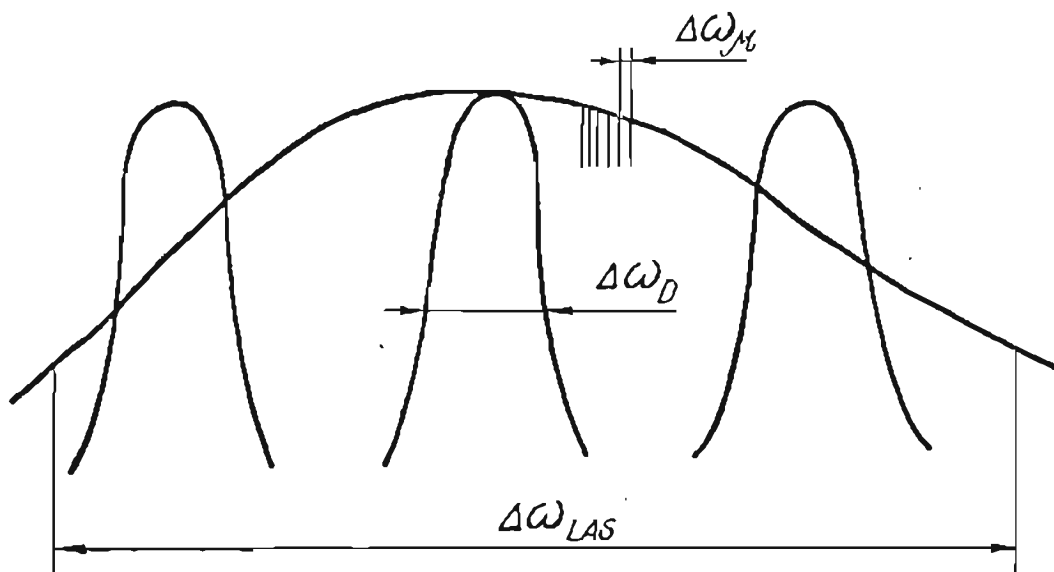


Рис. 1.5. Условия перекрытия контуров генерации лазера шириной $\Delta\omega_{LAS}$ и поглощения $\Delta\omega_D$.

нирования по всей совокупности КВ-чисел, использование газовых ОКГ со стандартными, точно известными частотами генерации позволяет значительно упростить решение такой непростой спектроскопической задачи, как надежная идентификация КВ-чисел переходов, т.к. имеется возможность опираться на данные, приведенные в литературе. В случаях, когда необходимые данные отсутствовали либо были недостаточно достоверными, в настоящей работе проводились специальные исследования по расшифровке спектра ЛИФ, как например для $^{130}\text{Te}_2$, см. разд. 2, а также для $^{39}\text{K}_2$, см. разд. 5.

Использованные лазеры, табл. I. I, работали в основном в режиме генерации многих аксиальных мод (многочастотный режим) ω_μ , расстояние между которыми $\Delta\omega_\mu = \omega_{\mu+1} - \omega_\mu = \frac{\pi c}{L}$, L - длина резонатора. Достаточно большая по сравнению с контуром поглощения ширина контура генерации $\Delta\omega_{LAS}$, см. рис. 1.5, равная (10 - 30) ГГц для Ar^+ -ОКГ (сильно зависит от тока раз-

ряда) и около (3 - 5) ГГц для He-Ne ОКГ, с одной стороны усложняет спектр ЛИФ из-за одновременного возбуждения в ряде случаев нескольких переходов, но зато в других отношениях удобной. Например, для исследования пересечения уровней в нулевом магнитном поле (эффект Ханле) значительная величина $\Delta\omega_{LAS}$ предотвращает влияние зеемановского сканирования при "раздвижении" M'' или M' . В необходимых случаях, как уже упоминалось в п. I.I.I, использовался также одночастотный режим генерации одной аксиальной моды, причем со сканированием в пределах контура усиления (прибор SP -I7I-08).

Рассмотрим подробнее условия возбуждения многочастотным лазером. В этом случае в контуре поглощения проявляются провалы Беннета /83/, позиции которых определяются условием $\omega - \omega_{\mu} + \vec{k} \vec{v} = 0$, где ω - частота перехода, ω_{μ} - частота лазерной моды, \vec{k} - волновой вектор, \vec{v} - скорость поглощающей частицы. Ширина провала определяется /13, 14/ как $\Gamma_{Ben} = \Gamma \sqrt{1 + G}$, где Γ - однородная полуширина, G - параметр насыщения. Если расстояние между модами $\Delta\omega_{\mu}$ меньше ширины провала, и при этом в доплеровский контур попадает большое количество частот аксиальных мод, т.е. $\Delta\omega_D \gg \Delta\omega_{\mu}$, то выполняется так называемое приближение широкой линии (ПШЛ) /84, 85/. При этом должно выполняться $\Delta\omega_{LAS} \gg \Delta\omega_D, \Gamma$, тогда интенсивность моды I_{μ} будет мало меняться на масштабе $\Delta\omega_D$. Условие ПШЛ близко к возбуждению светом широкого спектрального состава, и в этом случае внутренние переменные отделяются от внешней переменной - скорости поступательного движения частицы.

Оценим порядок величины Γ_{Ben} в условиях проводимых экспериментов. Следуя /13, 14/, параметр $G \approx (\vec{p} \vec{E})^2 / \gamma \Gamma \hbar^2$, где \vec{p} - дипольный момент перехода, γ , Γ - скорости релак-

сацией комбинирующих уровней. Для одинаковых статвесов уровней можно перейти к $\mathcal{G} = 3\Gamma_p / \pi \gamma = 3\chi / \pi$, где Γ_p - скорость поглощения, а χ - принятый в данной работе безразмерный параметр оптической накачки. При небольших значениях $\chi \sim (1 - 2)$, например, для $(\chi \rightarrow \mathcal{B})$ -переходов в K_2 при характерных температурах эксперимента порядка 470 К, в доплеровский контур попадает около II мод, а $\Gamma_{\text{век}} \approx (1,2 - 1,4) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, если принять для $K_2(B' \Pi_u)$ время жизни $\tau_{sp} = 11,6 \text{ нс}$, см. ниже. В то же время при длине резонатора $L = 2 \text{ м}$ имеем $\Delta\omega_{\mu} = 4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, откуда следует, что в этой ситуации ПШЛ выполняется плохо. Ситуация несколько лучше для возбуждения $Na_2(B' \Pi_u)$, где $\tau_{sp} \approx 7 \text{ нс}$, а также при больших параметрах накачки $\chi \approx (5 - 8)$, но условия еще хуже для Te_2 . Однако условия возбуждения все же могут быть близки к ПШЛ, если учесть частотную нестабильность мод, а также хаотическую смену фаз в условиях "свободно бегущих" мод, как отмечают, в частности, авторы /84, 86/. Двойное прохождение луча через пары в противоположных направлениях, рис. I.4 б, также может уменьшать эффективное межмодовое расстояние.

1.3. Теоретическое описание

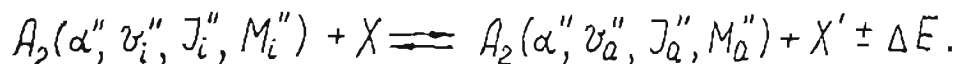
Приводится описание процесса оптической накачки двухатомных молекул с использованием классического подхода (в терминах плотности вероятности, или \mathcal{U}, \mathcal{V} - представление) и квантовомеханического подхода (как в $\mathcal{J}\mathcal{M}$ -представлении, так и в представлении поляризационных моментов, т.е. в \mathcal{H}, \mathcal{Q} - представлении). Кинетические уравнения записываются в принятой модели цикла накачки с учетом упрощений, обоснованных предварительным обсуждением реальных значений параметров и роли

различных механизмов релаксации в условиях проводившихся экспериментов. Результаты решения в этом подразделе приводятся лишь для случая стационарного возбуждения в отсутствие внешнего магнитного поля, когда не создается когерентность между зеемановскими подуровнями.

1.3.1. Механизмы релаксации

Как следует из схемы оптической накачки, приведенной на рис. 1.2, при поглощении $a \rightarrow b$ и регистрации ЛИФ на некоторой линии резонансной серии $b \rightarrow c$, флуоресценция в общем случае содержит информацию о скоростях как фотопроцессов, так и процессов релаксации с участием уровней a и b . Основное внимание уделим рассмотрению релаксационных процессов в основном электронном состоянии как основного конкурирующего механизма при оптическом выстраивании и ориентации нижнего уровня в результате селективного поглощения.

Пусть нижний уровень a , характеризуемый набором квантовых чисел α'' , ν_a'' , J_a'' , M_a'' , опустошается оптическим переходом. Столкновения с другими частицами X (атомами или молекулами) стремятся восстановить его заселенность до термически равновесной путем перемешивания в безызлучательных переходах в пределах электронного состояния a'' с другими уровнями, характеризующимися i -м набором параметров в реакции (в условиях ПШЛ)



После прекращения света накачки баланс заселенности n_a

$$\dot{n}_a = \Gamma_{ba} n_b + \sum_i \gamma_{ia} (n_i - n_a), \quad (I.2)$$

где γ_{ia} - скорость индуцированных столкновениями переходов меж-

ду состояниями $i \leftrightarrow a$, Γ_{ba} - скорость обратных спонтанных переходов.

Оптический переход заселяет ЭВ-уровень возбужденного состояния $(\alpha', \nu_{\beta}', J_{\beta}', M_{\beta}')$. Основным процессом дезактивации энергии являются радиационные переходы. Столкновительные процессы могут индуцировать переходы на другие уровни того же электронного состояния α' либо другого электронного терма молекулы β' , а также на возбужденные состояния атомов с последующим излучением атомных линий. Баланс заселенности уровня после прекращения накачки:

$$\dot{n}_{\beta} = - \sum_i \Gamma_{\beta i} n_{\beta} - \sum_j R_{\beta j} n_{\beta} = - \Gamma n_{\beta},$$

$$\Gamma = \Gamma_{sp} + Q_{tot} \bar{v}_2 (A_2^* + X) N_X, \quad (I.3)$$

$$Q_{tot} = Q_{\Delta J} + Q_{\Delta \nu} + Q_{el}^a + Q_{el}^m,$$

где $\Gamma_{\beta i}$ и $R_{\beta i}$ - скорости радиационных и столкновительных переходов, Γ -- суммарная скорость релаксации состояния β , $\bar{v}_2 (A_2^* + X)$ - средняя скорость относительного движения, N_X - концентрация частиц X , Q_{tot} - усредненное по скоростям полное эффективное сечение столкновительной релаксации. Вклад в Q_{tot} вносят парциальные сечения $Q_{\Delta J}$ и $Q_{\Delta \nu}$ индуцируемых столкновениями вращательных и колебательных переходов в пределах электронного состояния α' . Понятно, что эти же процессы происходят и в основном состоянии. В возбужденном состоянии, кроме того, могут быть переходы на другие электронные состояния той же молекулы A_2 либо атома X , сечения которых в (I.3) обозначены как Q_{el}^m и Q_{el}^a .

Рассмотрим колебательный и вращательный перенос энергии. Эксперименты проводились в термически равновесных парах уже в начале 70-х годов методом регистрации "сателлитных" линий в

спектре ЛИФ с уровнем j , заселенных столкновительными КВ-переходами в возбужденном состоянии. Так, в работах К.Бергмана /87, 88/ было показано, что вращательный перенос при соударениях $Na_2(B' \Pi_u)$ с атомами инертных и других примесных газов, а также с "собственными" атомами Na в парах натрия весьма эффективен: суммарное сечение вращательных переходов $Q_{\Delta J} \sim 10^{-14} \text{ см}^2$ и примерно на порядок превышает сечение колебательных переходов; исследовались J'_j в пределах от 12 до 99. Сечения мало зависят от J'_j . Подробные измерения были выполнены в $Na_2(A' \Sigma_u^+)$ /89/, а также для других димеров, в частности J_2 /90,91/, Li_2 /92/, S_2 /93/, Br_2 /94/. Установлено, что вращательная релаксация происходит на большое число уровней J'_j , в том числе со значительным изменением $\Delta J = J'_j - J_j$. В Li_2 и Na_2 в $^1\Pi$ -состояниях наблюдалась асимметрия переходов по $\pm \Delta J$, получившая теоретическую интерпретацию в /95/. Модели, описывающие вращательную ($T-R$ -обмен) и колебательную ($T-V$ -обмен) релаксацию в газофазных молекулах, приведены в монографиях /96,97/.

Получение абсолютных значений сечений КВ-переходов с фиксированными начальными и конечными состояниями в основном электронном состоянии димеров представляет собой, как уже говорилось, значительно более сложную задачу; можно привести только уже упоминавшуюся в п. I.1.2 работу /46/ для Li_2 в $X' \Sigma_g^+$ -состоянии. Там же указаны работы, выполненные в скрещенных пучках Na/Na_2 и инертного газа К.Бергманом и др. /47 - 49/, а также Д.Серри с сотр. /50/ по измерению относительных дифференциальных сечений, откуда следует, что в переходы вовлечено большое число вращательных уровней: в /49/ сообщается о ΔJ до 20, а в /50/ до 80.

Рассмотрим деориентирующие соударения, являющиеся механизмом релаксации анизотропии по M , причем за счет изменений

M в пределах ЭКВ-уровня, т.е. без изменений α , ν , J ("чисто деполяризующие" соударения). Механизм на первый взгляд кажется эффективным хотя бы потому, что уровни M вырождены. Однако для двухатомных молекул с большими $J \gg I$ уже из ранних работ известно, см. монографию /1/, что флуоресценцию гораздо легче потушить примесным газом, чем деполяризовать, к чему должны были бы привести чисто деориентирующие соударения. Отсутствие столкновительной деполяризации для больших J отмечается также в исследованиях, выполненных лазерно-флуоресцентными методами, например, в /87,88/ и /34/ для $Na_2(B^1\Pi_u)$. Это можно наглядно объяснить следующим образом /34/. Для больших угловых моментов деполяризация требует значительного изменения M , что в классической модели должно означать поворот вектора \vec{J} на заметный угол (столкновительная рандомизация), но при этом с большой вероятностью следует ожидать изменение самой величины \vec{J} , т.е. фактически это приведет к включению обсужденного выше механизма перехода на другой вращательный уровень. В терминах поляризационных моментов (ПМ), см. /4,98/, это означает совпадение скоростей и сечений релаксации ПМ различного ранга, например, заселенности и выстраивания, что подтверждено экспериментами, проведенными в настоящей работе для K_2^* , NaK^* , Te_2^* , см. ниже п. I.5. По аналогии можно предположить, что роль чисто деориентирующих столкновений мала по сравнению с релаксацией при КВ-перемешивании и для основного электронного состояния.

Рассмотрим упругие соударения, которые могут являться каналом релаксации в основном состоянии путем приводящих к заполнению провалов Беннета изменений скорости молекул в случае невыполнения ПШЛ. Однако при оценке парциального вклада упругих (т.е. изменяющих только скорость частиц) соударений следует учесть, что невыполнение ПШЛ само по себе не является доста-

точным условием эффективности механизма по сравнению с вращательным переносом. Действительно, для эффективного заполнения провалов необходимы изменения проекции скорости на направление луча \vec{k} , при которых сам вектор \vec{v} испытывает заметный поворот, причем в результате чисто упругих процессов, т.е. без изменения внутренних переменных. На малую по сравнению с неупругим процессом вероятность такого рассеяния (на угол $> 5^\circ$ в лабораторных координатах) указывается в работе /49/ на скрещенных пучках Na/Na_2 и He . К выводам о малом вкладе чисто упругих процессов приходят в результате контрольных экспериментов с отстройкой частот опустошающего и пробного лазера авторы /99/ при оптической накачке уровней $Na_2(\chi^1\Sigma_g^+, v'', J'')$. Наглядно это можно представить аналогично сказанному выше о деориентации, т.к. заметные изменения \vec{v} при $J'' \gg I, E_{\Delta J''} \ll kT$ имеют тенденцию изменить вращательное число J'' , т.е. включить неупругий канал вращательных переходов.

Рассмотрим термическое движение через лазерный луч, которое является механизмом релаксации оптического выстраивания либо ориентации основного состояния путем ухода таких молекул из зоны действия луча и замены их изотропными по M'' молекулами из остального объема ячейки. Механизм становится доминирующим для димеров при уменьшении концентрации частиц, когда ролью столкновений можно пренебречь; его скорость по порядку величины определяется отношением средней проекции скорости молекул на плоскость, перпендикулярную лучу накачки, к диаметру луча, т.е. обратным временем "пролета" через луч ("пролетный" механизм релаксации, см. /13,100/). Как будет показано в разд. 2, учет такой релаксации является непростой задачей для реального профиля лазерного луча.

Приведенное обсуждение позволяет сделать следующие выводы.

Для электронновозбужденного состояния рассмотренные столкновительные релаксационные механизмы дезактивации энергии для типичных условий эксперимента аддитивны и могут быть включены в суммарную константу распада Γ и сечение Q_{tot} , см. (1.3), при условии отсутствия деориентирующих столкновений; последние удобно включить в модель, если использовать аппарат поляризационных моментов. Эксперименты в настоящей работе проводились в термически равновесных парах в диапазоне температур (450 - 650)К, и термическая энергия $kT \approx (0,04 - 0,06)$ эВ не менее чем на два порядка превышает вращательное расщепление, и в несколько раз - колебательное расщепление в исследованных молекулах, см. Пр. 1, причем для достаточно больших J (несколько десятков и более, см. Пр. 2). В этих условиях для ЭКВ-уровня основного электронного состояния (α, ν, J) основным столкновительным механизмом разрушения оптического выстраивания или ориентации являются индуцированные соударениями КВ-переходы, в которых анизотропные молекулы (по M'') с большого количества других уровней ν_i, J_i переходят на опустошаемый уровень ν_a, J_a . Так как число уровней i велико, можно принять, что заселенность n_i каждого из них очень мало меняется, оставаясь термически равновесной, т.е. $n_i \approx n_i^0$ в (1.2). Если $|E_i - E_a| \ll kT$, то можно считать все n_i^0 одинаковыми, $n_i^0 \approx n^0$. Сказанное позволяет ввести суммарную скорость релаксации в основном электронном состоянии γ' , записав вместо суммы в (1.2) член $\gamma(n_0 - n_a)$. На наш взгляд удачным термином для такого рода модели является "термализация" /96/, имея в виду "термостат" в виде густой сетки уровней с равновесной заселенностью.

Изложенная модель взята за основу теоретического описания процесса оптической накачки при селективном поглощении. В терминах ПМ это означает, что в процессе релаксации уровни "термо-

стата" u_i " , J_i " поставляют только ПМ нулевого ранга, т.е. заселенность. В отличие от многих циклов для атомов система характеризуется сильной "утечкой" (по терминологии /101/), т.к. спонтанные переходы лишь в очень небольшой степени заселяют исходный уровень α , и оптический цикл в этом смысле является незамкнутым.

1.3.2. Классическое описание

Для уровней с большим значением углового момента (исследовались уровни с вращательным квантовым числом от 18 до 253) достаточно хорошие результаты дает классическое приближение, имеющее преимущество в наглядности. Выражения для степени поляризации и циркулярности флуоресценции двухатомных молекул, полученные в классическом описании для линейного отклика в пределе слабого возбуждения, приведены в /1/. Классический расчет для интенсивности и степени линейной поляризации с учетом оптического выстраивания нижнего состояния, но без учета вынужденного излучения приведен в /16/ для Q -переходов и в /35/ для P , R -переходов. Применение классического подхода для оптической накачки светом произвольной поляризации изложено в работах /102,103/, а также в /104/ с применением разложения по мультиполям.

В наших работах /105,106/ приведено рассмотрение, позволяющее учесть пространственное распределение плотности мощности излучения накачки. В физической кинетике /107/ состояние газа описывается функцией распределения молекул газа $f(q, p, t)$ в фазовом пространстве обобщенных координат q и импульсов p , а в нестационарном случае также времени t . Нас будет интересовать распределение молекул как по координатам поступательного

движения $\vec{z}(x, y, z)$, так и по ориентациям углового момента $\vec{J}(\nu, \varphi)$, определяемым сферическими углами ν, φ . Считая, что по остальным координатам, обозначенным через T , проведено интегрирование, перейдем к функции $\int f(T, \vec{z}, \nu, \varphi, t) dT = \sigma_a(\vec{z}, \nu, \varphi, t)$. Физический смысл $\sigma_a(T, \vec{z}, \nu, \varphi) d\Omega$, где $d\Omega = \sin \nu d\nu d\varphi$, есть концентрация молекул в основном состоянии a , имеющих направление $\vec{J}(\nu, \varphi)$ внутри $d\Omega$. Пусть группа молекул с заданной ориентацией $\vec{J}(\nu, \varphi)$ движется со скоростью \vec{v}_y вдоль OY , встречая лазерный луч с плотностью мощности $\rho(y, z)$, направленный вдоль OX , см. рис. I.6. Кинетическое уравнение для σ_a

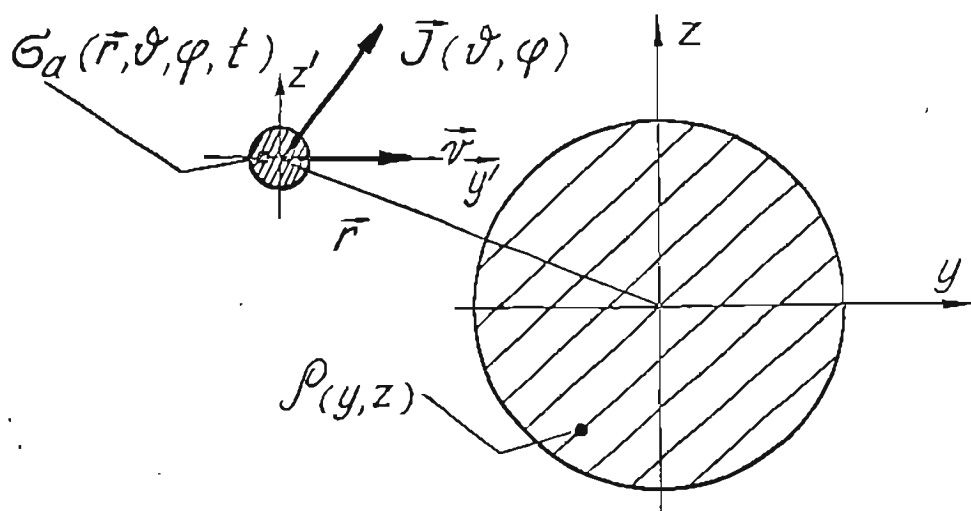


Рис. I.6. Движение группы молекул через лазерный луч

запишем следующим образом

$$\dot{\sigma}_a(y, z, \nu, \varphi, t) = -V\rho(y, z)C^{abs}(\nu, \varphi)\sigma_a(y, z, \nu, \varphi, t) + \lambda_a - \gamma_{col}\sigma_a(y, z, \nu, \varphi, t) \quad (I.4)$$

Здесь первый член справа описывает поглощение, C^{abs} — коэффициент угловой зависимости поглощения, см. табл. I.2, определяемый из $(\vec{p}\vec{E})^2$; член λ_a есть число актов в сек, восстанавливающих равновесное состояние, $\gamma_{col}\sigma_a$ — опустошающих состояние a в столкновительных процессах. Здесь в согласии с обсужденной выше моделью введена одна суммарная константа столкновительных релаксационных процессов $\gamma_{col} \neq \gamma_{col}(\nu, \varphi)$, что означает прене-

брежение чисто деориентирующими соударениями, а член λ_a можно представить как $\lambda_a = \gamma_{col}^0 \sigma_a^0$, считая, что заселенность уровней термостата равна таковой на уровне a до действия луча, т.е.

σ_a^0 . Мы пока в (I.4) не учли вынужденные переходы (это корректно для $\Gamma \gg B\rho$), а также обратные спонтанные переходы; оба фактора будут в дальнейшем включены в балансные уравнения.

Для установившегося в результате действия луча стационарного состояния зависимость от времени связана только с перемещением вдоль оси y через луч, и можно в (I.4) заменить $dt = \frac{dy}{v_y}$. Решение имеет вид (опуская для краткости аргументы у функции σ_a)

$$\sigma_a = \sigma_a^0 \exp \left\{ - \int_{-\infty}^y \left[\frac{B\rho(\xi, z)}{v_y} C^{abs}(v, \varphi) + \frac{\gamma_{col}}{v_y} \right] d\xi \right\} \cdot \left\{ 1 + \frac{\gamma_{col}}{v_y} \int_{-\infty}^y \exp \left[\int_{\xi}^y \left(\frac{B\rho(\eta, z)}{v_y} C^{abs}(v, \varphi) + \frac{\gamma_{col}}{v_y} \right) d\eta \right] d\xi \right\}, \quad (I.5)$$

где ξ , ζ , η - текущие координаты интегрирования; начальные условия $\sigma_a = \sigma_a^0$ при $y = -\infty$.

Интересующий нас сигнал флуоресценции I^{fl} определенной поляризации пропорционален числу возбужденных частиц, поэтому, во-первых, следует произвести усреднение по проекциям \vec{v} на плоскость yz , при этом для максвелловского распределения $F(u) = 2u \exp(-u^2)$, где $u = v/v_p$, v_p - наиболее вероятная скорость. Во-вторых, усреднение нужно провести по направлениям $\vec{J}(v, \varphi)$, учитывая угловую зависимость $C^{abs}(v, \varphi)$, табл. I.2. В-третьих, следует проинтегрировать по пространству, в пределах которого действует лазерный луч $\rho(y, z)$. Тогда интенсивность ЛИФ I_{ij}^{fl} с определенной линейной поляризацией (ЛП) возбуждения и наблюдения i, j (с точностью до несущественного для нас постоянного множителя)

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int F(u) C_i^{abs}(\nu, \varphi) C_j^{fl}(\nu, \varphi) B\rho(y, z) \sigma_a(y, z, \nu, \varphi) \sin \nu d\nu dy dz d\varphi \quad (I.6)$$

где $C_j^{fl}(\nu, \varphi)$ - угловой коэффициент для флуоресценции, ЛП вдоль оси $j=x, y$ или z . Значения $C_i^{abs}(\nu, \varphi)$ и $C_j^{fl}(\nu, \varphi)$, см. /1/, приведены в табл. I.2. Классическое рассмотрение для циркулярно поляризованного (ЦП) случая приведено в /103/.

Таблица I.2

Значения коэффициентов $C_i^{abs}(\nu, \varphi)$ и $C_j^{fl}(\nu, \varphi)$ угловой зависимости переходов для ЛП возбуждения и наблюдения флуоресценции (классическое, или ν, φ - представление)

Тип перехода	поглощение	флуоресценция	
	возб. по OX	набл. по OY	набл. по OZ
Q	$C_z^{abs} = \cos^2 \nu$ $C_y^{abs} = \sin^2 \nu \cos^2 \varphi$	$C_z^{fl} = \cos^2 \nu$ $C_x^{fl} = \sin^2 \nu \cos^2 \varphi$	$C_y^{fl} = \sin^2 \nu \sin^2 \varphi$ $C_x^{fl} = \sin^2 \nu \cos^2 \varphi$
P, R	$C_z^{abs} = \frac{1}{2} \sin^2 \nu$ $C_y^{abs} = \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \nu \sin^2 \varphi)$	$C_z^{fl} = \frac{1}{2} \sin^2 \nu$ $C_x^{fl} = \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \nu \cos^2 \varphi)$	$C_y^{fl} = \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \nu \sin^2 \varphi)$ $C_x^{fl} = \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \nu \cos^2 \varphi)$

Так как в настоящем разд. не рассматривается влияние внешнего магнитного поля, целесообразно выбрать поляризацию ЛП возбуждения $\vec{E} \parallel Oz$, см. рис. I.7.

Расчет (I.6) требует знания конкретного распределения мощности в поперечном сечении лазерного луча $\rho(y, z)$, т.е. профиля луча. Даже для наиболее простого гаусового профиля численное решение требует определенных машинных ресурсов и малообозримо в стационарном режиме. Численные расчеты будут представлены в разд. 2 для сигнала переходного процесса, когда проявляются

особенности пролетной релаксации. Поэтому обычно переходят от (I.4) к уравнению баланса, в котором не учитывается зависимость возбуждения от пространственных координат, т.е. $V\rho(y,z) = V\bar{\rho} \equiv \Gamma\rho$, а релаксация описывается одной эффективной константой γ , т.е.

$$\dot{\sigma}_a(\nu, \varphi) = -\Gamma\rho C^{abs}(\nu, \varphi)\sigma_a(\nu, \varphi) + \gamma[\sigma_a^0 - \sigma_a(\nu, \varphi)] \quad (I.7)$$

Такое приближение по сути означает, что релаксацию из-за пролета через луч можно описать одной константой γ_0 , аддитивно складывающейся со скоростью столкновительной релаксации γ_{col} , т.е. $\gamma = \gamma_0 + \gamma_{col}$. Как будет показано в разд. 2, п. 2.2, это вполне справедливо только для однородного распределения мощности возбуждения по круговому поперечному сечению возбуждающего лазерного луча (прямоугольный профиль луча), а для реального, например, гауссового профиля, таким приближением не всегда можно пользоваться. Оно не вносит заметных искажений в регистрируемые сигналы при небольших параметрах накачки $\chi \sim 1$, а также при преобладании столкновений над пролетным механизмом релаксации.

В (I.7) σ_a не зависит от y , z . Можно записать в балансном приближении более полную систему балансных уравнений для σ_a и σ_b с учетом вынужденных и обратных спонтанных переходов (в ПШЛ) и выразить интенсивность ЛДФ

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_a &= -\Gamma\rho C^{abs}(\sigma_a - \sigma_b) + \gamma(\sigma_a^0 - \sigma_a) + \Gamma_{ba}\sigma_b, \\ \dot{\sigma}_b &= \Gamma\rho C^{abs}(\sigma_a - \sigma_b) - \Gamma\sigma_b, \\ I_i &= \frac{\Gamma_{bc}}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma_b C_i^{fl} \sin^2\nu d\nu d\varphi, \end{aligned} \quad (I.8)$$

где Γ - суммарная константа радиационных и столкновительных процессов в возбужденном состоянии b , см. (I.3), причем в приближении, когда в нем нет "чисто" деориентирующих соударений, член $\Gamma\rho C^{abs}\sigma_b$ учитывает вынужденные, а $\Gamma_{ba}\sigma_b$ - спонтан-

ные переходы.

Для стационарного по времени возбуждения, полагая в (I.8) $\dot{\sigma}_{q\beta} = 0$, решение имеет вид:

$$\sigma_a(\nu, \varphi) = \frac{\sigma_a^0}{1 + \frac{\Gamma_p C^{abs}(\nu, \varphi)}{\gamma} \left[\frac{1 - \Gamma_{\beta a} / \Gamma}{1 + (\Gamma_p / \Gamma) C^{abs}(\nu, \varphi)} \right]} \quad (I.9)$$

$$\sigma_\beta(\nu, \varphi) = \frac{\sigma_a \Gamma_p C^{abs}(\nu, \varphi)}{\Gamma + \Gamma_p C^{abs}(\nu, \varphi)}$$

Если $\Gamma_p \ll \Gamma$, $\Gamma_{\beta a} \ll \Gamma$, то отбросив вынужденные и обратные спонтанные переходы, получаем для σ_a выражение, приводимое в /16, 35/

$$\sigma_a(\nu, \varphi) = \frac{\sigma_a^0}{1 + \frac{\Gamma_p}{\gamma} C^{abs}(\nu, \varphi)} \quad (I.10)$$

Используя значения $C_i^{abs}(\nu, \varphi)$ из табл. I.2, можно наглядно представить распределение угловых моментов нижнего состояния $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$. На рис. I.7 изображено распределение $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$ в плоскости yZ для переходов Q - и R , P -типов; $\lambda = \Gamma_p / \gamma = 10/3$. Видно, что при Q -поглощении моменты имеют преимущественное направление выстраивания ортогональное вектору \vec{E} возбуждения, что понятно, т.к. классический дипольный момент перехода $\vec{p} \parallel \vec{J}$

/1/. Пространственное распределение угловых моментов получается вращением фигуры рис. I.7а: вокруг OZ . Полученное с помощью ЭВМ и графопостроителя изображение, приведенное в /108/, представлено на рис. I.8: подробнее метод получения графического изображения распределения моментов описан в работе М.Аузиньша /109/.

Для переходов P , R -типа угловые моменты оптически выстроенного нижнего состояния имеют преимущественное направление выстраивания вдоль вектора \vec{E} возбуждающего света (см. рис. I.7б). В классическом представлении это следует из того, что поглощающие свет диполи \vec{p} ортогональны угловому моменту \vec{J} ,

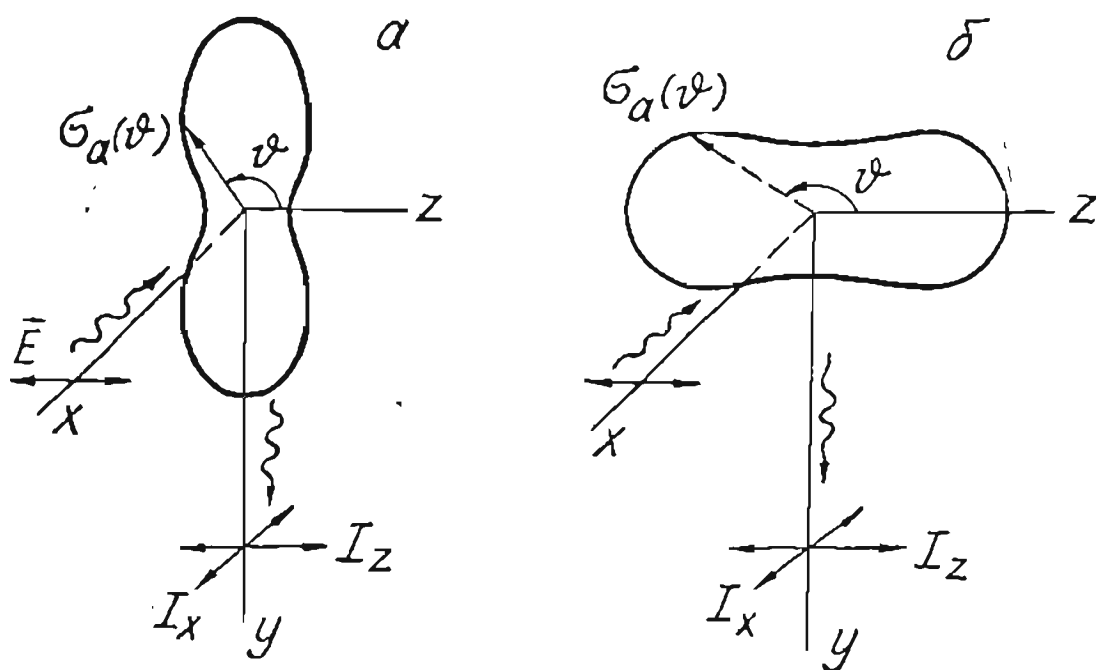


Рис. 1.7. Распределение угловых моментов $\vec{J}_a(\nu)$ в плоскости yz , рассчитанное из (1.10) для $\Gamma_p/\gamma = 10/3$:
 а - Q-переход, б - R, P-переход.

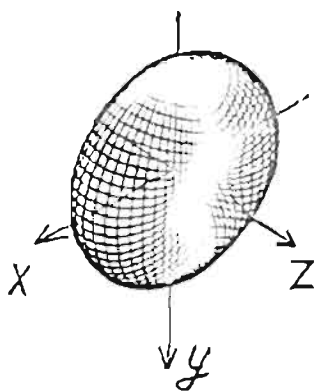


Рис. 1.8. Пространственное распределение угловых моментов $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$, рассчитанное при $\Gamma_p/\gamma = 10/3$, $\Gamma/\Gamma_p = 10^2$.

т.е. лежат в плоскости вращения молекулы и вращаются вместе с молекулой, будучи жестко связанными с межъядерной осью /I/.

Пространственное распределение \bar{J}_a также можно получить вращением кривой рис. 1.76 вокруг \bar{E} ; оно имеет вид "гантели"; см. разд. 3 и рисунки в /II0/.

Перейдем к выражениям для наблюдаемых величин - интенсивности и степени поляризации ЛИФ. Для геометрии возбуждения и наблюдения по схеме рис. 1.7, пользуясь выражениями (I.8) - (I.10) и табл. I.2, можно получить для Q - перехода в поглощении и испускании, пренебрегая для простоты в (I.9) членами Γ_p/Γ , Γ_{ba}/Γ , аналитические выражения :

$$I_{\parallel} \equiv I_z = \frac{\Gamma_p}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma_a(\nu, \psi) \cos^4 \nu \sin \nu d\nu d\psi = \\ = \Gamma_p \sigma_a^0 \chi^{-1} \left[\chi^{-3/2} \operatorname{arctg}(\chi^{1/2}) - \chi^{-1} + \frac{1}{3} \right],$$

$$I_{\perp} \equiv I_x = \frac{\Gamma_p}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma_a(\nu, \psi) \cos^2 \nu \sin^2 \nu \cos^2 \psi \sin \nu d\nu d\psi = \\ = \frac{\Gamma_p \sigma_a^0}{2} \chi^{-1} \left[-\chi^{-1/2} (\chi^{-1} + 1) \operatorname{arctg}(\chi^{1/2}) + \chi^{-1} + \frac{2}{3} \right], \quad (I.11)$$

$$P_Q(\chi) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{3\chi^{-1/2}(3\chi^{-1} + 1) \operatorname{arctg}(\chi^{1/2}) - 9\chi^{-1}}{3\chi^{-1/2}(\chi^{-1} - 1) \operatorname{arctg}(\chi^{1/2}) - 3\chi^{-1} + 4}.$$

Для $\chi \rightarrow 0$ (линейный отклик слабого возбуждения) $I_{\parallel}^{(0)} = \Gamma_p \sigma_a^0 / 5$, $I_{\perp}^{(0)} = \Gamma_p \sigma_a^0 / 15$, а величина $P_Q^{(0)} = 0,5$ в согласии с /I/.

Из (I.11) видно, что безразмерная величина - степень линейной поляризации P - зависит только от одного, причем также безразмерного параметра χ , поэтому зависимость $P_Q(\chi)$, приведенная на рис. 1.9, может служить градуировочной кривой для перехода от измеренной в условиях оптического выстраивания основного состояния Q степени поляризации к параметру накачки $\chi = \sqrt{\Gamma_p/\gamma}$. Уменьшение степени поляризации с ростом χ свя-

зано с тем, что компонента интенсивности $I_{||}$ испытывает большее насыщение, чем I_{\perp} , см. рис. I.9. Это видно из того, что характеризующий нелинейность коэффициент $\mathcal{K}_{||} > \mathcal{K}_{\perp}$ при равных значениях χ . Причину "деполяризации" из-за оптического выстраивания нижнего состояния можно понять из вида распределения угловых моментов $\vec{J}_Q(\nu, \varphi)$, см. рис. I.7а, I.8. Так, для Q -перехода имеется дефицит числа частиц с $\vec{J}_Q \parallel \vec{\rho}$, направленным преимущественно вдоль \vec{E} , а именно такие молекулы вносят преимущественный вклад в $I_{||}$. Подобные выражения для переходов P, R -типа в возбуждении и излучении имеют вид

$$I_{||} = \Gamma_p \sigma_a^0 (\nu^2 - 1) \left[(\text{Arth } \nu^{-1}) (\nu^3 - 2\nu + \nu^{-1}) - \nu^2 + \frac{5}{3} \right],$$

$$I_{\perp} = \frac{\Gamma_p \sigma_a^0}{2} (\nu^2 - 1) \left[(\text{Arth } \nu^{-1}) (\nu^{-1} - \nu^3) + \nu^2 + \frac{1}{3} \right],$$

$$P_{PR}(\chi) = \frac{(3\nu^2 - 4\nu - \nu^{-1}) \text{Arth}(\nu^{-1}) - 3\nu^2 + 3}{(\nu^3 - 4\nu - 3\nu^{-1}) \text{Arth}(\nu^{-1}) - \nu^2 + 1/3}, \quad (I.12)$$

$$\nu = 1 + \chi/\Gamma_p = 1 + \chi^{-1}.$$

Причину "деполяризации" с ростом χ для переходов P, R -типа можно в классической модели понять из следующих соображений /110/. Так как поглощающие осцилляторы $\vec{\rho}$ вращаются вокруг \vec{J}_Q , при распределении $\vec{J}_Q(\nu, \varphi)$ в условиях преимущественного оптического выстраивания вдоль \vec{E} , рис. I.7б, среди $\vec{\rho}$ меньше таких, которые вращаются в плоскости xz и yz , а преобладают вращающиеся в плоскости xy перпендикулярно \vec{E} и потому не испытывавшие поглощения. После акта поглощения такие осцилляторы будут вносить больший вклад в компоненту интенсивности I_{\perp} , поляризованную в той же плоскости xy , чем в $I_{||}$, которая поляризо-

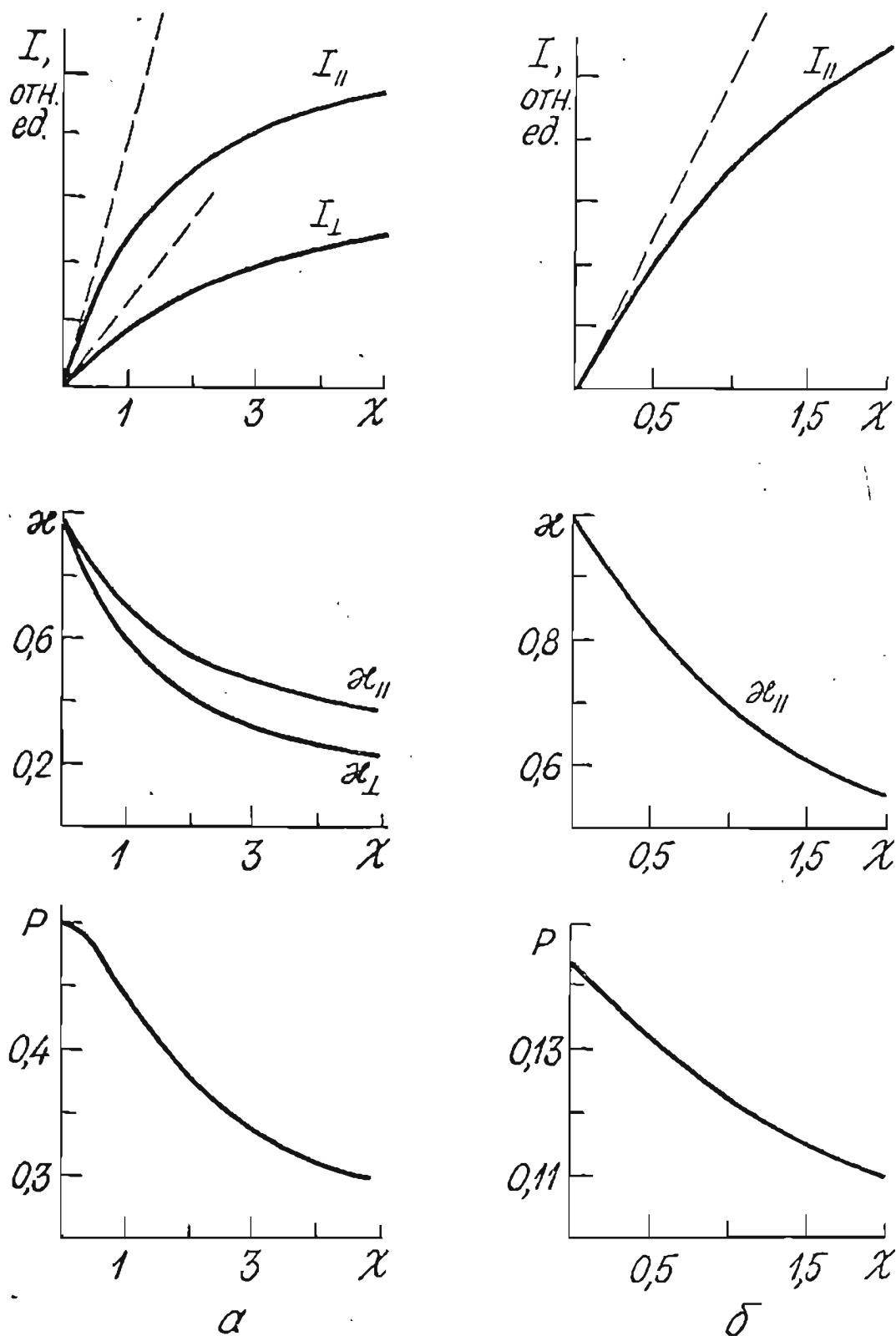


Рис. I.9. Зависимость интенсивности ЛДФ I_{\parallel} , I_{\perp} , коэффициентов нелинейности $\alpha_{\parallel, \perp} = I_{\parallel, \perp} / I_{\parallel, \perp}^{(0)}$ и степени поляризации ρ от параметра оптической накачки $\chi = \Gamma_p / \gamma$: а - Q-переходы; б - P, R-переходы.

вана ортогонально плоскости xy . А это приведет к уменьшению степени поляризации $P = (I_z - I_x)/(I_z + I_x) = (I_{||} - I_{\perp})/(I_{||} + I_{\perp})$ по сравнению с изотропным пространственным распределением \vec{J}_a в отсутствии выстраивания.

1.3.3. Квантовомеханическое описание (JM - представление)

Квантовомеханическое рассмотрение процесса оптической накачки ансамбля частиц наиболее последовательно проводится в аппарате квантовомеханической матрицы плотности системы $\hat{\rho}$, см. /III, II2/, монографии /4, II3/. Пусть световой луч возбуждает оптический переход $(\alpha'', \nu_a'', J_a'', M'') \rightarrow (\alpha', \nu_b', J_b', M')$, а ось квантования Oz направлена вдоль вектора \vec{E} возбуждающего света при ЛП возбуждении (рис. 1.7) и вдоль направления возбуждающего луча при его циркулярной поляризации. В такой системе координат поляризация света некогерентна /4/, матрица возбуждения F_{MM} диагональна и от нуля отличны только диагональные элементы матрицы плотности ρ_{MM} , описывающие заселенности зеемановских подуровней M . Это возможно в отсутствие внешних полей, меняющих симметрию системы.

Квантовомеханический аналог системы (1.8) можно записать в виде уравнений для диагональных элементов матрицы плотности основного ${}_a\rho_{M''M''}$ и возбужденного ${}_b\rho_{M'M'}$ состояний

$${}_a\dot{\rho}_{M''M''} = -\Gamma_p \left(C_{J_a'' M'' \ 1 M' - M''}^{J_b' M'} \right)^2 \left[{}_a\rho_{M''M''} - \left(\frac{2J_a'' + 1}{2J_b' + 1} \right) {}_b\rho_{M'M'} \right] + \gamma ({}_a\rho_{M''M''}^0 - {}_a\rho_{M'M'}) \quad (1.13)$$

$${}_b\dot{\rho}_{M'M'} = \Gamma_p \left(C_{J_a'' M'' \ 1 M' - M''}^{J_b' M'} \right)^2 \left[{}_a\rho_{M''M''} - \left(\frac{2J_a'' + 1}{2J_b' + 1} \right) {}_b\rho_{M'M'} \right] - \Gamma_b \rho_{M'M'}$$

При записи (1.13) использована факторизация квадрата матричного элемента электрического дипольного момента перехода по тео-

реме Экарта-Вигнера /II4/ на динамический и угловой (или геометрический) фактор. Первый включен в "скорость перехода" Γ_p , а второй выделен в качестве множителя при Γ_p в форме коэффициента Клебша-Гордана $C_{\alpha\beta}^{c\gamma}$ (в обозначениях /II5/). При этом в Γ_p включен выделенный из $3j$ -символа множитель $1/(2J''+1)$. В этом случае квадрат углового коэффициента в (I.13) аналогичен по смыслу классическому коэффициенту $C^{abs}(\nu, \varphi)$ в (I.7). Действительно, как легко получить из выражений для $3j$ -символа в /II4/, например, при Q -переходе, когда $J'=J''\equiv J$, $M'=M''\equiv M$, $(C_{JM\ 10}^{JM})^2 = M^2/[J(J+1)]$, что соответствует $\cos^2\theta$ в векторной модели. Выражение для стационарной заселенности магнитных подуровней в простейшем случае $\Gamma_p \ll \Gamma$ имеет вид ${}_a\rho_{M''M''} = {}_a\rho_{M''M''}^0 \left[1 + \chi \frac{(M'')^2}{J''(J''+1)} \right]$ и иллюстрируется рисунком I.10а.

Выражения для ${}_a\rho_{M''M''}$ при линейном и циркулярно поляризованном возбуждении P , R -переходов, полученные в /42/, приведены в табл. I.3 и иллюстрируются на рис. I.10б, в. Видно, что как при $Q\uparrow$, так и при $P\uparrow$ -поглощении (или $R\uparrow$ -поглощении) создана анизотропия по M'' в виде оптического выстраивания, т.к. ${}_a\rho_{M''M''} = {}_a\rho_{-M''-M''}$, и среднее значение проекции углового момента на ось квантования равно нулю. Для $Q\uparrow$ -перехода остаются преимущественно заселенными зеемановские подуровни вблизи $M'' = 0$ (сам уровень $M'' = 0$ вообще не опустошается), см. рис. I.10а. В то же время для $P\uparrow$ -перехода (как и для $R\uparrow$ -перехода) остаются преимущественно заселенными подуровни вблизи $M'' = \pm J''$, рис. I.10б. Это согласуется с классической моделью выстраивания $\vec{J}(\nu, \varphi)$, см. рис. I.7, I.8.

В случае возбуждения ЦП световым лучом ${}_a\rho_{M''M''} \neq {}_a\rho_{-M''-M''}$, т.е. система является оптически ориентированной, в данном случае в положительном направлении оси квантования, см. рис. I.10в. Изотропное по M'' распределение показано на рис. I.10г.

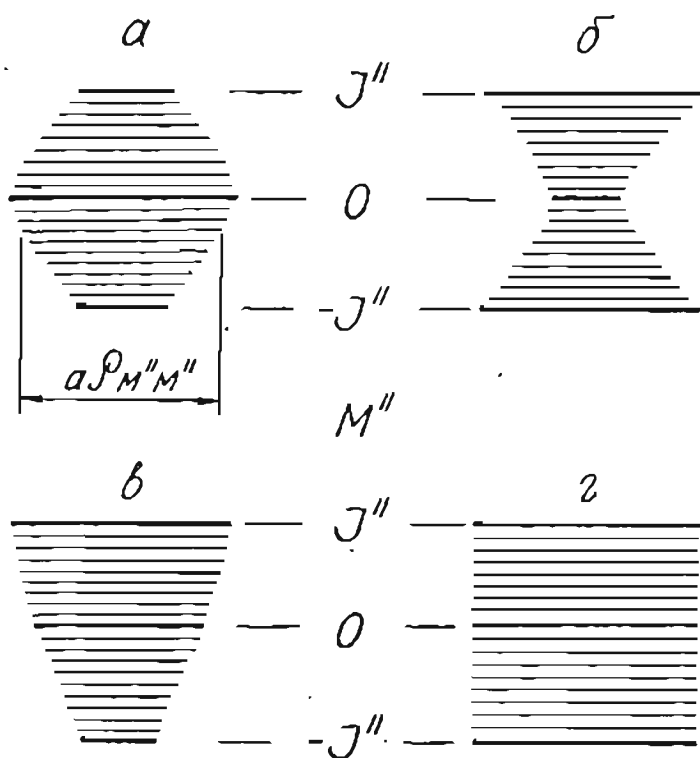


Рис. I.10. Распределение заселенностей магнитных подуровней $\rho_{M''M''}$ основного состояния, рассчитанное по формулам из табл. I.3 для $J'' = 10$, $\chi = 2$.

а - линейно поляризованное $Q\uparrow$ -возбуждение,
 б - линейно поляризованное $P\uparrow$ -возбуждение,
 в - циркулярно поляризованное $P\uparrow$ -возбуждение,
 г - отсутствие возбуждения. Длина горизонтальных отрезков пропорциональна $\rho_{M''M''}$.

Количественно созданное выстраивание и ориентация характеризуются /28/ соответственно квадрупольным моментом $Q_{J''}$ и степенью оптической ориентации $V_{J''}$:

$$Q_{J''} = \sum_{M''=-J''}^{J''} \left[(M'')^2 - \frac{J''(J''+1)}{3} \right] \rho_{M''M''} / \sum_{M''=-J''}^{J''} \rho_{M''M''} \quad (I.15)$$

$$V_{J''} = \frac{\langle M'' \rangle}{\sqrt{J''(J''+1)}} = \sum_{M''=-J''}^{J''} M'' \rho_{M''M''} / \sum_{M''=-J''}^{J''} \rho_{M''M''} .$$

Зависимость степени ориентации $V_{J''}$ от параметра λ приведена на рис. I.12 для конкретного значения $J''_a = 45$, имевшего место в эксперименте, см. ниже.

Выражение для интенсивности флуоресценции в геометрии рис. I.7, I.12 в цикле $J''_a \rightarrow J''_b \rightarrow J''_c$ с заданными значениями $M'_b = M''$ (π -компонента) или $M'_b = M'' \pm 1$ (в этом случае говорят о состоянии поляризации σ^\pm) с точностью до коэффициента пропорциональности имеет вид

$$I = \Gamma_p \sum_{M''} \left(C_{J''_a M''}^{J''_b M'_b} \frac{1}{M'_b - M''} \right)^2 \left(C_{J''_b M'_b}^{J''_c M'_c} \frac{1}{M'_c - M'_b} \right)^2 \rho_{M''M''} . \quad (I.16)$$

Выражения для степени линейной поляризации P и циркулярности флуоресценции $C = (I_\parallel - I_\perp) / (I_\parallel + I_\perp)$ приведены в табл. I.3 для различных типов перехода и для отдельных значений J'' иллюстрируются графиками на рис. I.11, I.12; случай Q -перехода рассмотрен в /16/, остальные - в /42/ (в табл. I.3 исправлены все имеющиеся в /42/ опечатки).

При линейном отклике в пределе слабого возбуждения, когда $\lambda \rightarrow 0$, получаются известные выражения для степеней, см. /1/. Расчеты для Q -перехода показывают, что, как отмечали уже авторы /16/, значения степени поляризации P_Q уже для $J'' \geq 5$ практически не зависят от J'' и очень близки к зависимости, получаемой из классических представлений $J \rightarrow \infty$, приведенной на рис. I.9а. В случае $P\uparrow, P\downarrow$ -ветви молекулярного перехода ($J \rightarrow J-1 \rightarrow J$) и $P\uparrow, R\downarrow$ -ветви ($J \rightarrow J-1 \rightarrow J-2$) расчи-

Таблица I.3

Выражения для заселенностей магнитных подуровней основного состояния $a \rho_{MM}$, степени поляризации P и циркулярности C флуоресценции

Тип возбуждающего перехода	Заселенность магнитных подуровней $a \rho_{MM}$	Наблюдение	Степень поляризации P либо циркулярности C		
			$\chi \neq 0$	$\chi = 0$	$\chi = 0$ $J \rightarrow \infty$
$Q\uparrow$; линейно поляризованное возбуждение	$\frac{a \rho_{MM}^0}{1 + \chi \frac{M^2}{J(J+1)}}$	поперечное, рис. I.7	$P_{Q\uparrow, Q\downarrow} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{3M^4 - J(J+1)M^2}{1 + \chi \frac{M^2}{J(J+1)}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{M^4 + J(J+1)M^2}{1 + \chi \frac{M^2}{J(J+1)}}}$	$\frac{(2J-1)(2J+3)}{8J^2 + 8J - 1}$	$\frac{1}{2}$

Таблица I.3 (продолжение)

P_{\uparrow} ; линейно поляризованное возбуждение	$\frac{a \rho_{MM}^0}{1 + \chi \frac{J^2 - M^2}{2J^2 + J}}$	поперечное, рис. I.7	$P_{P_{\uparrow}, P_{\downarrow}} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-3M^2 + J^2 - J)}{1 + \chi \frac{J^2 - M^2}{2J^2 + J}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-M^2 + 3J^2 + J)}{1 + \chi \frac{J^2 - M^2}{2J^2 + J}}}$ $P_{P_{\uparrow} R_{\downarrow}} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-3M^2 + J^2 - J)}{1 + \chi \frac{J^2 - M^2}{2J^2 + J}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)[-M^2 + (3J - 4)(J - 1)]}{1 + \chi \frac{J^2 - M^2}{2J^2 + J}}}$	$\frac{(J-1)(2J-3)}{14J^2 + 5J + 1}$ $\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$
P_{\uparrow} ; циркулярно поляризованное возбуждение (σ^+)	$\frac{a \rho_{MM}^0}{1 + \chi \frac{(J-M)(J-M-1)}{2(2J^2 + J)}}$	продольное, рис. I.12	$C_{P_{\uparrow}, R_{\uparrow}} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-1)(2J-3)(M+1)}{1 + \chi \frac{(J-M)(J-M-1)}{2(2J^2 + J)}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-1)[(J-1)(J-2) + (M+1)^2]}{1 + \chi \frac{(J-M)(J-M-1)}{2(2J^2 + J)}}}$	$-\frac{5}{7}$	$-\frac{5}{7}$

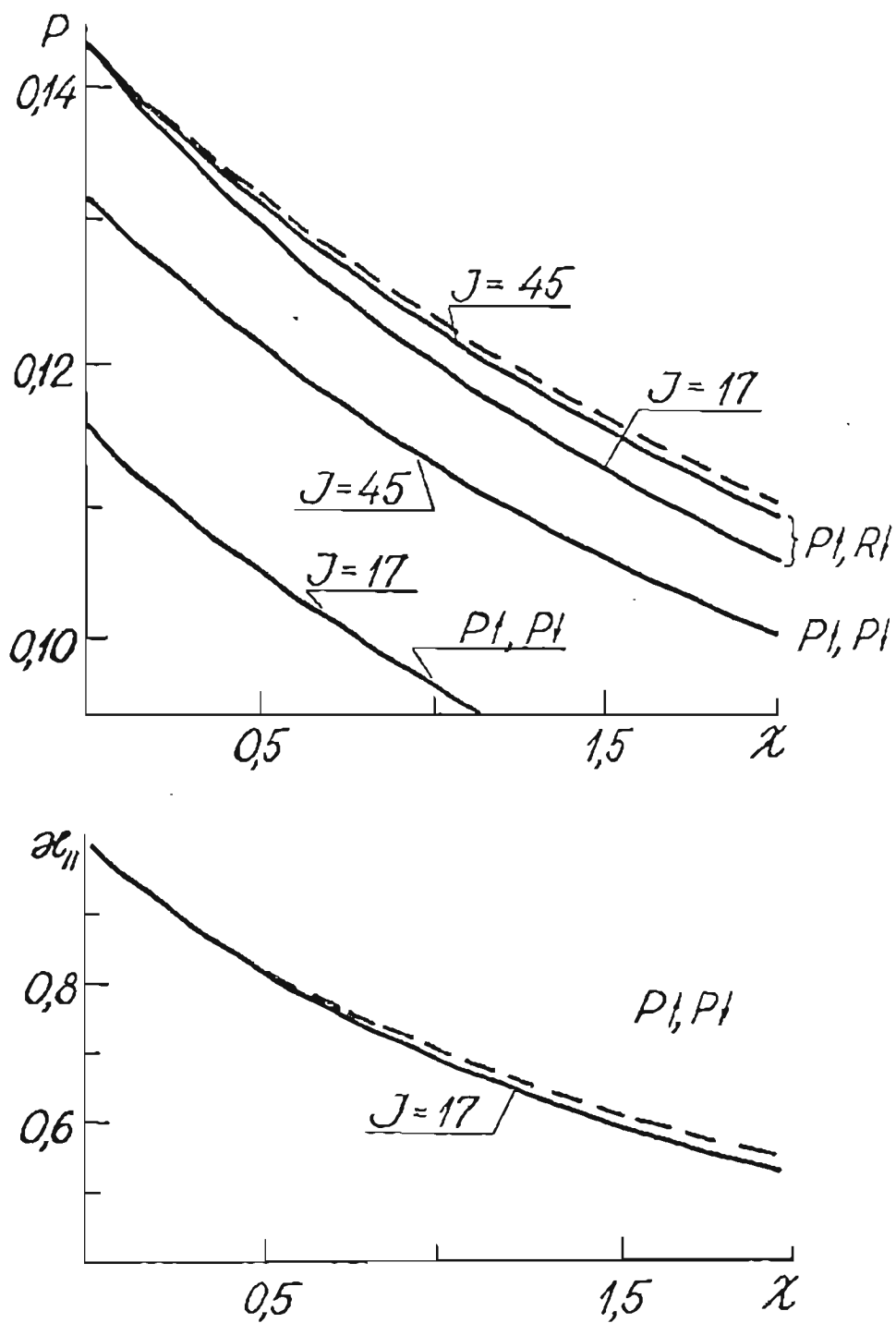


Рис. I.II. Зависимость степени линейной поляризации и коэффициента нелинейности $x_{||}$ от параметра λ , рассчитанная для $P\downarrow, R\downarrow$ и $P\downarrow, P\downarrow$ -переходов по выражениям табл. I.3.

танные по выражениям из табл. I.3 зависимости $P(x)$ приведены на рис. I.II для нескольких встречавшихся в наших экспериментах (например, /38/) значений J . Видно, что для $P\uparrow, P\downarrow$ -ветви даже для $J = 45$ наблюдается заметное отличие от классического расчета; для $P\uparrow, R\downarrow$ -ветви различие значительно меньше. Однако зависимость для коэффициента нелинейности $\chi = I/I^{(0)}$ даже для $P\uparrow, P\downarrow$ -перехода с $J = 17$ практически неотличима от рассчитанной в пределе $J \rightarrow \infty$. Подобные расчеты показывают, что для всех имевших место в экспериментах значений J можно использовать предел $J \rightarrow \infty$. При этом для переходов P и R -типа предпочтительно регистрировать $P\uparrow, R\downarrow$ -ветвь; легко также ввести простую коррекцию умножением измеренных значений степени на соответствующее отношение последних столбцов табл. I.3.

Случай ЦП возбуждения и наблюдения представлен на рис. I.I2 для $P\uparrow, R\downarrow$ -ветви. Отметим, что для Q -ветви степень циркулярности уже при слабом возбуждении пренебрежимо мала для больших J (пропорциональна J^{-2}), см. /I/, т.е. ориентация не возникает.

I.3.4. Описание в аппарате поляризационных моментов (χ, φ -представление)

В принятой модели цикла оптической накачки удобным методом описания, наилучшим образом учитывающим симметрию рассматриваемых задач, является аппарат поляризационных моментов (ПМ). Идея описания заключается в применении разложения квантовомеханической матрицы плотности ансамбля по неприводимым тензорным операторам T_q^{χ} . Такое разложение было предложено У.Фано /II6/, а применение к задачам оптической накачки и релаксации атомов

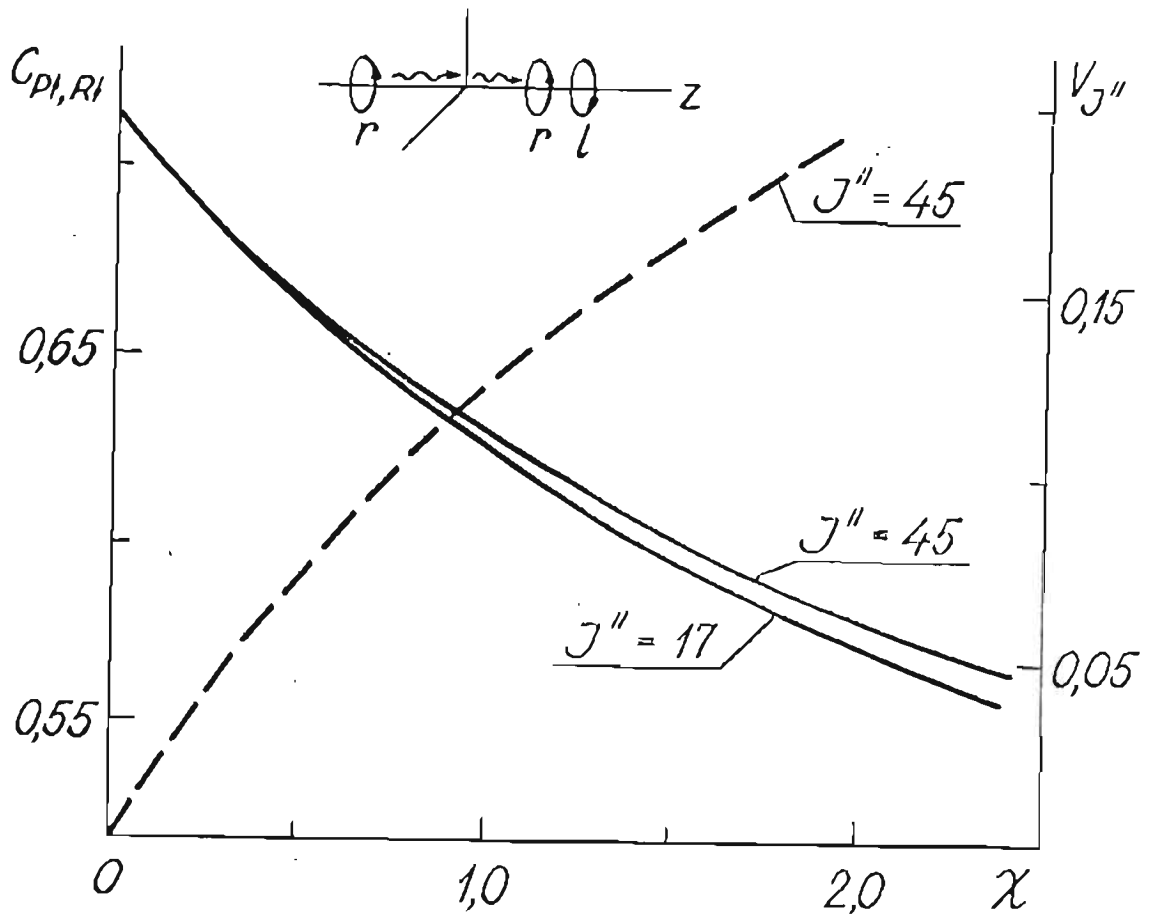


Рис. I.12. Зависимость степени циркулярности флуоресценции $C = (I_z - I_e) / (I_z + I_e)$ от параметра λ для $P1$, $R1$ -перехода, рассчитанная по выражениям из табл. I.3. Штриховым линии соответствуют значениям степени ориентации $V_{J''}$.

рассмотрено в работах М.И. Дьяконова и В.И. Переля /98, II7/. Изложение аппарата ПМ содержится также в монографиях /4, II3/, обзоре /II8/.

Разложение элементов матрицы плотности $\rho_{\mu\mu'}$ (здесь индексы μ, μ' есть проекции углового момента J и для нашего случая пробегают совокупность магнитных квантовых чисел M'' основного состояния либо M' возбужденного состояния) имеет вид

$$\rho_{\mu\mu'} = \sum_{\mathcal{K}=0}^{2J} \sum_{q=-\mathcal{K}}^{\mathcal{K}} (-1)^q \varphi_q^{\mathcal{K}} (T_{-q}^{\mathcal{K}}), \quad (I.17)$$

$$(T_q^{\mathcal{K}})_{\mu\mu'} = (-1)^{J-\mu'} \frac{2\mathcal{K}+1}{\sqrt{2J+1}} \begin{pmatrix} J & \mathcal{K} & J \\ -\mu & q & \mu' \end{pmatrix},$$

где выражение в скобках есть $3j$ -символ Вигнера, аналитические выражения и свойства симметрии которых можно найти в /II4, II5/. Коэффициенты разложения $\varphi_q^{\mathcal{K}}$, где \mathcal{K} - ранг тензора, q - его проекция, пробегающая значения от $-\mathcal{K}$ до \mathcal{K} , часто в оптике называются поляризационными моментами (ПМ)/4, II8/.

Физический смысл ПМ $\varphi_q^{\mathcal{K}}$ следующий. ПМ ранга $\mathcal{K} = 0$, т.е. φ_0^0 , есть заселенность состояния (при способе нормировки по /II7/). ПМ ранга $\mathcal{K} = 1$ описывает ориентацию ансамбля частиц, т.к. три его компоненты φ_0^1 , φ_{-1}^1 , φ_1^1 при повороте системы координат преобразуются как вектор, который пропорционален среднему значению q -ой компоненты полного углового момента $\langle J_q \rangle$, что означает появление пропорционального ему магнитного дипольного момента ансамбля $\vec{\mu}$, т.е.

$$\varphi_q^1 = \frac{(-1)^q \langle \tilde{J}_q \rangle}{\sqrt{J(J+1)}},$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = -g\mu_0 \langle \tilde{J} \rangle, \quad (I.18)$$

$$Sp(\hat{\rho} \hat{J}_q) = \langle J_q \rangle Sp \rho = \langle \tilde{J}_q \rangle,$$

где g - фактор Ланде, μ_0 - магнетон Бора, J_q - круговые компоненты углового момента.

ПМ ранга $\mathcal{K} = 2$ описывает выстраивание системы, т.к. его компоненты $\varphi_{\pm 2}^2$, $\varphi_{\pm 1}^2$, φ_0^2 пропорциональны круговым компонентам тензора электрического квадрупольного момента.

Перейдем к кинетическим уравнениям для ПМ. Для нелинейной по световому полю оптической накачки в присутствии внешнего магнитного поля уравнения движения ПМ даны в /86/, а в /II9/

записаны в компактной форме для рассматриваемой здесь (см. п. I.3.1) модели оптической накачки двухатомных молекул, рис. I.13. До взаимодействия со светом в основном состоянии

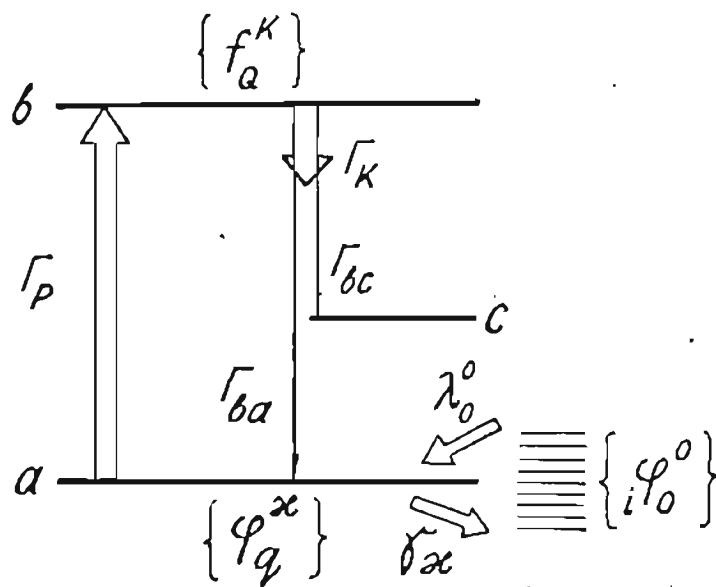


Рис. I.13. Схема цикла оптической накачки

имеется только заселенность $\varphi_0^{(0)}$, и такая же заселенность принимается для большого количества расположенных в пределах $\Delta E \ll kT$ уровней $i\varphi_0^{(0)}$. Резонансное переходу $a \rightarrow b$ световое поле создает ПМ с отличным от нуля рангом на нижнем уровне φ_q^x и верхнем уровне f_Q^K , причем $0 \leq x \leq 2J_a''$, $0 \leq K \leq 2J_b'$. Характеристики наблюдаемой на переходе $b \rightarrow c$ флуоресценции определяются ПМ f_Q^K , но они световым полем связаны с φ_q^x , которые таким образом проявляются в излучении. Сказанное следует из уравнений для ПМ, которые запишем в виде /II9/

$$\dot{\varphi}_q^x = -\Gamma_p \sum_{x x'} A^{x x'} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(x')} \right\}_q^x + \Gamma_p \frac{\prod_{j_b}^2}{\prod_{j_a}^2} \sum_{x, k, k'} F^{x k k'} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(k')} \right\}_q^x +$$

$$+ \Gamma_{ba} C_x \delta_{kx} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^0 \delta_{x0} \delta_{q0} - \gamma_x \varphi_q^x,$$

$$f_Q^K = \Gamma_P \sum_{X X'} {}^K F^{X X'} \left\{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(X')} \right\}_Q^K - \Gamma_P \frac{\prod_{J_B}^2}{\prod_{J_a'' X K'}^2} \sum {}^K \tilde{A}^{X K'} \left\{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \right\}_Q^K - \Gamma_K f_Q^K \quad (I.196)$$

Здесь тензорное произведение /II5/

$$\left\{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(X')} \right\}_Q^K = \sum_{\xi \varphi} C_{X \xi}^{K Q} \Phi_{\xi}^X(\vec{e}) \varphi_{\varphi}^{X'} \quad (I.20)$$

где $\Phi_{\xi}^X(\vec{e})$ - функция, введенная М.И. Дьяконовым /II7/ для характеристики возбуждающего света с определенной поляризацией \vec{e} при дипольном взаимодействии с веществом

$$\Phi_{\xi}^X(\vec{e}) = \frac{1}{\prod_{\chi} q_1 q_2} \sum (-1)^{q_1} e_{q_1} e_{q_2}^* C_{1 q_1, 1 - q_2}^{X \xi} \quad (I.21)$$

где e_{q_1}, e_{q_2} - циклические компоненты вектора поляризации света, символы $\prod_{abc...} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)(2c+1)\dots}$

Первый член в (I.19) описывает поглощение, где

$${}^X A^{X X'} = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{X+X+X'}] \frac{\prod_{J_B}^2 \prod_{X X'}^2 (-1)^{J_B - J_a'' + X'}}{\prod_{\chi}} \left\{ \begin{matrix} X & X & X' \\ J_a'' & J_a'' & J_a'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & X \\ J_a'' & J_a'' & J_a'' \end{matrix} \right\} \quad (I.22)$$

$${}^K F^{X X'} = \frac{1}{2} [(-1)^{X+1}] \frac{\prod_{J_B}^3 \prod_{X X'}^2}{\prod_{J_a'' K}} (-1)^{X+1} \left\{ \begin{matrix} K & J_B' & J_B' \\ X & 1 & 1 \\ X & J_a'' & J_a'' \end{matrix} \right\} \quad (I.23)$$

Выражения $\left\{ \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix} \right\}$ и $\left\{ \begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix} \right\}$ есть $6j_j$ и $9j_j$ -символы /II5/.

Второй член в (I.19) описывает вынужденное испускание; выражения для ${}^K \tilde{A}^{X K'}$ и ${}^X \tilde{F}^{X K}$ отличаются от (I.22) и (I.23) только тем, что в них J_B' и J_a'' меняются местами. Третий член в (I.19a) учитывает обратные спонтанные переходы со скоростью Γ_{BQ} ; через C_X обозначено

$$C_X = (-1)^{J_B' - J_a'' + X + 1} \prod_{J_a'' J_B'} \left\{ \begin{matrix} J_a'' & J_a'' & X \\ J_B' & J_B' & 1 \end{matrix} \right\} \quad (I.24)$$

Член $\Gamma_K f_Q^K$ в (I.196) описывает распад f_Q^K , Γ_K - суммарная

скорость всех процессов распада, см. (I.3), в случае изотропных столкновений зависящих только от ранга момента, подробнее см. /4/; если распад спонтанный, то $\Gamma_K = \Gamma_{sp}$. Член $\lambda_q^x \delta_{x0} \delta_{q0}$ есть число актов в сек. пополнения заселенности из-за переноса ПМ $\{i, \psi_0^0\}$, рис. I.13. Обратный процесс есть релаксация ПМ ψ_q^x со скоростью γ_x .

Интенсивность $I(\vec{e}')$ флуоресценции при переходе $b \rightarrow c$, рис. I.13, с определенной поляризацией \vec{e}' (\vec{e}, \vec{e}' - единичные векторы с циклическими компонентами $e_{0,\pm 1}$, характеризующие состояние поляризации: e_0 - линейная, $e_{\pm 1}$ - круговая), выражается через ПМ f_Q^K верхнего уровня b и функцию Дьяконова $\Phi_Q^K(\vec{e}')$ и с точностью до коэффициента записывается как

$$I(e') = (-1)^{J_b' - J_c''} \sum_K P_K^2 (2K+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J_b' & J_b' & J_c'' \end{matrix} \right\} \sum_Q (-1)^Q f_Q^K \Phi_Q^K(\vec{e}'). \quad (I.25)$$

Выражения (I.19) - (I.25) записаны для произвольной поляризации и геометрии эксперимента, с учетом вынужденных и обратных спонтанных переходов, т.е. наиболее полно описывают оптическую накачку системы в приближениях, обсужденных выше. Они описывают также наличие когерентности в системе магнитных подуровней между $\Delta M'' = q$ или $\Delta M' = Q$, что имеет принципиальное значение при рассмотрении интерференционных явлений в разд. 3, 4.

В настоящем разделе достаточно рассмотреть только стационарные ($\dot{f}_Q^K = \dot{\psi}_q^x = 0$) решения для случая отсутствия внешнего магнитного поля. Для наиболее простой геометрии эксперимента и соответствующем выборе оси квантования OZ (рис. I.7, I.12) отличными от нуля будут только так называемые "продольные" компоненты ПМ с $Q, q = 0$, и возбуждение можно назвать некогерентным /4/. Тогда (I.19) становится системой линейных уравнений,

число которых в самом общем случае $(2J_a''+1)(2J_b'+1)$, т.е. очень велико для больших J_a'' , J_b' даже если учесть, что как следует из свойств b_j -символов /II5/ в интенсивность (I.25) вносят вклад ПМ ранга $f_Q^k \leq 2$. Численное ЭВМ-решение системы (I.19) будет рассмотрено в связи с изложением материала разд. 3. Здесь же получим (см. /II9/) приближенное аналитическое решение путем разложения в ряд по $\chi = \Gamma_p/\gamma$; в коэффициентах сложения моментов используются асимптотические формулы для $J'' \rightarrow \infty$ /II5/. Отличные от нуля значения $f_Q^k \chi^k$, получение которых весьма громоздко, приведены в табл. I.4, следуя нашей работе /I20/. Значения b_j -символов, определяющих $A^k \chi^k$, непосредственно получаются из асимптотических формул в /II5/.

Для ЛП возбуждения Q-типа, пренебрегая вынужденными и обратными спонтанными переходами, получаем

$$f_0^0 = \frac{1}{3} \Gamma_p \Gamma_0^{-1} [\varphi_0^0 + 2\varphi_0^2], \tag{I.26}$$

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

откуда видно, что световое поле связывает проявляющиеся в ЛПФ f_0^0 , f_0^2 только с φ_0^0 , φ_0^2 и φ_0^4 . Интенсивность по (I.25) и степень поляризации

$$\begin{aligned} I_{||} &= \frac{\Gamma_{bc}}{3} (f_0^0 + 2f_0^2); \\ I_{\perp} &= \frac{\Gamma_{bc}}{3} (f_0^0 + f_0^2), \end{aligned} \tag{I.27}$$

$P_Q = \frac{2f_0^2}{2f_0^0 + 3f_0^2}$.
 Значения φ_Q^k , f_Q^k ищем в виде ряда $\varphi_Q^k = \varphi_Q^{(0)k} + \varphi_Q^{(1)k} + \varphi_Q^{(2)k} + \dots$.
 $f_Q^k = f_Q^{(0)k} + f_Q^{(1)k} + f_Q^{(2)k} + \dots$. Для нулевого приближения внизу имеется только равновесная заселенность $\varphi_0^{(0)}$

и тогда

Таблица I.4

Значения $K_F^{\chi\chi}$ при $J'', J' \rightarrow \infty$

$K_F^{\chi\chi}$	$J' = J'' - 1$	$J' = J''$	$J' = J'' + 1$
${}^0F^{00}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
${}^0F^{11}$	$3/\sqrt{2}$	0	$-3/\sqrt{2}$
${}^1F^{01}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
${}^1F^{10}$	$-1/\sqrt{6}$	0	$1/\sqrt{6}$
${}^0F^{22}$	$-5/\sqrt{6}$	$10/\sqrt{6}$	$-5/\sqrt{6}$
${}^1F^{12}$	$\sqrt{5/3}$	0	$-\sqrt{5/3}$
${}^1F^{21}$	$1/\sqrt{3}$	$-2/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
${}^2F^{02}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
${}^2F^{11}$	$-3/5$	0	$3/5$
${}^2F^{20}$	$-1/\sqrt{30}$	$2/\sqrt{30}$	$-1/\sqrt{30}$
${}^2F^{22}$	$5/\sqrt{7 \cdot 15}$	$-10/\sqrt{7 \cdot 15}$	$5/\sqrt{7 \cdot 15}$

$$\begin{aligned} \frac{{}^{(0)}I_{||}^Q}{I_{||}} &= \frac{\Gamma_{sc} \Gamma_p}{3} \varphi_0^{(0)} \left(\frac{1}{3\Gamma_0} + \frac{4}{15\Gamma_2} \right), \\ \frac{{}^{(0)}I_{\perp}^Q}{I_{\perp}} &= \frac{\Gamma_{sc} \Gamma_p}{3} \varphi_0^{(0)} \left(\frac{1}{3\Gamma_0} - \frac{2}{15\Gamma_2} \right), \\ P_Q &= \frac{3}{5\Gamma_2/\Gamma_0 + 1}, \end{aligned} \tag{I.28}$$

т.е. степень поляризации не зависит от скорости возбуждения Γ_p . Видно, что следуя (I.28) можно из измеренных в экспериментах при слабом ($\chi \rightarrow 0$) возбуждении значений степени поляризации ЛДФ определить отношение скоростей релаксации выстраивания и заселенности Γ_2/Γ_0 возбужденного уровня ν . Еще удобнее связать Γ_2/Γ_0 с т.н. "степенью выстраивания" P_Q , см., например, /ИИ8/, которая так составлена из $I_{||}$, I_{\perp} , см. (I.27), что явля-

ется отношением f_0^2 к f_0^0

$$I_0 = I_{||} + 2I_{\perp} = \Gamma_{8c} f_0^0 ,$$

$$I_2 = I_{||} - I_{\perp} = \Gamma_{8c} f_0^2 ,$$

$$P_{al} = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + 2I_{\perp}) = I_2 / I_0 = f_0^2 / f_0^0 , \quad (I.29)$$

$${}^{(10)}P_{al} = f_0^2 / f_0^0 = 2\Gamma_0 / 5\Gamma_2 .$$

Для ориентации нельзя прямо из степени циркулярности определить Γ_1 / Γ_0 , т.к. при ориентации возникает также выстраивание. Вопрос о постановке эксперимента, в геометрии наблюдения под углом 180° , позволяющего путем серии измерений при поворотах анализатора на различные углы не создавая когерентности определить константы распада всех трех ПМ с $K = 0, 1, 2$ рассмотрен недавно А.Бэйном и А.Мак Каффри /I2I/. Отметим также, что в геометрии рис. I.7 существует специальный "магический" угол положения оси анализатора относительно вектора \vec{E} , равный $\nu_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$, при котором регистрируемая интенсивность I_{ν_0} не содержит f_0^2 , и потому связана только с Γ_0 .

Для расчета следующих приближений найдем $\varphi_q^{(1)}$, подставив $\varphi_q^{(10)} = \varphi_0^{(10)}$ в (I.196)

$$\varphi_q^{(1)} = -\frac{\Gamma_p}{\gamma_x \chi_{x\bar{x}}} \sum_A \chi_A \chi_{x\bar{x}} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(x')} \right\}_q + \frac{\lambda_q^{(1)}}{\gamma_x} \delta_{x0} \delta_{q0} . \quad (I.30)$$

Напомним, что в принятой модели накачка не меняет заселенности других состояний $i \varphi_0^0$, в связи с чем $\lambda_0^{(1)} = 0$ и последний член в (I.30) исчезает. Подстановка $\varphi_q^{(1)}$ в (I.20) и (I.196) позволяет получить следующее приближение для $f_q^{(1)}$ и затем по (I.25) или в частном случае (I.27) перейти к $I_{||, \perp}$ и P . Повторение процедуры дает второе приближение, т.е. с точностью до членов,

содержащих Γ_p^2/γ_x^2 (расчет до 0,001)

$$\begin{aligned} \varphi_0^{(2)} &= \left[1 - \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} \left(0,333 - 0,111 \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} - 0,089 \frac{\Gamma_p}{\Gamma_2} \right) \right] \varphi_0^{(1)}, \\ \varphi_0^{(2)2} &= \frac{\Gamma_p}{\gamma_2} \left(0,133 - 0,044 \frac{\Gamma_p}{\gamma_0} - 0,070 \frac{\Gamma_p}{\gamma_2} \right) \varphi_0^{(1)}, \\ \varphi_0^{(2)4} &= 0,025 \frac{\Gamma_p}{\gamma_2 \gamma_4} \varphi_0^{(1)}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Следующее приближение до Γ_p^3/γ_x^3 приведено в /122/. Суть приближений можно наглядно представить так. При линейном по полю отклике (нулевое приближение) внизу возникает кроме φ_0^0 еще ПМ φ_0^2 , т.е. выстраивание, а наверху - f_0^0 и f_0^2 , но связанные только с $\varphi_0^{(1)}$, т.е. с концентрацией уровня $\Gamma_{\alpha} \gamma_{\alpha}''$. Повторное за время $\sim \gamma_x^{-1}$ действие света накачки создает внизу φ_0^2 и φ_0^4 , а момент φ_0^2 переносит на возбужденное состояние, связывая его с f_0^0 и f_0^2 (нелинейный эффект порядка Γ_p/γ). В результате действия трех актов возбуждения за время существования оптического выстраивания нижнего состояния гексадекапольный момент φ_0^4 также связывается с f_0^2 , а внизу добавляется ПМ φ_0^6 . Следует иметь в виду, что непосредственно с f_0^0 , f_0^2 могут связываться световым полем ПМ φ_q^x с $x \leq 4$, см. (1.26).

Точность приближений (в предположении равенства всех $\gamma_x = \gamma$, $\Gamma_k = \Gamma$) демонстрируют рис. 1.14, 1.15 (/120,123/); пунктиром представлен классический расчет по (1.11), (1.12). Видно, что, например, для Q -переходов точность приближения $\varphi_Q^{(2)}$ может оказаться приемлимой до $\Gamma_p/\gamma \approx (0,3 - 0,5)$. Аналогичные расчеты для степени циркулярности C (/119/) представлены на рис. 1.16; пунктирная кривая рассчитана на ЭВМ с учетом ПМ φ_q^x до $x = 8$.

Физический смысл ПМ позволяет в согласии с (1.15) связать

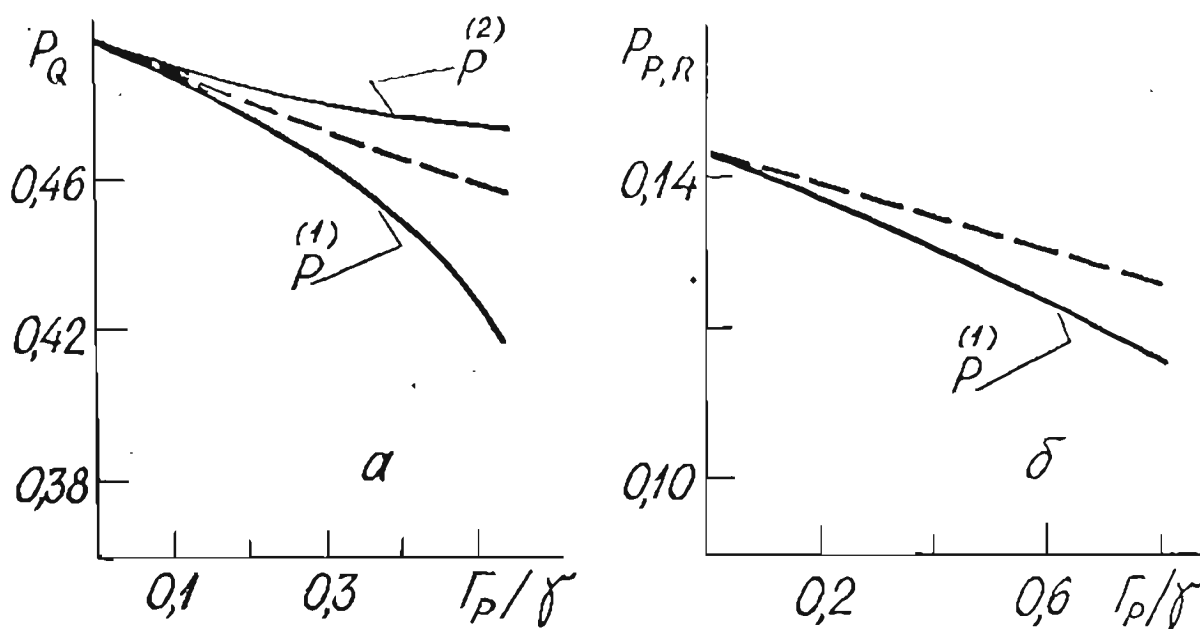


Рис. I.14. Сравнение расчета степени поляризации ЛИФ при ЛП возбуждении методом разложения по Γ_p/γ с классическим расчетом (пунктир): а - Q - переходы; б - P, R - переходы.

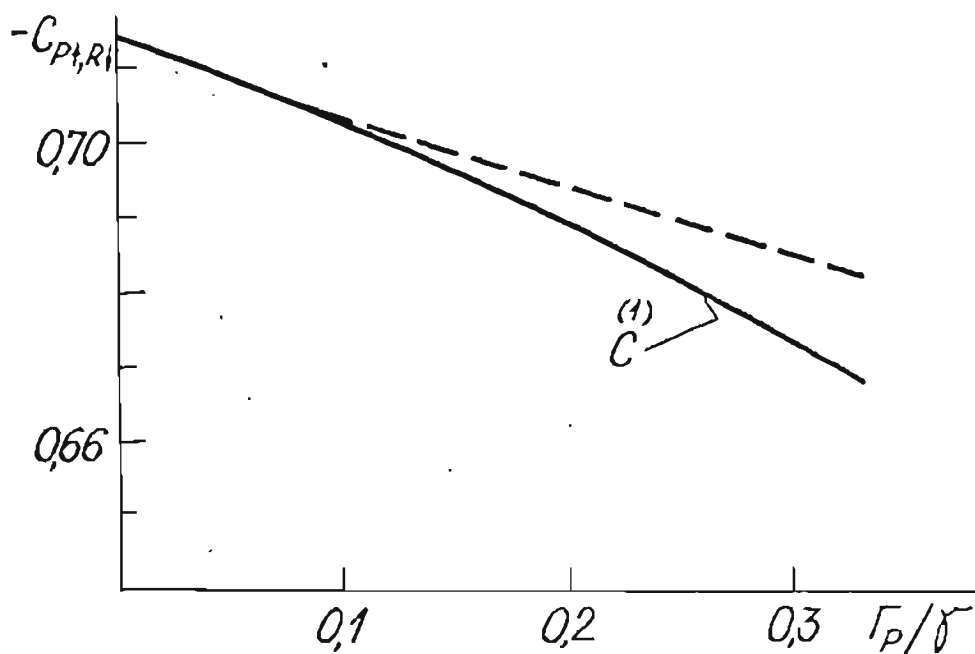


Рис. I.15. Сравнение расчета степени циркулярности ЛИФ при ЦП возбуждении методом разложения по Γ_p/γ с ЭВМ-решением системы (I.19), см. пунктир.

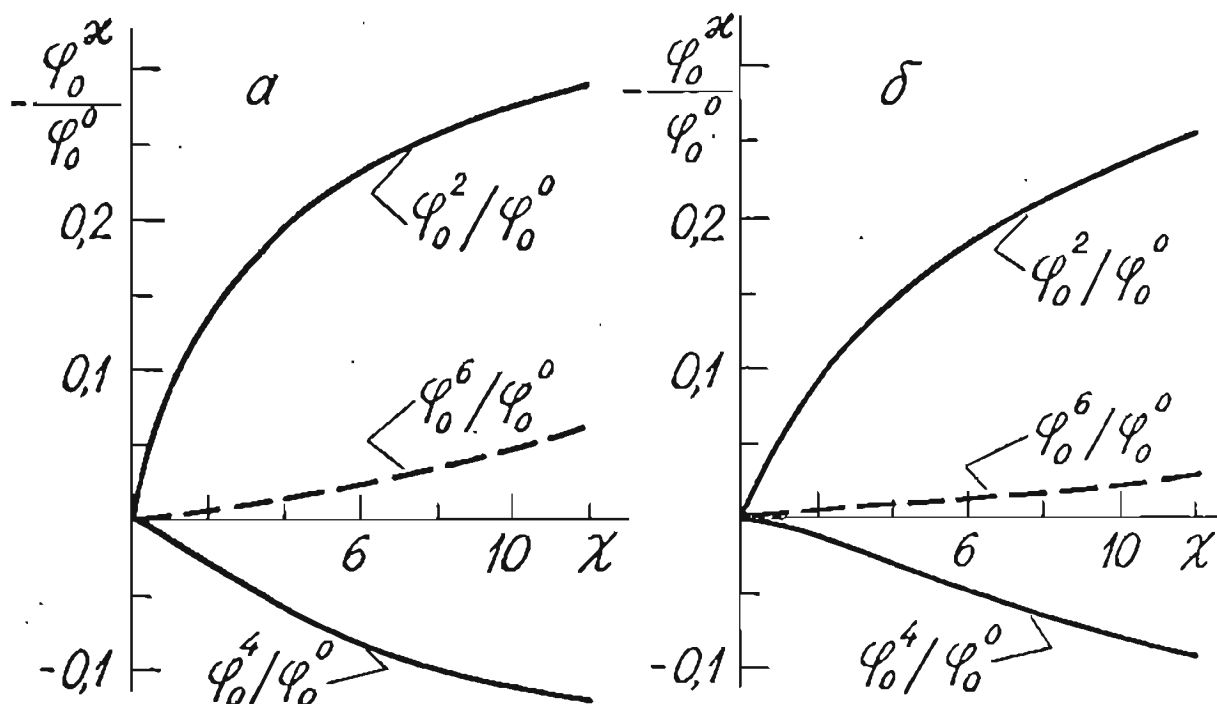


Рис. I.16. Относительная величина ПМ основного состояния φ_0^x/φ_0^0 при ЛП накачке: а - Q -переход; б - P , R -переход.

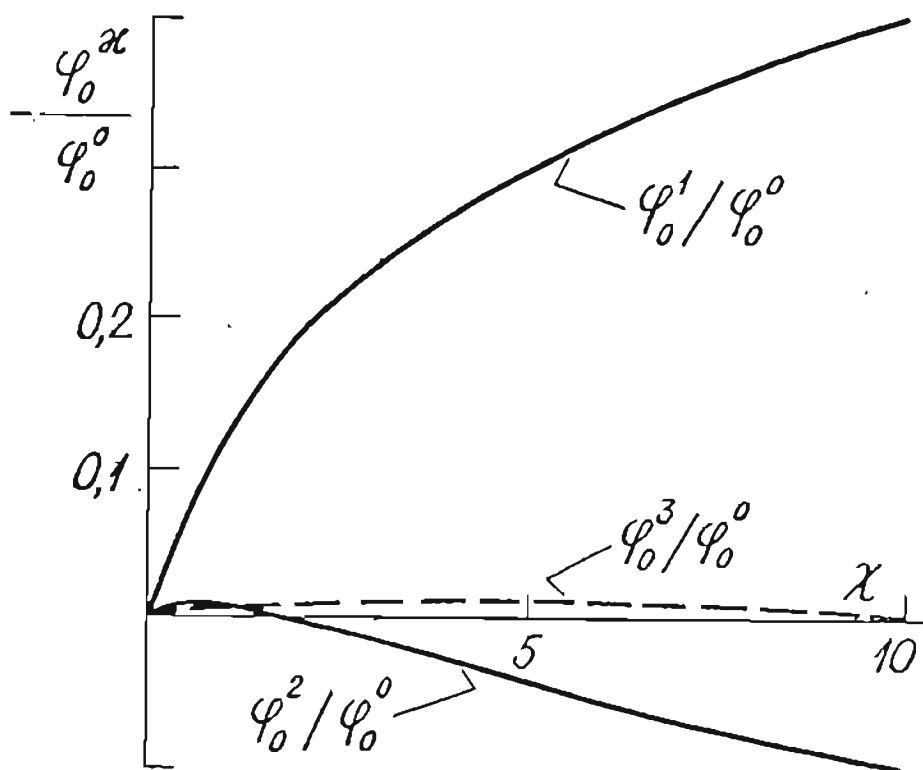


Рис. I.17. Относительная величина ПМ основного состояния φ_0^x/φ_0^0 при ЦП накачке для P , R -переходов.

степень ориентации основного состояния с отношением φ_0^1/φ_0^0 , а степень выстраивания - с φ_0^2/φ_0^0 . Зависимость этих величин от параметра накачки полученная ЭВМ-решением (I.19) в стационарных условиях с учетом ПМ до $\chi \leq 10$ (без вынужденных и спонтанных $\Gamma_{\nu\sigma}$ переходов), представлена на рис. I.16, I.17. Теоретически возможная предельная при $\chi \rightarrow \infty$ величина степени выстраивания φ_0^2/φ_0^0 составляет 0,5 для Q-переходов и 1 для P, R-переходов, а степень ориентации $\varphi_0^1/\varphi_0^0 \rightarrow 1$ для P, R-переходов. На графиках рис. I.16, I.17 представлены также относительные значения создаваемых полем ПМ φ_0^x/φ_0^0 более высокого ранга. Напомним, что результаты относятся к пределу $J'', J' \rightarrow \infty$.

I.4. Регистрация выстраивания и ориентации, определение релаксационных констант основного электронного состояния Na_2 и K_2

I.4.1. Отождествление оптического выстраивания и ориентации $Na_2(\chi'\Sigma_g^+)$, $K_2(\chi'\Sigma_g^+)$

Первые эксперименты в рамках настоящего исследования были проведены начиная с 1973 г., когда по оптической накачке основного состояния молекул была известна только пионерская работа /16/. В качестве объекта вначале была выбрана та же молекула $Na_2(\chi'\Sigma_g^+)$, а затем молекула $K_2(\chi'\Sigma_g^+)$, см. /36,39/. Для отождествления эффекта выстраивания или ориентации при селективном по M'' поглощении регистрировалась, во-первых, нелинейная зависимость интенсивности ЛИФ от плотности мощности возбуждающего лазера ρ , во-вторых, одновременное уменьшение степени линейной поляризации (для выстраивания) либо циркулярности (для ориентации).

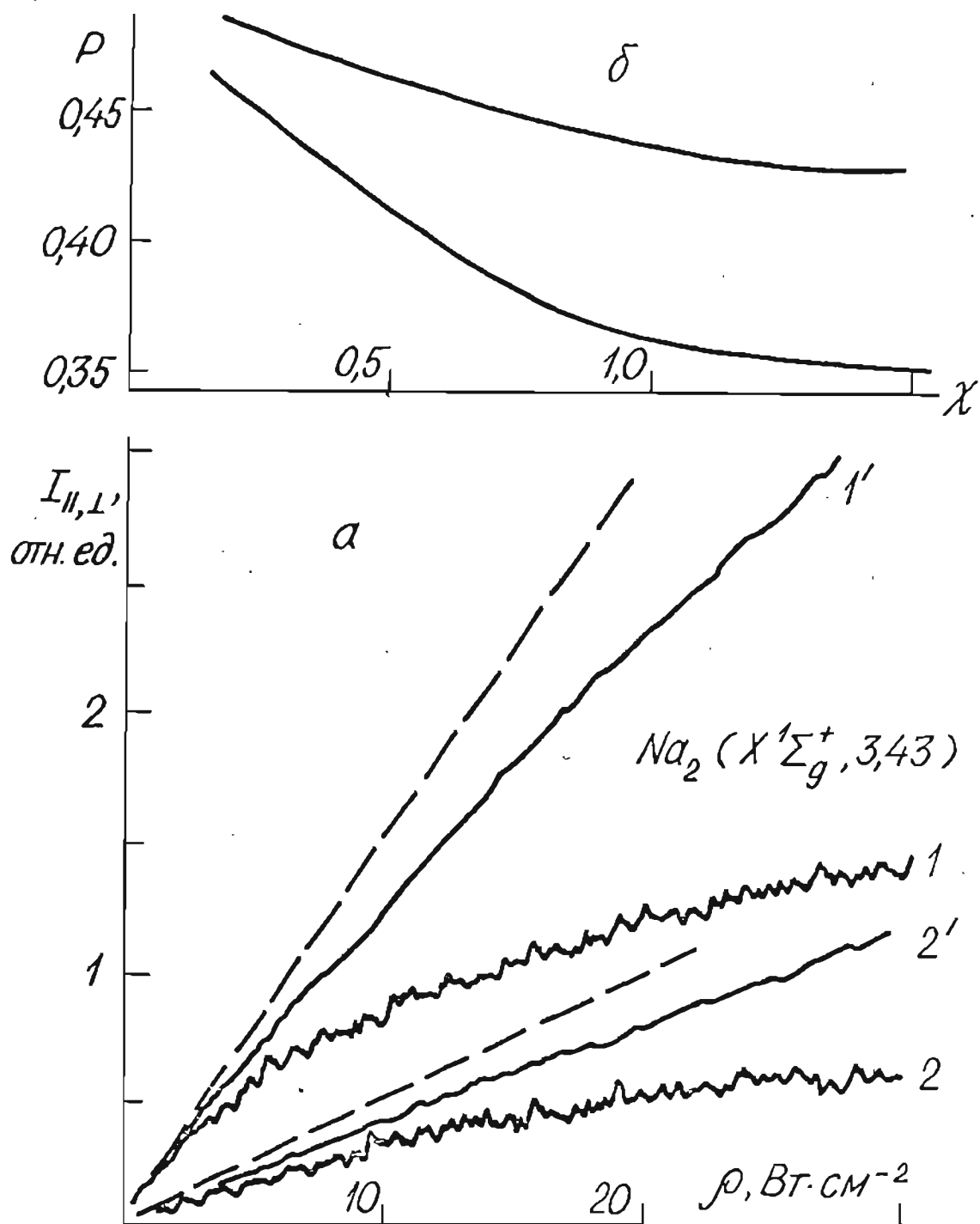


Рис. I.18. Измеренная для Na_2 зависимость от плотности мощности ρ Ar^+ -лазера (линия 488,0 нм):
 а - для интенсивностей $I_{||}$ (кривые 1 и 1') и I_{\perp} (кривые 2 и 2') при $T = 571$ К для 1 и 2, $T' = 700$ К для 1' и 2'; пунктир относится к линейному пределу слабого возбуждения; б - для степени поляризации ρ .

Экспериментально полученные зависимости интенсивности ЛИФ N_{Q_2} от мощности лазерного возбуждения приведены на рис. I.18 для ЛП возбуждения паров натрия линией 488,0 нм Ar^+ -лазера, переход $(X^1\Sigma_g^+, 3, 43) \rightarrow (B^1\Pi_u, 6, 43)$, расшифровка по данным /19/. Для регистрации ЛИФ выбрана линия Q_{13} , т.е. переход $(B^1\Pi_u, 6, 43) \rightarrow (X^1\Sigma_g^+, 13, 43)$. Сканирование мощности лазера ρ производилось вращением $\lambda/2$ -пластинки, помещенной перед поляризатором П, рис: I.3, с выводом сигнала с фотодиода ФД на ось X двухкоординатного самописца. Кривые $I_{||, \perp}(\rho)$ сглаживались на ЭВМ, затем строились графики для степени поляризации P . Видно, что отклонение от линейной зависимости интенсивности ЛИФ, а, значит, и поглощения, одновременно приводит к уменьшению P , что и является проявлением эффекта оптической накачки (в данном случае выстраивания) при селективном по M'' опустошении нижнего ЖВ-уровня $N_{Q_2}(X^1\Sigma_g^+, 3, 43)$ в согласии с рассмотрением, приведенным в п. I.3.

Оптическое выстраивание основного состояния $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ иллюстрируют рис. I.19 и I.20 для переходов Q и P, R -типа соответственно. Использовалось излучение He-Ne ОКГ с $\lambda = 632,8$ нм, которое исключительно эффективно возбуждает Q -переход $(X^1\Sigma_g^+, 1, 73) \rightarrow (B^1\Pi_u, 8, 73)$, см. спектр в Приложении 2. Идентификация квантовых чисел перехода здесь и далее дается согласно новым данным /124,125/; по данным ранних работ значения J были на единицу меньше, т.е. $J'' = 72$, см. /32,126/. Эффект оптического выстраивания $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1, 73)$ демонстрирует рис. I.19; регистрировалась линия Q_{10} резонансной серии. Хорошее выполнение пропорциональности $\chi \sim \rho$, рис. I.19б, свидетельствует в пользу применимости модели, в которой P зависит только от одного параметра $\chi = \Gamma_P / \gamma = B\rho / \gamma$, см. (I.II), рис. I.9, причем B и γ от ρ не зависят. Как будет подробнее рассмотрено

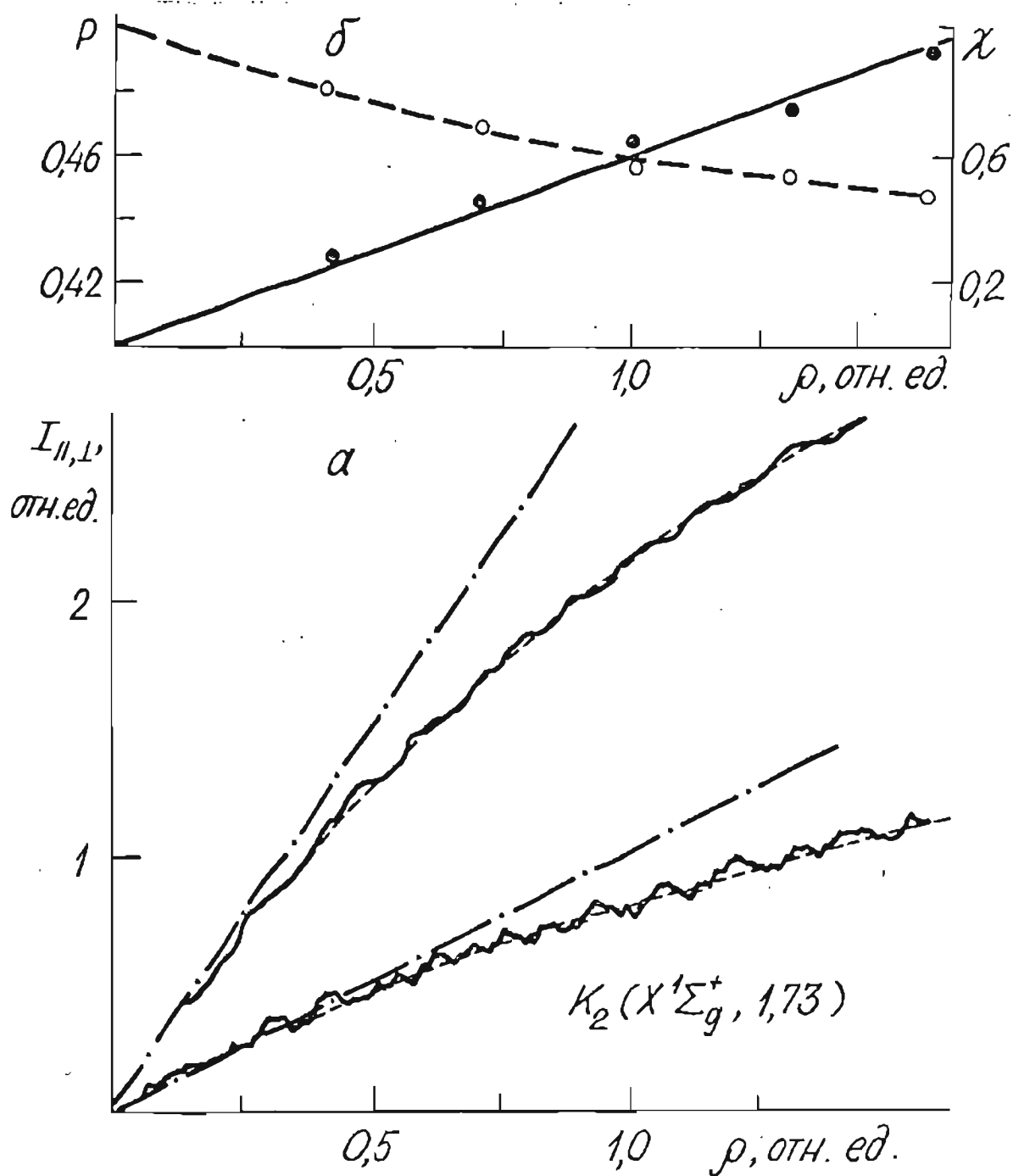


Рис. 1.19. а - Зависимость интенсивностей I_{II} , I_I ЛЛФ K_2 от плотности мощности возбуждения ρ , $T = 523$ К; б - соответствующие значения степени поляризации ρ (кружки) и параметра накачки χ (точки), определенного из (1.11). Пунктирные кривые $I_{II, I'}(\rho)$ соответствуют расчету по (1.11) при вариации одного нелинейного параметра B/γ .

ниже (разд. 2), это связано с преобладанием роли столкновительной релаксации над пролетом через луч (при концентрации атомов $N_K = 9,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для $T=523 \text{ К}$, см. /127/), а также с небольшими значениями $\chi \approx 1$. Отметим также, что значения χ , полученные минимизацией $I_{\parallel, \perp}(\rho)$ в пределах погрешностей совпадают с определенными из измеренных значений P .

Экспериментальная и расчетная зависимости $I_{\parallel}(\rho)$ для $P1$ -типа возбуждения при переходе $(X^1\Sigma_g^+, 0, 19) \rightarrow (B^1\Pi_u, 6, 18)$ в K_2 (идентификация КВ-чисел по /124/) приведены на рис. I.20. Для случаев, когда ЛП возбуждение и излучение соответствует P -или R -ветви, метод минимизации кривых "насыщения" $I_{\parallel, \perp}(\rho)$ по (I.12) может оказаться не менее удобным для определения χ , чем измерение степени поляризации P из-за небольших ее значений $P \leq 1/7$.

Представляло интерес зарегистрировать оптическую ориентацию ЭКВ-уровня основного электронного состояния; такой эксперимент был проведен /38/ воздействием ЦП излучения 632,8 нм на Na_2 . Оптическая ориентация наблюдалась для двух уровней $(X^1\Sigma_g^+, 2, 45)$ и $(X^1\Sigma_g^+, 4, 17)$, идентификация $X \rightarrow A$ -переходов в спектре по данным /128/, см. Прил. 2.

Измеренные значения степени циркулярности $C_{P1, R1}$ приведены на рис. I.21 для линии R_{10} в цикле $(X^1\Sigma_g^+, 2, 45) \rightarrow (A^1\Sigma_u^+, 14, 44) \rightarrow (X^1\Sigma_g^+, 10, 43)$. Обнаруженное уменьшение степени циркулярности свидетельствует об эффекте оптической ориентации исходного уровня (2,45). Сплошная кривая проведена согласно расчету по формуле табл. I.3 с минимизацией параметра B/γ . Сравнивая с графиком рис. I.12, видно, что достигнута заметная степень оптической ориентации V_J'' , см. (I.15), равная 0,2 для $C_{P1, R1} = -0,56$. Экспериментально вполне возможно достичь гораздо больших значений V_J'' , используя более эффектив-

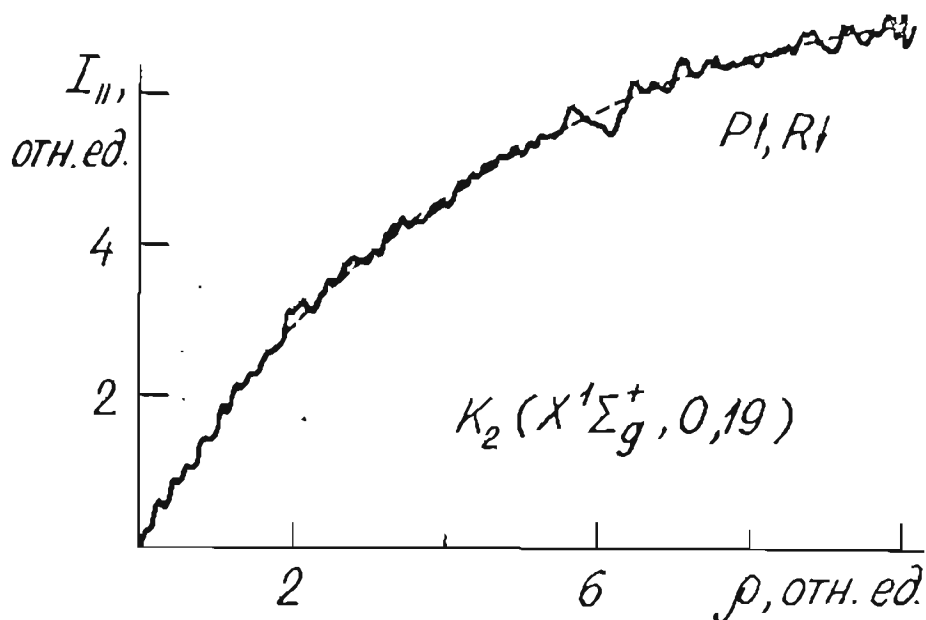


Рис. 1.20. Экспериментальная и расчетная (штриховая линия) зависимость от ρ интенсивности ЛИФ $I_{||}$ на линии R_7 ; температура $T = 523$ К..

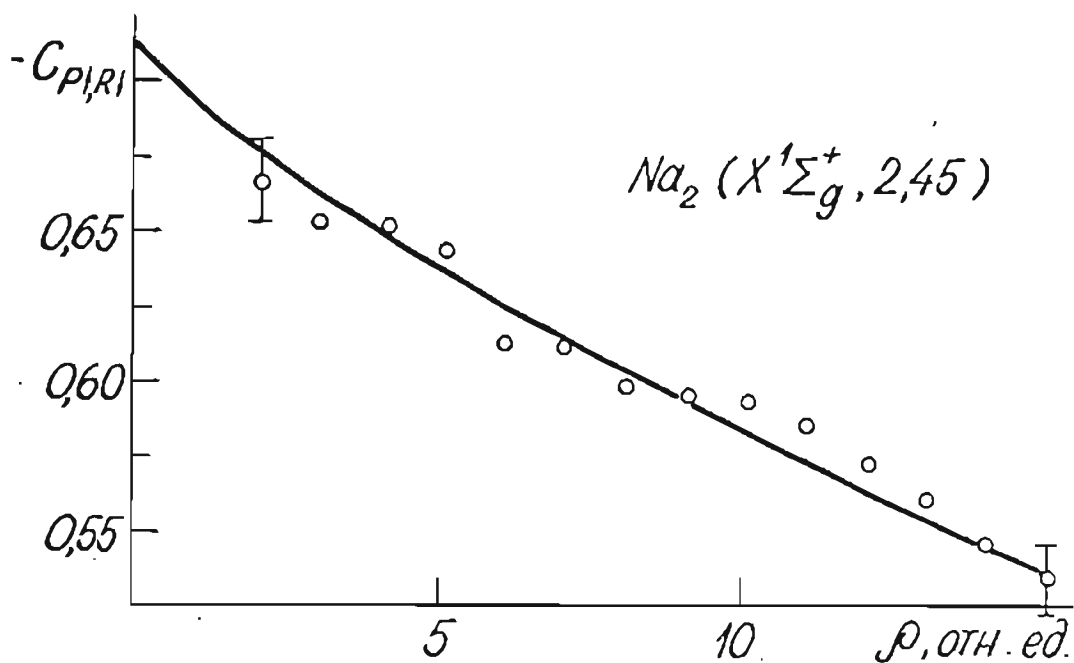


Рис. 1.21. Экспериментальные значения степени циркулярности в зависимости от плотности мощности возбуждения; $T = 633$ К. Сплошная кривая соответствует расчету по выражениям из табл. 1.3.

ное возбуждение; отметим, что для параметра $\lambda = 10$ расчет дает $V_j'' = 0,4$.

Приведенные здесь результаты, опубликованные в /36, 38, 39, 42/, позволяют отождествить зарегистрированные явления нелинейной зависимости интенсивности ЛИФ и уменьшения степени ее поляризации от мощности возбуждения с оптическим выстраиванием либо ориентацией отдельных ЭВ-уровней основного электронного состояния Na_2 и K_2 . Позднее эффекты выстраивания и ориентации основного состояния были зарегистрированы нами также на других молекулах, в частности, димерах теллура, см. ниже разд. 3 и 5. Соответствие экспериментальных и расчетных кривых позволяет принять, что используемая модель в данных условиях применима для описания, и определяемые значения параметра оптической накачки $\lambda = \Gamma_p/\gamma$ можно использовать по крайней мере для оценки релаксационных констант.

1.4.2. Определение констант скорости и сечений релаксации

Если безразмерный параметр накачки $\lambda = \Gamma_p/\gamma$ известен, то для определения суммарной скорости релаксационных процессов γ необходимо знать скорость поглощения Γ_p . Ее определение прямым измерением коэффициента поглощения в ячейке практически невозможно в реальных условиях возбуждения, см. п. 1.2.3, рис. 1.5, т.к. во-первых, поглощается слишком малая доля лазерного излучения, а, во-вторых, возбуждаются одновременно несколько ЭВ-переходов. Преодоление этих трудностей накладывает очень высокие требования к частотному контуру ОКГ, а также к созданию значительного оптического пути с соблюдением однородности концентраций; последнее обстоятельство не позволило в частности, авторам /129/ определить эффективные сечения при соударениях $Na_2(X'\Sigma_g^+) + Ar$,

см. ниже разд.2. Преимущества флуоресцентного метода рассмотрены, например, в /15,20/. Оставалось в рамках излагаемого в настоящем разделе способа детектирования интенсивности и поляризации ЛИФ в условиях стационарного возбуждения без наложения внешнего магнитного поля, представляется целесообразным использовать для определения Γ_p метод измерения абсолютной интенсивности резонансной серии ЛИФ, что и было реализовано в наших экспериментах /36,39,40 - 44/. Метод базируется на том, что для конкретных переходов в щелочных димерах в рабочем диапазоне достаточно низких концентраций квантовый выход близок к единице. Это следует из детального количественного изучения процессов дезактивации энергии оптического возбуждения в щелочных парах, см. /130,131,132/, а также из значений сечений, приведенных ниже в п. I.5.

Пусть η_{abs} - количество квантов лазерного излучения, поглощенных в единицу времени в единице объема в результате перехода $(\alpha'', \nu_a'', J_a'') \rightarrow (\alpha', \nu_b', J_b')$. При ЛП возбуждении Q-перехода для случая, когда нет выстраивания нижнего уровня, из классического рассмотрения, см. п. I.3.2, можно получить

$$\eta_{abs} = \frac{n_{\nu_a'' J_a''} \Gamma_p}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \nu \sin \nu d\nu d\varphi = \frac{\Gamma_p n_{\nu_a'' J_a''}}{3}, \quad (I.32)$$

$$N_{\nu_b' J_b'} = \frac{\Gamma_p}{3\Gamma_{sp}} n_{\nu_a'' J_a''},$$

где $n_{\nu_a'' J_a''}$ - концентрация молекул на нижнем уровне, $N_{\nu_b' J_b'}$ - на верхнем. Интенсивность в цикле $\nu_a'', J_a'' \rightarrow \nu_b', J_b' \rightarrow \nu_c'', J_c''$

$$I_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'} = N_{\nu_b' J_b'} A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'} = \frac{\Gamma_p A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'} n_{\nu_a'' J_a''}}{3\Gamma_{sp}}, \quad (I.33)$$

где $A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'} = \Gamma_{bc}$ - коэффициент Эйнштейна перехода $\nu_b' J_b' \rightarrow \nu_c'' J_c''$. В (I.33) предполагается, что выстраивание верхнего уровня, т.е.

f_0^2 , см. (I.27), не регистрируется, что, как указывалось, воз-

можно при наличии анализатора под "магическим" углом $\nu_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$. В остальных случаях появляется специальный коэффициент. см. Прил. 3. Зная $A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'}$, $n_{\nu_a'' J_a''}$, Γ_{sp} , можно из измеренной абсолютной интенсивности определить искомую величину скорости поглощения Γ_p . Определение $A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'}$ требует дополнительной информации (надежных значений ФФК, ζ -центроид, см. /18/), и было нами осуществлено позднее для $B' \Pi_u \rightarrow X' \Sigma_g^+$ -системы K_2 в /133/, см. п. 5.2. В описываемой же серии экспериментов значения $A_{\nu_c'' J_c''}^{\nu_b' J_b'}$ не использовались, а измерялся суммарный по всем линиям резонансной серии ЛИФ квантовый поток. Переход к абсолютным величинам производился сравнением с яркостью эталонного источника, см. подробнее Прил. 3; характерная погрешность при определении Γ_p составляла около 30%.

Зная χ и Γ_p , определялась скорость релаксации γ . Переход от γ к суммарной константе скорости столкновительных процессов, в которых созданное оптическое выстраивание либо ориентация молекул A_2 релаксирует при соударениях с частицами X в реакции (I.2), можно осуществить в предположении аддитивности скоростей столкновительной γ_{col} и пролетной γ_0 релаксации (что как указано в п. I.3.2 по сути и принимается при описании процесса балансным уравнением типа (I.7); о правомерности такого приближения см. ниже п. 2.2.I) в виде

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_{col} = \gamma_0 + \kappa_2 N_X, \quad (I.34)$$

где N_X - концентрация частиц X . Переход от константы скорости κ_2 к суммарному эффективному сечению σ_{tot} , усредненному в предположении максвелловского распределения по относительным скоростям ν_2 , осуществляется /96/ через

$$\kappa_2 = \sum_i \left[Z^{(i)} \int \nu_2 \sigma^{(i)}(\nu_2) f(\nu_2) d\nu_2 \right] \approx \sum_i Z^{(i)} \bar{\nu}_2 \bar{\sigma}^{(i)}, \approx \quad (I.35)$$

$$\approx \bar{v}_2 \sigma_{tot} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi \mu_{A_2-X}}} \sigma_{tot} ,$$

где $Z^{(i)}$ - функция распределения по каналам i , вносящим вклад в σ_{tot} , см. (I.2), μ_{A_2-X} - приведенная масса. Переход от $\sigma^{(i)}$ к σ_{tot} осуществляется в предположении, что $Z^{(i)}$ остается постоянной в диапазоне изменения концентрации N_X .

Экспериментально зарегистрированная зависимость степени поляризации P от концентрации атомов Na приведена на рис. I.22а для оптического выстраивания трех КВ-уровней (3,43), (14,49) и (2,99) состояния $Na_2(X)$ при селективном поглощении линий 488,0 нм и 514,5 нм Ar^+ -ОКГ. Соответствующие квантовые числа Q -переходов приведены в Прил. 2; идентификация по данным /19/. Стоит обратить внимание на то, что здесь степень поляризации растет с ростом давления паров - случай, обратный столкновительной деполаризации возбужденного уровня, которая не проявляется в данном диапазоне температур и концентраций: $T = (559 - 600)$ К, $N_{Na} = (1,8 - 7,4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, концентрация молекул $N_{Na_2} = (1,2 - 8,2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, см. /127/. Измерения проводились на линиях: Q_0 при переходе с (3,43), Q_9 при переходе с (2,99) и Q_2 при переходе с (14,49). Возбуждение производилось линиями Ar^+ -ОКГ ЛГ-106М мощностью 0,8 Вт; профиль луча был близок к гауссовому с шириной 1,8 мм. Значение Γ_p определялось для одной температуры. Так, при $T = 592$ К, рис. I.22б-1, величина Γ_p для перехода $(X^1\Sigma_g^+, 3, 43) \rightarrow (B^1\Pi_u, 6, 43)$ имела значение $\Gamma_p = 1,1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, откуда $\gamma = \chi^{-1} \Gamma_p = 0,82 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Множитель $\sqrt{T/T_0}$ в зависимости рис. I.22 введен для учета $\bar{v}_2 \sim \sqrt{T}$. Суммарное эффективное сечение при соударении $Na_2(X^1\Sigma_g^+, 3, 43)$ с атомами Na , усредненное по серии подобных экспериментов, составляет $\sigma_{tot} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, при соответствующей константе скорости $K_2 = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Измерение P в зависимости от

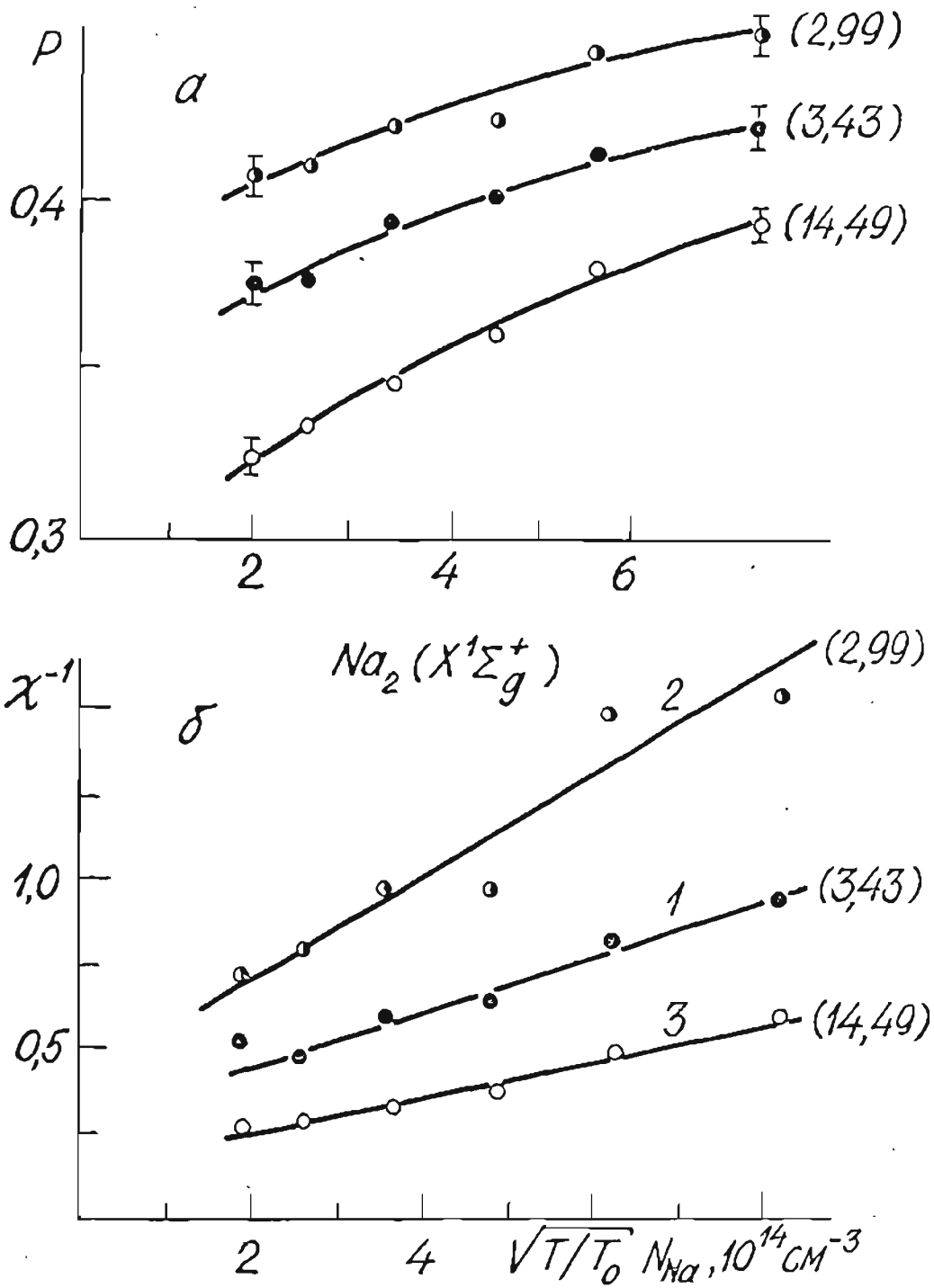


Рис. I.22. Зависимость от концентрации атомов Na : а - степени поляризации ρ ; б - величины $\chi^{-1} = \gamma/\Gamma_p$.

N_{Na} в условиях одновременного поглощения с трех ЭВ-уровней позволило, проведя лишь измерения относительных квантовых потоков соответствующих резонансных серий, определить отношения эффективных сечений из направляющих коэффициентов прямых на рис. I.22б; усредненные по нескольким сериям экспериментов значения отношений составляют $\sigma_{tot}(14,49)/\sigma_{tot}(3,43) = 1,6 \pm 0,4$, $\sigma_{tot}(2,99)/\sigma_{tot}(3,43) = 1,1 \pm 0,2$.

Изложенный метод применен нами в /39 - 41/ для молекулы K_2 при оптическом выстраивании уровня ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73). Влияние концентрации атомов K на степень поляризации ЛИФ демонстрирует рис. I.23. Измерения производились на линии Q_{16} ($\lambda = 688,4$ нм) при температурах от $T_0 = 480$ К до $T = 529$ К, соответствующая по данным /127/ концентрация атомов $N_K = (1,8 - 10,0) \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, димеров $N_{K_2} = (1,7 - 19,0) \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$. Ширина луча He-Ne ОКГ типа ЛГ-36А около 1,4 мм (на e^{-2}) при мощности 0,05 Вт. В этих условиях $\Gamma_p = 0,45 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ для точки $N_K = 2,7 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, рис. I.23, откуда $\gamma = 0,92 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. Усредненная по нескольким сериям экспериментов константа скорости релаксации при соударениях $K_2 + K$ есть $K_2 = (1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ см 3 с $^{-1}$, а значение суммарного эффективного сечения $\sigma_{tot}(K_2 + K) = (2 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ см 2 .

С меньшей чем для абсолютных значений погрешностью удается определить отношение эффективных сечений при столкновениях с различными партнерами. С этой целью были проведены эксперименты с добавками инертных газов He и Xe при давлениях порядка $10^{-2} - 10^{-1}$ Тор при $T_0 = 497$ К, см. рис. I.24б, в, где ΔN - концентрация He или Xe (при этом $\sqrt{T/T_0} = 1$). В случае рис. I.24а примесные газы отсутствовали, и величина $\Delta N = N - N_0$ есть изменение концентрации атомов калия с ростом температуры паров от $T_0 = 497$ К до $T = 526$ К. Меньшие, чем для условий рис. I.23 значения параметра χ связаны с большей шириной луча

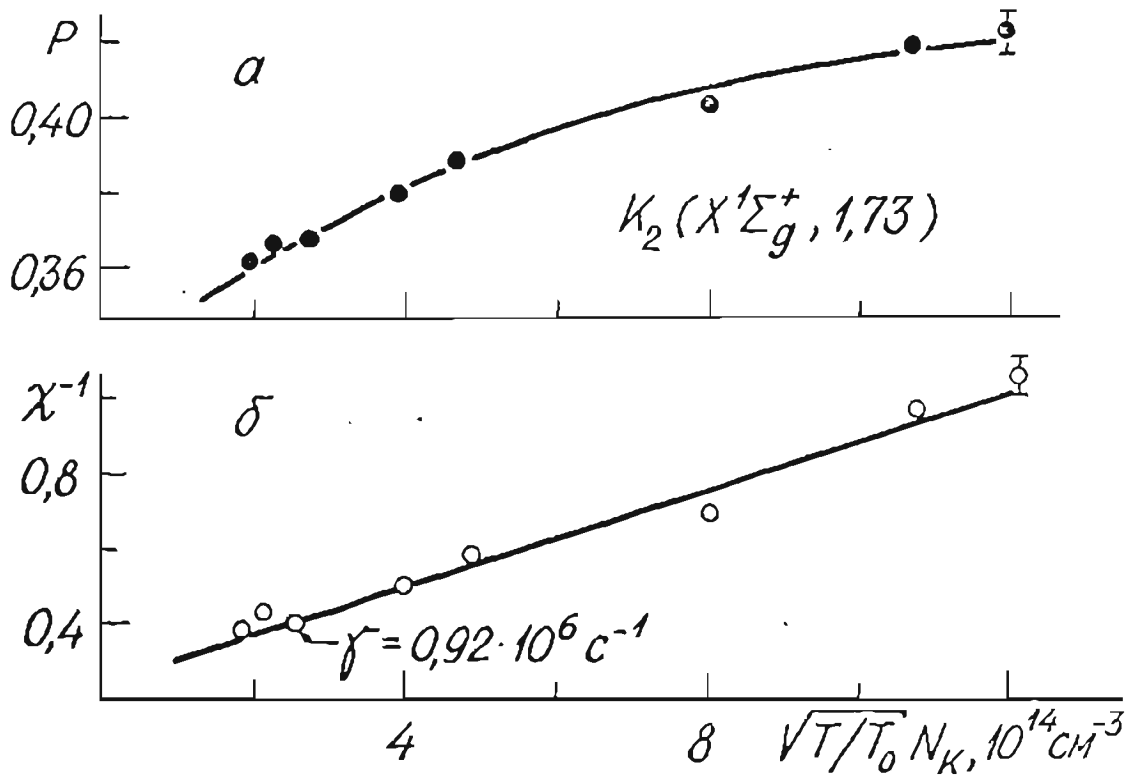


Рис. I.23. Изменение степени поляризации (а) и параметра $\chi^{-1} = \gamma/\Gamma_p$ (б) с ростом концентрации атомов N_K .

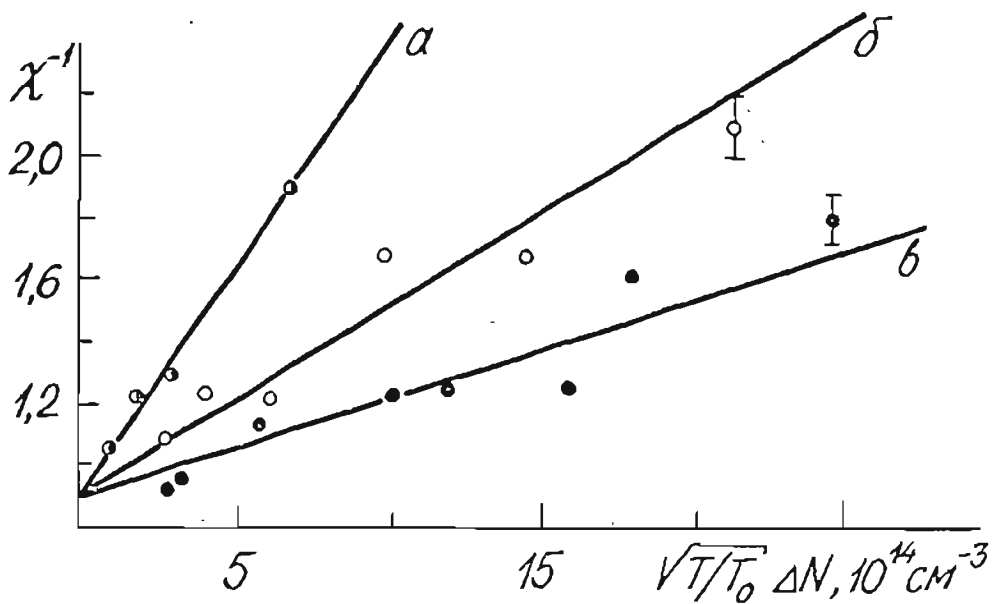


Рис. I.24. Зависимость параметра χ^{-1} при изменениях концентрации атомов: а -- К , б - He , в - Xe .

($\approx 2,8$ мм на e^{-2}). По отношению коэффициентов наклона прямых с учетом отношения приведенных масс определены отношения эффективных сечений оптически выстроенных K_2 ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73) при соударениях с атомами $\sigma_{tot}(K_2+He)/\sigma_{tot}(K_2+Xe) = 0,44 \pm 0,19$, $\sigma_{tot}(K_2+He)/\sigma_{tot}(K_2+K) = 0,16 \pm 0,02$; $\sigma_{tot}(K_2+Xe)/\sigma_{tot}(K_2+K) = 0,36 \pm 0,07$; погрешности здесь означают одно стандартное отклонение при линейной аппроксимации точек рис. I.24.

Приведенные в настоящем разделе результаты можно считать первыми, в известной мере оценочными данными о константах скорости и эффективных сечениях релаксации оптического выстраивания отдельного ЭВ-уровня двухатомных молекул Na_2 и K_2 при столкновениях с "собственными" атомами, а для K_2 также примесными атомами He и Xe . Это в первую очередь связано со значительными погрешностями при определении $\bar{\rho}$ методом абсолютных интенсивностей, а также косвенным, многоступенчатым способом перехода $P(\chi) \rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \sigma_{tot}$. Прямые методы определения χ будут рассмотрены в разд. 2. Тем не менее излагаемый здесь метод, развитый в /36,38 - 45/, оказывается полезным не только в силу достаточно простой реализации, но и из-за возможного приложения для определения абсолютной концентрации молекул в парах, см. разд. 5. Сравнение данных о релаксационных константах, полученных различными методами, будет проведено в дальнейшем; оно покажет, что результаты, изложенные в данном разделе, в пределах погрешностей близки к полученным другими методами.

I.5. Результаты экспериментов по электронновозбужденным состояниям $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$, $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$

При изложении материала предыдущего подраздела предпола-

галось, что поведение интенсивности и поляризации ЛИФ, см. рис. I.18 - I.23, отражает только процессы, влияющие на основное электронное состояние, а характеристики возбужденного состояния не меняются в исследуемом диапазоне концентраций. Это возможно при условии $\Gamma_k \gg \gamma_{\lambda}$ в схеме на рис. I.13. Однако ЛИФ непосредственно определяется характеристиками возбужденного состояния, см. выражение (I.25) в аппарате ПМ, причем влияние основного состояния всегда можно исключить, сделав возбуждение предельно слабым по сравнению с релаксацией в нижнем состоянии, т.е. $\Gamma_p/\gamma_{\lambda} \rightarrow 0$. Тогда те же характеристики ЛИФ - интенсивность, степень поляризации - позволят исследовать релаксационные процессы в возбужденном состоянии. При этом в отличие от методов для основного состояния, где необходимо нелинейное воздействие светового поля, которое связывает между собой ПМ $\varphi_{\lambda}^{\lambda}$ и не позволяет отдельно определить γ_{λ} , см. (I.19), для возбужденного состояния в линейном отклике слабого возбуждения, когда f_Q^k связаны только с $\varphi_0^{(0)}$, появляется возможность отдельно определить скорости релаксации заселенности Γ_0 , ориентации Γ_1 , выстраивания Γ_2 , см., например, монографию и обзоры /4,85, I18/. Методы не являются новыми и для двухатомных молекул, в частности, см. /134,135/ однако применены лишь для очень немногих объектов. Отметим попутно, что в ряде работ, например, /136, 137/ и др. используется несколько отличная терминология, по которой скоростью релаксации выстраивания (или ориентации) называют разность $\Gamma_k - \Gamma_{sp}$. В данной работе, как уже указывалось в п. I.3.4, мы придерживаемся терминологии /4, I17/, считая, что Γ_k и соответствующие им эффективные сечения Q_k относятся к релаксации соответствующего ПМ, см. (I.19). Исходя из сказанного, наряду с исследованием процессов в основном состоянии проводились эксперименты, в которых основное состояние "выключено"

чено" (что всегда легко реализовать с использованием той же экспериментальной методики, см. п. I.2), с целью определить релаксационные константы отдельных КВ-уровней электронновозбужденных состояний. В настоящем подразделе изложены результаты экспериментов по определению полного эффективного сечения дезактивации заселенности Q_0 для $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$ с применением модифицированного для случая трехкомпонентных смесей метода тушения ЛИФ примесными газами. Значения Q_0 получены также для $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$. Сочетание методов тушения с измерениями степени поляризации использовано для этих же объектов с целью определения отношения эффективных сечений релаксации выстраивания и заселенности Q_2/Q_0 . Нормировка производится на спонтанное время радиационного распада, известное из литературных данных, либо, в случае их отсутствия, измеренное в настоящей работе, см. разд. 2,3.

I.5.1. Молекулы $K_2(B^1\Pi_u)$

В случае молекул $K_2(B^1\Pi_u)$ судить о полном сечении релаксации Q_{tot} , определенном в смысле (I.3), можно было только из приведенных в литературе данных для соударений $K_2^* + Ar$, см. работу /I38/, в которой методом эффекта Ханле определено сечение $Q_2(K_2 + Ar) = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, причем усредненное по нескольким КВ-уровням $B^1\Pi_u$ -состояния. Представляет интерес полное сечение релаксации при соударениях с атомами K , являющимися преобладающей компонентой в парах калия. Зависимость эффективного времени жизни τ_{eff} от температуры паров получена в /I39, I40/ методом сдвига фаз, а в /I41/ по кинетике ЛИФ одновременно для нескольких КВ-уровней $K_2(B^1\Pi_u)$, возбуждаемых линией 632,8 нм He-Ne ОКГ. В /I39/ обнаружено увеличение τ_{eff}

с ростом T , что, очевидно, связано с неучетом каких-то особенностей методики эксперимента. В /140/ и /141/ из зависимости τ_{eff} от T приводятся близкие друг к другу значения сечений при релаксации $K_2^* + K$, равные соответственно $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и $(1,62 \pm 0,07) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Однако эти величины нельзя интерпретировать как полные сечения Q_{tot} по (1.3), поскольку регистрировалась вся полоса ЛИФ, возбуждаемая линией 632,8 нм He-Ne ОКГ. Тем самым из Q_{tot} исключался вклад $Q_{\Delta J}$ и $Q_{\Delta v}$, который ожидается большим, если не определяющим, см. п. 1.3.1. Парциальное сечение Q_{el}^a переноса энергии возбуждения к атомам $K(4^2P_{1/2, 3/2})$ определено в /130/ как $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Таким образом, данные о Q_{tot} для отдельного ЭВ-уровня $K_2(B^1\Pi_u, v', J')$ отсутствуют в литературе.

Известным методом определения сечений из интенсивности ЛИФ при стационарном возбуждении является тушение A_2^* примесным газом R , когда принимается, что отношение интенсивностей $I(0)/I(p)$ линейно зависит от давления p примесного газа R (прямая Штерна-Фольмера)

$$\frac{I(0)}{I(p)} = 1 + \nu p \quad (1.36)$$

Далее в согласии с (1.3) можно получить, переходя к давлению (в Торах)

$$Q_{tot}(A_2^* + R) = \frac{\nu k \sqrt{T} T_0 \Gamma_{sp}}{133,3 \bar{v}_2(A_2^* + R)} \quad (1.37)$$

где коэффициент наклона прямой (1.36) ν^{-1} измерен в Торах, остальные величины – в единицах СИ. Здесь принято, что сухой шлиф, соединяющий ячейку флуоресценции с вакуумным постом, рис. 1.4, находится при температуре паров T и обеспечивает поступление ("натекание") в ячейку уже разогретого до температуры T инертного газа из резервуара, находящегося при температуре

T_0 (комнатной). Тогда связь между измеренными при T_0 давлением газа ρ_0 в резервуаре и ρ в ячейке дается формулой

$$\rho = \rho_0 \sqrt{T/T_0} \quad (I.38)$$

Прямое применение (I.37) означает, что не учитываются соударения молекул A_2^* с другими частицами (кроме атомов примесного газа R). В то же время в трехкомпонентной смеси, которую представляют пары щелочных металлов $A_2 + A$ и примесный газ R , представляют интерес сечения соударений $Q_{tot}(A_2^* + A)$ с собственными атомами (соударениями $A_2^* + A_2$ заведомо можно пренебречь из-за $N_A \gg N_{A_2}$). Нередко эксперимент по тушению проводится при температурах, когда нельзя пользоваться (I.37), т.к. вместо Γ_{sp} имеется эффективная скорость распада $\Gamma_{eff} = \Gamma_{sp} + Q_{tot}(A_2^* + A) \bar{v}_2(A_2 + A) N_A$, учитывающая соударения $A_2^* + A$. Отметим, что уменьшать температуру с целью понизить концентрацию N_A так, чтобы этими соударениями можно было бы пренебречь, не всегда удается, т.к. возрастает роль оптической накачки нижнего состояния, а необходимое одновременное с уменьшением T ослабление мощности лазера приводит к слишком малым интенсивностям ЛИФ.

С учетом сказанного оказалось удобным несколько изменить методику эксперимента по тушению ЛИФ примесными газами с целью одновременного определения $Q_{tot}(A_2^* + R)$ и $Q_{tot}(A_2^* + A)$, как было предложено и реализовано в [133, 142, 143, 144]. Заменяя в (I.37) Γ_{sp} на Γ_{eff} и выражая средние относительные скорости \bar{v}_2 , получаем

$$\theta^{-1}(T) = \frac{\Gamma_{sp} \sqrt{\pi k \mu_{A_2-A} T_0 / 8}}{133,3 Q_{tot}(A_2^* + R)} + \frac{k \mu_{A_2-R} \sqrt{T_0} Q_{tot}(A_2^* + A)}{133,3 \mu_{A_2-A} Q_{tot}(A_2^* + R)} N_A \sqrt{T}. \quad (I.39)$$

Отсюда видно, что, если измерять $I(0)/I(\rho)$ при разных температурах T и определять $\delta^{-1}(T)$ из (1.36), то зависимость $\delta^{-1}(T)$ от произведения $N_A\sqrt{T}$ ожидается линейной и позволяет одновременно определить оба сечения, т.к. ордината при $N_A\sqrt{T} = 0$ дает $Q_{tot}(A_2^*+R)$, а коэффициент наклона прямой позволяет получить отношение $Q_{tot}(A_2^*+A)/Q_{tot}(A_2^*+R)$. Метод позволяет линеаризовать процедуру определения сечений в трехкомпонентной смеси A_2+A+R , где концентрации N_A и N_{A_2} управляются температурой насыщенных паров. Установка перед монохроматором поляризатора с осью под углом $\theta_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$, см. п. 1.3.4, позволяет однозначно связывать определяемые сечения с релаксацией заселенности,

Измерения в парах калия /133,144/ производились со всеми инертными газами He , Ne , Ar , Kr , Xe в диапазоне температур паров $T = (555 - 628)$ К, концентраций атомов калия $N_K = (2,23 - 20,3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, димеров $N_{K_2} = (0,85 - 12,1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ по данным /127/. Возбуждение производилось ослабленным до ≈ 1 мВт излучением 632,8 нм $He-Ne$ ОКГ ЛГ-38. Изучалось тушение уровня K_2 ($B^1\Pi_u$, 8, 73) по регистрации ЛИФ на выбранной линии Q_0 , выделяемой ДФС-12 при спектральной ширине выходной щели 0,016 нм. График зависимости $I(0)/I(\rho)$ от ρ примесного газа Kr приведен на рис. 1.25 для двух температур 594 К и 628 К. Зависимости такого вида применены для построения графика $\delta^{-1}(T)$ от $N_K\sqrt{T}$, см. рис. 1.26, линейная аппроксимация которого позволила определить сечение релаксации уровня при соударениях с атомами Kr как $Q_{tot}(K_2^*+Kr) = (1,76 \pm 0,14) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, а с атомами K как $Q_{tot}(K_2^*+K) = (6,82 \pm 0,54) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. При этом в (1.39) принято значение $\tau_{sp} = 11,6$ нс, определенное нами в /145/ методом эффекта Ханле именно для K_2 ($B^1\Pi_u$, 8, 73), см. разд. 3. Данные для всех инертных газов приведены в табл.1.5.

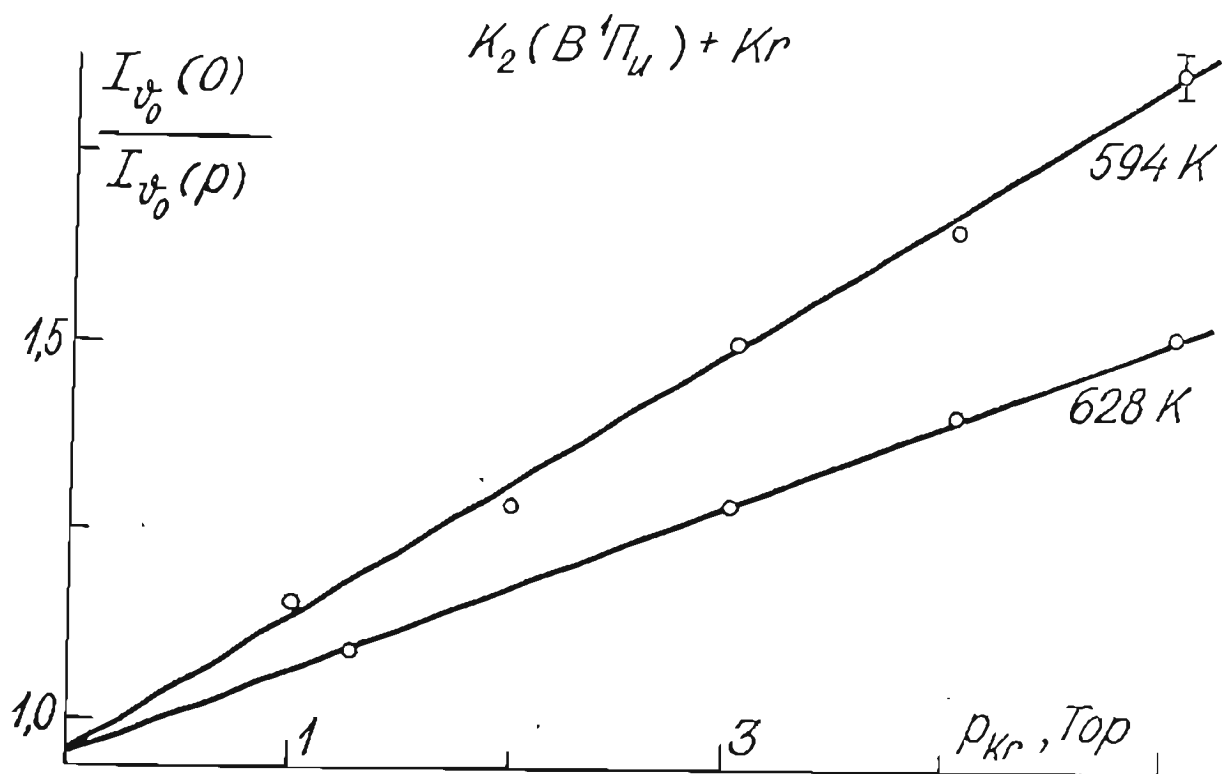


Рис. I.25. Зависимость $I(0)/I(p)$ от давления p инертного газа Kr при двух температурах резервуара с калием.

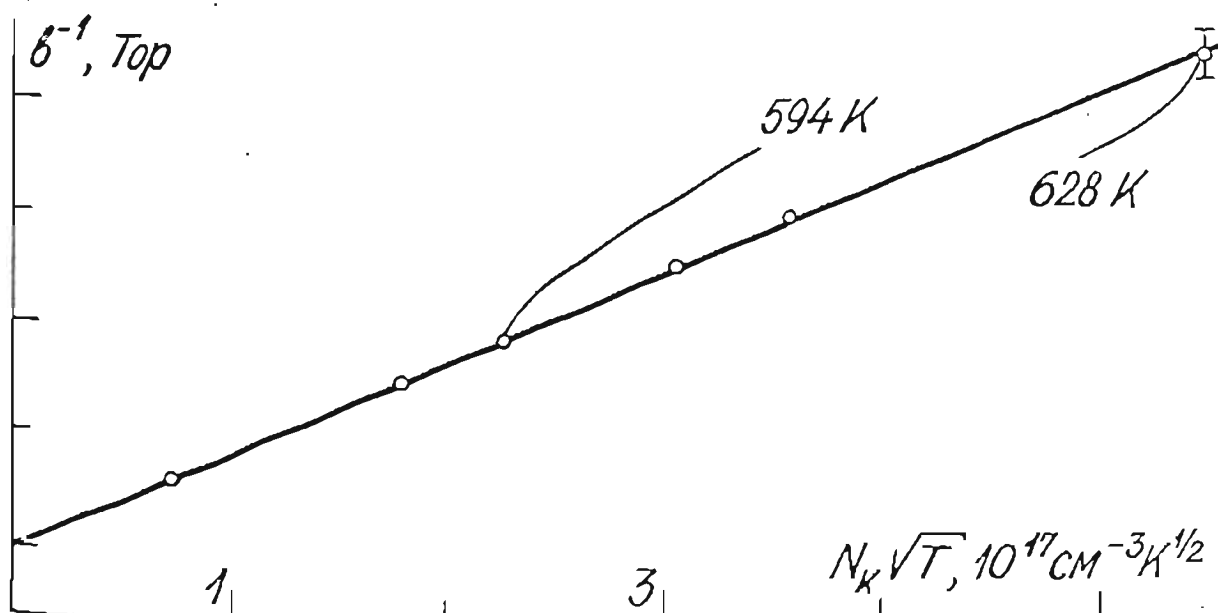


Рис. I.26. Зависимость величины δ^{-1} , обратной коэффициенту наклона прямой (I.36) для соударений $K_2^+ Kr$ от $N_K \sqrt{T}$; отмеченные точки соответствуют прямям рис. I.25.

Таблица I.5

Суммарные эффективные сечения и константы скорости релаксации (для $T = 555$ К) при соударениях K_2 ($B^1\Pi_u, 8,73$) с атомами

X	$Q_{tot}(K_2^*+X),$ 10^{-14} см^2	$k_2(K_2^*+X),$ $10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
He	$0,87 \pm 0,07$	$1,50 \pm 0,12$
Ne	$1,26 \pm 0,12$	$1,10 \pm 0,13$
Ar	$1,36 \pm 0,13$	$0,91 \pm 0,07$
Kr	$1,76 \pm 0,14$	$0,95 \pm 0,07$
Xe	$1,95 \pm 0,33$	$0,95 \pm 0,16$
K	$6,42 \pm 0,72$	$4,5 \pm 0,5$

Величина сечений для соударений с K есть среднее из пяти значений, полученных при измерениях с каждым инертным газом. Указанная в табл. I.5 погрешность есть одно стандартное отклонение. Отметим, что при всей простоте метода здесь требуется весьма точное измерение отношений $I(0)/I(\rho)$; в наших экспериментах ошибка была порядка 1%. Это достигалось соответствующим выбором времени накопления при счете фотонов. В экспериментах учитывался сплошной фон, контролируемый на расстоянии $\pm 0,5$ нм от длины волны регистрируемой линии Q_d , который несколько менялся с изменением температуры паров и давления газа. Контроль за постоянством величины $I(0)$ проводился ее измерением до и после напуска газа.

Из табл. I.5 видно, что суммарное сечение при соударениях K_2^*+K весьма велико ($\sim 10^{-13} \text{ см}^2$) и значительно превышает приведенные в [40, 141], чего и следовало ожидать, исходя из обсужденных обстоятельств. Значения констант скорости мало зависят

от рода инертного газа, а для Ne , Ar , Kr , Xe вообще совпадают в пределах погрешностей, что означает $Q_{tot}(K_2^*+R) \sim \mu_{K_2-R}^{1/2}$. Более подробное обсуждение данных вынесено в разд. 5.

Приведенные в табл. I.5 константы относятся к распаду заселенности; представляет интерес сравнить их с сечениями релаксации других ПМ, в частности, выстраивания. Такую возможность, как уже указывалось в п. I.3.4, дает комбинация метода тушения с измерением степени поляризации P либо выстраивания P_{al} , см. (I.28) и (I.29). Выражая Γ_2/Γ_0 из (I.28) и переходя к отношению сечений Q_2/Q_0 , можно получить

$$\frac{Q_2}{Q_0} = \frac{(0,6\rho^{-1}-0,2)I\nu_0(0)/I(\rho) - 1}{I\nu_0(0)/I\nu_0(\rho) - 1}, \quad (I.40)$$

где $I\nu_0$ - интенсивность ЛИФ, измеренная с поляризацией под углом $\nu_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$ к \vec{E} . Результаты эксперимента для K_2 ($B^1\Pi_u, 8, 73$) + Ar по /106/ приведены на рис. I.27: степень поляризации измерялась по первому варианту, см. п. I.2.3. Видно, что P практически не меняется при имевшем место P_{Ar} до 3 Тор, в то время как ЛИФ потушена почти вдвое. Из данных рис. I.27а,б по (I.40) получено отношение $Q_2/Q_0 = 1,03 \pm 0,01$, указывающее на неэффективность чисто деориентирующих соударений.

I.5.2. Молекула NaK ($D^1\Pi$)

В последнее время растет интерес к смешанным двухатомным молекулам щелочных атомов. Наиболее подробно исследованы молекулы NaK , в частности, методами ЛИФ /135,146 - 153/. Основной задачей этих работ было получение спектроскопических констант, см. Прил. I. Расшифрованные переходы $X-D$ и $X-C$ -полосы при возбуждении линиями Ar^+ -лазера приведены в Прил. 2. В

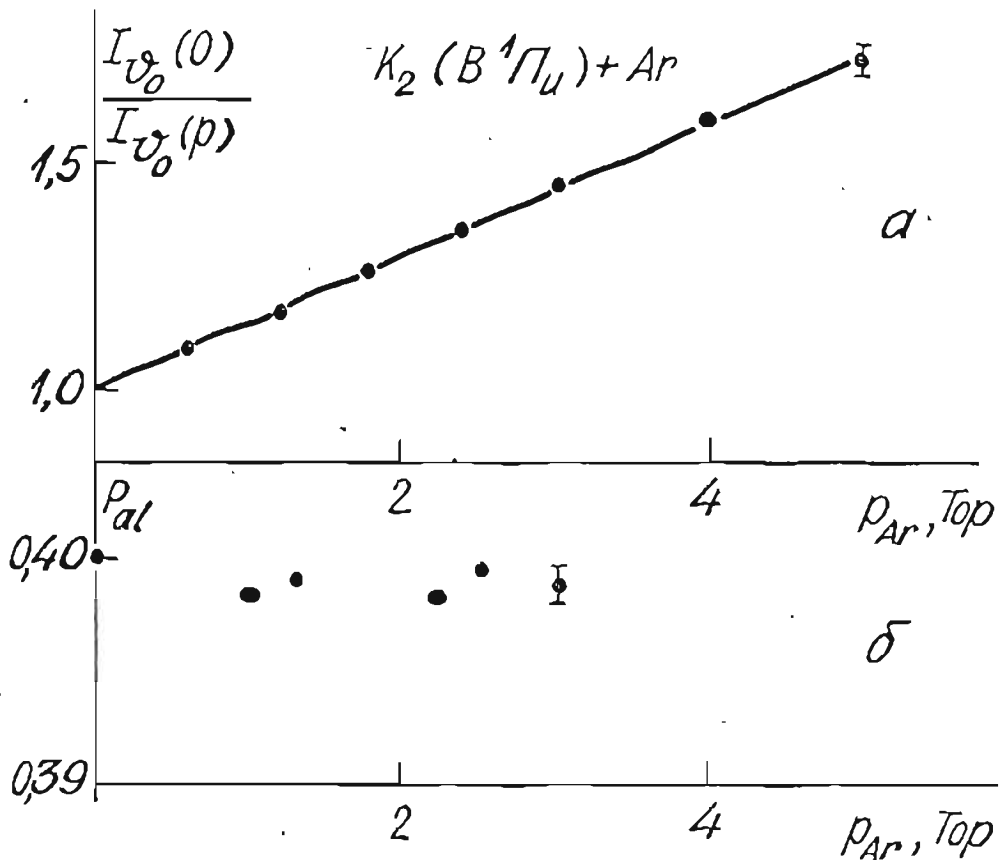


Рис. 1.27. Тушение ЛИФ (а) и зависимость степени поляризации P (б) от давления Ar для $K_2 (B^1\Pi_u, 8,73)$.

/146,147,149/ изучен столкновительный перенос между состояниями $D^1\Pi \rightarrow d^3\Pi$ с последующим излучением на $a^3\Sigma$, а также перенос энергии электронного возбуждения на атомы $K(4^2P_j)$, $Na(3^2P_j)$. В /148/ И.П.Фадеем с соотр. определены времена жизни ряда ЭКВ-уровней $NaK(D^1\Pi)$, что дало возможность Д.Мак Каффри и др. /135/ определить сечения вращательных переходов $Q_{\Delta J}$ с фиксированными $J'_i - J'_f = \Delta J$ при столкновениях с He по сателлитным линиям в спектре ЛИФ. Однако в литературе не приводятся данные о полном сечении дезактивации энергии Q_{tot} при соударениях с инертными газами. В то же время в работе Д.Мак Каффри и др. /150/ сообщается о необычном влиянии примесного газа He , вызывающего не тушение, а вначале (до 3 Тор) рост интенсивности ЛИФ. Одновременно с этим авторы /150/ сообщают об аномальном увеличении

степени циркулярности $C_{P,Q}$ для P, R -переходов и, что самое удивительное, о появлении заметной (до нескольких процентов) величины C_Q на Q -переходах для $J'_g \gg I$ (например, $J'_g = 93$), что противоречит известным представлениям, по которым $C_Q \sim 1/(J')^2 / I$; отметим, что авторы /150/ исключают какие-либо эффекты оптической накачки нижнего состояния.

Сказанное послужило основанием выбора NaK в качестве объекта исследования с применением описанной в п. 1.5.1 методики для определения полных эффективных сечений $Q_{tot}(NaK^{*+} + X)$, а также выяснения возможных особенностей поведения интенсивности и степени поляризации при соударениях с атомами инертных газов и калия в натрий-калиевых парах при ЛП возбуждении; полученные результаты приведены в /142,143/. Натрий-калиевые пары (в отношении $[Na]/[K] = 1 : 4$, обеспечивающем наилучшие условия для возбуждения NaK в сложной смеси K, Na, K_2, Na_2, NaK) в ячейке типа рис. 1.4б облучались ослабленной линией 476,5 нм Ar^+ -окт ЛГ-69. Для измерений в спектре ЛИФ выбрана Q -линия $(D^1\Pi, 17, 94) \rightarrow (X^1\Sigma^+, 38, 94)$. Измерялись интенсивности $I_{||}, I_{\perp}$, из которых определялись I_0, I_2, P_{al} по (1.29); индекс нулевого приближения здесь опущен. На рис. 1.28а приведены отношения $I_0(0)/I_0(p)$ в зависимости от давления He , из которых видно, что He линейно тушит ЛИФ и нет аномалий, о которых упоминают авторы /150/. На рис. 1.28б приведены соответствующие значения степени выстраивания P_{al} (1.29). Из данных рис. 1.28 используя выражение

$$\frac{Q_2}{Q_0} = \frac{0,4 P_{al}^{-1} I_0(0)/I_0(p) - 1}{I_0(0)/I_0(p) - 1}, \quad (1.41)$$

получено $Q_2/Q_0 = 0,99 \pm 0,02$. Формулу (1.41) оказалось более

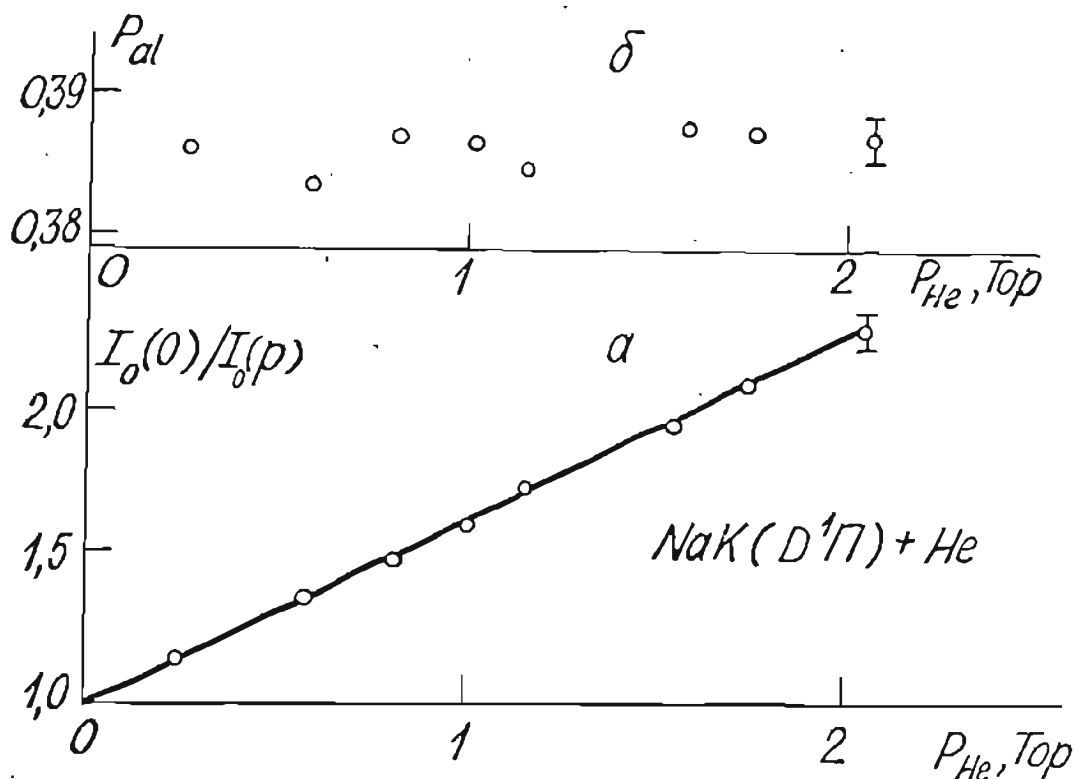


Рис. 1.28. Зависимость от давления He : а - отношения интенсивностей $I_0(0)/I_0(p)$; б - степени выстраивания P_{al} .

удобно использовать, чем (1.40), т.к. не требуется отдельных измерений I_{ν_0} , и вся информация рис. 1.28а,б получается из измеренных $I_{||}$, I_{\perp} с учетом (1.29).

Для перехода к сечениям необходимо учесть соударения NaK^* с атомами K , являющимися преобладающей компонентой в парах. На рис. 1.29 приведены графики полученных из (1.36) значений δ^{-1} в зависимости от $N_K \sqrt{T}$ для соударений с Ne и Ar в диапазоне $T = (540 - 645)$ К; значения N_K рассчитывались для бинарной смеси $[Na]:[K] = 1 : 4$ с использованием констант по [22] в предположении выполнения закона Рауля. Зависимости, подобные рис. 1.29, получены и для других инертных газов; их ли-

неаризация по (I.39) позволила определить значения сечений $Q_{tot}(NaK^{*+K})$, приведенных в табл. I.6 (погрешности есть одно стандартное отклонение). Нормировка проводилась на $\sqrt{sp}^{-1} = 16,1$ нс по данным /148/. Сечение при соударениях с K усредне-

Таблица I.6

Суммарные эффективные сечения Q_{tot} и константы скорости k_2 ($T=563$ К) релаксации $NaK(D^1\Pi_u, I7, 94)$ при соударениях с атомами инертных газов и калия

X	$Q_{tot}(NaK^{*+X}),$ 10^{-14} см^2	$k_2(NaK^{*+X})$ $10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
He	$1,37 \pm 0,04$	$2,46 \pm 0,07$
Ne	$2,13 \pm 0,05$	$1,88 \pm 0,04$
Ar	$2,19 \pm 0,06$	$1,53 \pm 0,04$
Kr	$2,57 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,03$
Xe	$3,12 \pm 0,08$	$1,66 \pm 0,04$
K	$9,00 \pm 0,50$	$6,34 \pm 0,35$

но по измерениям со всеми инертными газами. Отметим, что в монографии /20/ приведена зависимость Γ_{eff} от давления K для $NaK(D^1\Pi)$; хотя значение сечения не приводится, из рисунка можно получить величину, близкую к 10^{-13} см^2 , что хорошо согласуется с результатом из табл. I.6.

Установлено также, см. рис. I.30, что соударения $NaK(D^1\Pi)$ с атомами K не вызывают деполяризации ЛИФ. Отметим, что именно соударения с K выдвигались авторами /150/ в качестве причины наблюдавшихся в их экспериментах аномалий. Можно однако увидеть, что предлагаемая Д.Мак Каффи и др. модель не может реализоваться в условиях описываемого ими эксперимента. Действительно, появление C_Q и f_0^1 по сути означало бы создание ПМ f_0^1 из f_0^2 , f_0^0 , т.е. переход выстраивания в ориентацию при

изотропных столкновениях в отсутствие внешнего поля, что невозможно /154/. Даже если предположить наличие каких-либо продоль-

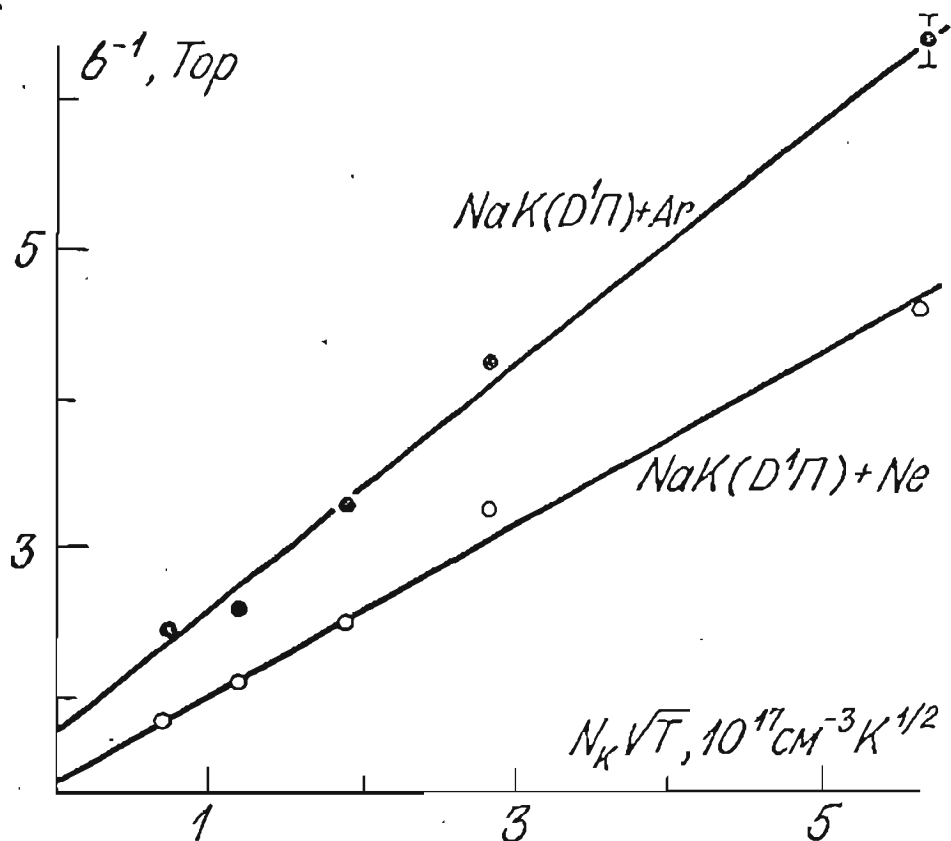


Рис. 1.29. Зависимость β^{-1} , где β - коэффициент наклона прямых Штерна-Фольмера (1.36), от $N_K \sqrt{T}$; N_K - концентрация калия в натрий-калиевых парах.

ных потоков, т.о. требуется нарушение осевой симметрии в релаксационном процессе. Но и в этом случае после перехода f_0^2 в $f_{\pm 1}^2$ и затем в $f_{\pm 1}^1$ /155,156/ не создается продольной ориентации f_0^1 . Отметим, что процесс перехода выстраивания в ориентацию рассмотрен теоретически в /154 - 157/ и изучался экспериментально на атомах неона /158,159/. Во всех случаях имели место анизотропные столкновения в присутствии магнитного поля, вызывающие требуемые нарушения сферической симметрии задачи.

Приведенные соображения вместе с результатами наших экспериментов по $\text{NaK}(D^1\Pi)$ позволяют сделать вывод о том, что интерпретация, даваемая авторами /150/ по поводу зарегистрирован-

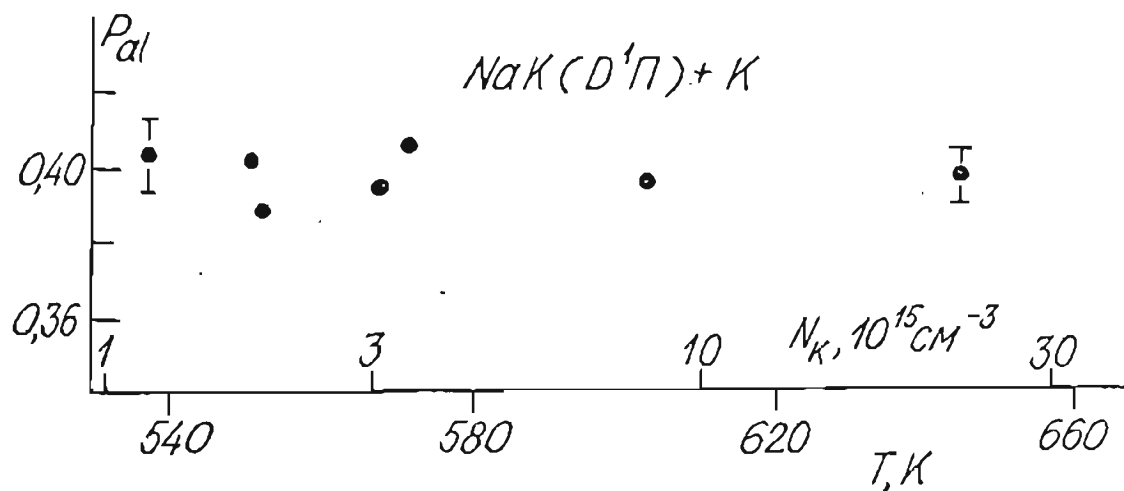


Рис. 1.30. Температурная зависимость степени выстраивания P_{al} .

ных ими аномалий в тушении и степени ориентации этого состояния, противоречат описываемым условиям их эксперимента. Нам трудно сказать что-то более определенное о причинах этого противоречия; возможно, эффект вызван некорректной расшифровкой сложного спектра ЛИФ либо неверным учетом спектрального фона. Следует учесть также сложную конструкцию печи типа тепловой трубы в работе /150/.

1.5.3. Молекулы $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$

Объектом применения описываемой методики были также молекулы Te_2 в парах изотопа теллура ^{130}Te , результаты изложены в /160,161/. При имевших место в экспериментах температурах (600 - 750) К димеры являются преобладающей ($\approx 99\%$) компонентой в насыщенных парах, как следует из данных /162,163/. В литературе отсутствовали данные о релаксационных константах Te_2 ;

основное внимание уделялось анализу спектров и определению спектроскопических постоянных /164 - 168/, см. Прил. I,2. Возможность применить метод тушения ЛИФ при стационарном возбуждении для проведенных нами измерений пролонгации жизни $^{130}\text{Te}_2(\text{AO}_u^+, \text{BO}_u^+)$, см. разд. 2.

Зависимость интенсивности и степени поляризации от давления He и Xe измерялась для ряда ЭВ-уровней AO_u^+ - и BO_u^+ - состояний $^{130}\text{Te}_2$, возбуждаемых ослабленными по мощности линиями 488,0 нм, 496,5 нм, 514,5 нм Ar^+ -лазера "Спектра-Физикс I7I - 08". Возбуждались переходы P , R - типа, см. Прил. 2. Графики Штерна-Фольмера $I_{\nu_0}(0)/I_{\nu_0}(\rho)$ типа приведенных на рис. I.3Iа использовались для определения суммарных эффективных сечений релаксации заселенности, приведенных в табл. I.7.

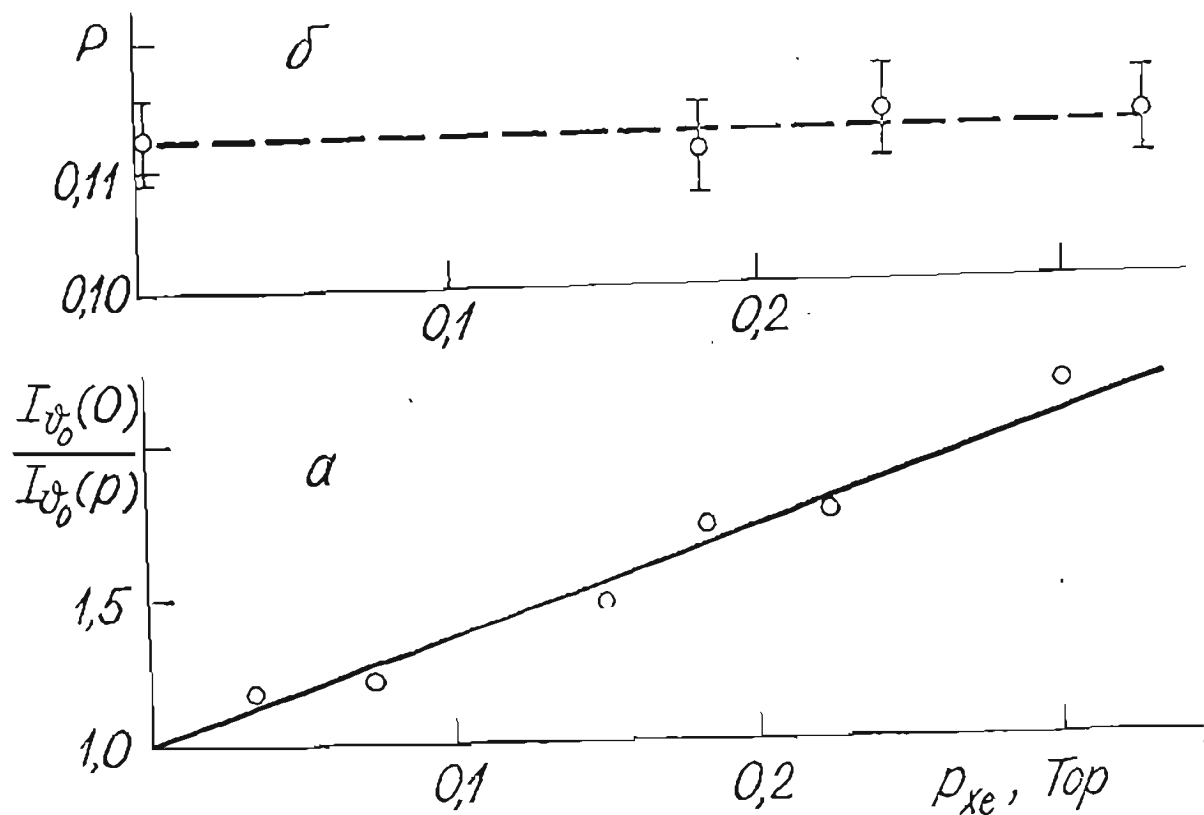


Рис. I.3I. Зависимость от давления ρ примесного газа Xe
 а - отношения интенсивностей, б - степени поляризации.

Таблица I.7

Полные эффективные сечения релаксации при соударениях $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$ с He и Xe, определенные методом тушения ЛИФ /160/

λ возб., нм	α', ν', J'	$Q_{tot}(Te_2^* + He),$ 10^{-14} см^2	$Q_{tot}(Te_2^* + Xe)$ 10^{-14} см^2
514,5	$AO_u^+, 11,53$	$0,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$
488,0	$BO_u^+, 3,251$	—	$0,7 \pm 0,2$
496,5	$BO_u^+, 0,107$	$0,4 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$

Измеренные значения степени поляризации рис. I.316, использовались для определения отношения сечений релаксации выстраивания и заселенности из формул, которые для переходов P, R-типа имеют вид

$$P_{R,R} = \frac{3}{20 \Gamma_2 / \Gamma_0 + 1} \quad (I.42)$$

$$\frac{Q_2}{Q_0} = \frac{(0,15P^{-1} - 0,05) I_{\nu_0}(0) / I_{\nu_0}(\rho) - 1}{I_{\nu_0}(0) / I_{\nu_0}(\rho) - 1} \quad (I.43)$$

Для соударений $Te_2(AO_u^+, 11,53) + Xe$ отношение сечений $Q_2/Q_0 = 1,05 \pm 0,07$, что демонстрирует неэффективность деполяризующих соударений.

Заключение по первому разделу

В начале раздела проанализированы методы, позволяющие создать анизотропное распределение по магнитным подуровням для основного электронного состояния двухатомных молекул. Обоснован выбор метода селективного поглощения (оптической накачки "опус-

тошением") с регистрацией по изменениям в интенсивности и степени поляризации лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). В данном разделе рассмотрено только стационарное возбуждение ЛИФ в отсутствие внешнего магнитного поля.

Описана базовая экспериментальная установка и методика экспериментов по измерению характеристик ЛИФ двухатомных молекул в термических парах элементов. Основное внимание уделено описанию условий возбуждения линиями газовых ОКГ, а также методам, позволяющим с достаточно высокой точностью измерять изменения поляризации слабых световых потоков в режиме счета фотонов.

На основе анализа конкретных экспериментальных условий возбуждения и механизмов релаксации обоснована модель описания "незамкнутого" цикла оптической накачки, когда селективное по магнитным подуровням опустошение ЭВ-уровня конкурирует преимущественно с безызлучательными переходами в основном электронном состоянии. В определенных условиях процесс можно характеризовать одной суммарной константой релаксации нижнего уровня γ . Основным столкновительным процессом являются переходы в системе КВ-уровней, а при уменьшении их роли доминирующей становится безызлучательная релаксация из-за термического движения (пролета) накачиваемых молекул через зону луча накачки.

Принятая модель позволяет осуществить теоретическое описание процесса. Рассмотрены три варианта описания. Первый способ заключается в использовании для предела бесконечно больших угловых моментов (весьма хорошее приближение для двухатомных молекул) классического аппарата квазиплотности вероятности в представлении сферических углов θ , φ . Описание отличается наглядностью; оно сформулировано с учетом пространственного движения через луч накачки произвольного профиля. Второй вари-

ант описания в квантовомеханическом JM -представлении, записан для конечного углового момента; он удобен, если ограничиться рассматриваемым в данном разделе случаем отсутствия внешнего магнитного поля (некогерентное возбуждение), а также наиболее простой моделью релаксации (отсутствие деполяризующих соударений). Третий способ использует аппарат поляризационных моментов (ПМ) или Jq -представление позволяющее наиболее рациональным образом описать релаксационные процессы. Выявлена роль и взаимосвязь ПМ различного ранга; при этом не удается в ЛИФ отделить скорости релаксации отдельных ПМ основного состояния J_x .

Экспериментально эффект созданного оптического выстраивания и ориентации основного состояния отождествлен на отдельных КВ-уровнях димеров натрия $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ и калия $K_2(X'\Sigma_g^+)$ по зависимости интенсивности и поляризации от мощности накачки. Установлено, что при скромных уровнях плотности мощности (1 - 10)Вт см⁻² достигается значительный, уверенно регистрируемый эффект. Аппроксимация полученных экспериментальных зависимостей расчетными кривыми свидетельствует в пользу применимости принятой модели описания для условий проведенных экспериментов (не слишком большие параметры накачки $\lambda \approx 1$, преобладание столкновительных условий релаксации над "пролетом" через луч). Это позволило применить полученные зависимости для определения параметра накачки $\lambda = \Gamma_p / \gamma$. Для перехода к скорости релаксации γ необходимо знать скорость поглощения Γ_p , для чего в данном разделе использовано измерение абсолютной интенсивности резонансной серии. Зависимость γ от концентрации атомов Na и K (преобладающей компоненты в соответствующих парах) позволила определить суммарное эффективное сечение релаксационных процессов $\sigma_{tot}(Na_2 + Na)$ и $\sigma_{tot}(K_2 + K)$. Сечения практически не отличаются для различных КВ-уровней. Определены также отношения

сечений при соударениях $K_2(X'\Sigma_g^+, v_a'', J_a'')$ с атомами примесных газов He и Xe . Абсолютные значения сечений имеют порядок 10^{-14} см^2 ; в данном разделе они определены со значительной погрешностью (порядка 40% - 50%), в основном связанной с определением Γ_p по абсолютной интенсивности.

Заключительная часть раздела посвящена изучению релаксационных характеристик электронновозбужденных ЭВ-уровней, что оказалось удобным осуществить измерением тех же величин (интенсивности и поляризации ЛИФ) при ослабленной накачке, т.е. при "линейном" отклике, когда основное состояние "выключено". Сочетание метода тушения ЛИФ, в том числе модифицированного для трехкомпонентных смесей, с измерениями поляризации позволило определить как суммарное эффективное сечение релаксации заселенности, так и отношение сечений релаксации выстраивания и заселенности при соударениях $K_2^*(B^1\Pi_u)$, $NaK^*(D^1\Pi)$ с атомами калия и всех инертных газов, а также $Te_2^*(AO_u^+, BO_u^+)$ с He и Xe . Применялась нормировка на спонтанное время радиационного распада, в ряде случаев специально измеренное в данной работе, см. разд. 2, 3. Установлено, что отношение сечений релаксации выстраивания и релаксации во всех случаях близко к единице, что говорит о неэффективности деполаризующих соударений.

2. КИНЕТИКА ПЕРЕХОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ КАК МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ

2.1. Сущность метода

В предыдущем разделе упоминалось о трудностях определения констант скорости и сечений столкновительной релаксации оптически выстроенных в основном электронном состоянии двухатомных молекул, возникающих при использовании стационарного оптического возбуждения. Поэтому представляет интерес развитие динамических методов измерения времен релаксации нестационарных процессов в системе анизотропно распределенных угловых моментов ансамбля. Использование динамических методов, предполагающих внезапное изменение внешнего магнитного поля, для двухатомных молекул, как правило, сопряжено с большими значениями полей и поэтому затруднено. Предпочтительным здесь является изменение интенсивности света накачки. Из оптической накачки атомов известны различные варианты определения времени релаксации ориентированных систем, см., например, монографию /5/. Так, можно использовать внезапное включение света накачки с последующим детектированием кинетики по поглощению либо флуоресценции как было реализовано Б.Каньяком /169/ на атомах Hg . Метод требует экстраполяции к нулевой интенсивности света накачки, что достигалось с помощью громоздкой процедуры с использованием фильтров. Б.Франзен /170/ использовал другой вариант - прерывание света накачки с регулируемым временем задержки. Третий вариант был

предложен М.Бушиа и Ф.Гростет /171/ и состоял в использовании двух лучей - накачивающего и пробного, т.е. достаточно слабого, чтобы служить для детектирования после прекращения действия накачки, не вызывая эффекта ориентации. Здесь регистрируемый световой поток является значительно более слабым, поэтому вместо прямого осциллографирования были применены методы накопления, в частности, с помощью многоканального анализатора.

Первое применение метода к изучению релаксации в основном состоянии молекул было осуществлено на HF для исследования вращательной релаксации с применением ИК-источника /172/. В применении к основному электронному состоянию димеров метод переходного процесса был реализован в группе А.Шавлова, США /129/. Измерялось время "репопуляции" (заполнения) заселенности уровня $Na_2(X^1\Sigma_g^+, v'', J'')$, опустошенного мощным импульсом лазера на красителе, вызывающим $(X \rightarrow B)$ -переход. В эксперименте регистрировалась зависимость коэффициента поглощения слабого пробного импульса другого лазера на красителе, вызывающего $(X \rightarrow A)$ -переход с того же уровня v'', J'' от времени задержки пробного импульса относительно опустошающего. Снятая сканированием времени задержки зависимость поглощения позволила определить характерное время восстановления заселенности. Так, авторы /129/ приводят для уровня $Na_2(X^1\Sigma_g^+, 0, 41)$ обратное время релаксации $(1,54 \pm 0,9) \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$ при температуре паров 603 К, диаметре лазерного луча 2 мм. Авторы не обнаружили различия в скоростях релаксации для уровней $(0, 41)$ и $(0, 17)$. Ими не определялось сечение соударений из-за большой неоднородности температур, и, следовательно, концентраций Na в длинной поглощающей ячейке с парами натрия, вызывающей неопределенность в величине скорости релаксации, определяемой соударениями $Na_2 + Na$.

Основным недостатком метода, предложенного в /129/, как

уже упоминалось в п. I.I, является регистрация по поглощению, что делает метод недостаточно чувствительным, требуя высоких концентраций и большого оптического пути. Поэтому нами /173/ и независимо в том же году Ф.Кенигом и Х.Вебером, ФРГ /99/ был предложен и реализован значительно более чувствительный метод, основанный на регистрации кинетики переходного процесса восстановления заселенности оптически опустошенного нижнего уровня в индуцированной пробным лучом флуоресценции.

Конкретная реализация метода была несколько различной. Остановимся на предложенном нами в /173/ варианте. Пусть лазерное излучение вызывает переход $a \rightarrow b$, рис. I.2 или I.13, осуществляя оптическую накачку уровня a опустошением, а флуоресценция наблюдается на переходе $b \rightarrow c$. Будем теперь модулировать возбуждающее лазерное излучение по амплитуде с определенной глубиной $\xi = (0,90 - 0,95)$ таким образом, что временная зависимость плотности мощности накачки $\rho(t)$ имеет вид прямоугольных импульсов, рис. 2.1а, длительностью T , которая, как и промежуток времени между двумя соседними импульсами T_0 , значительно превышает характерную длительность переходных процессов. Глубину модуляции выбирают такой, чтобы ослабленное лазерное излучение $\rho_{p\gamma}$ в "подложке" вызывало пренебрежимо малый эффект оптического опустошения, т.е. $V\rho_{p\gamma} \equiv \Gamma_p \ll \gamma$. Ширина фронтов нарастания и спада должна быть значительно меньше характерного времени переходного процесса. Таким образом возбуждающий луч периодически "внезапно" превращается из накачивающего в пробный. В этом случае сигнал ЛИФ может быть разделен на четыре области, рис. 2.1б. Первая из них, рис. 2.1б-1, соответствует переходному процессу установления стационарного состояния после внезапного включения света накачки. Если считать, что скорость спонтанного распада возбужденного состояния $\Gamma_{sp} \gg \gamma$, то

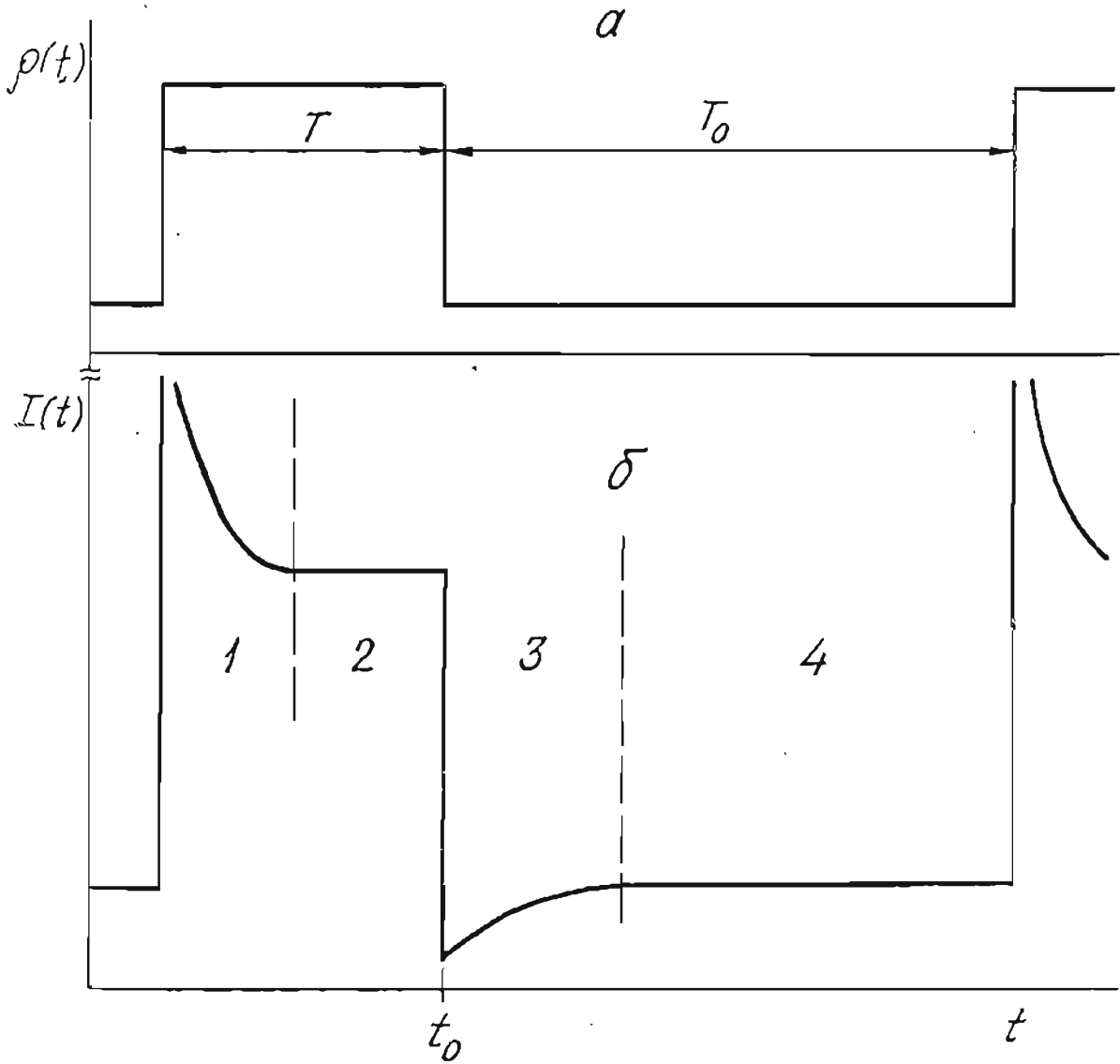


Рис. 2.1. Зависимость от времени: а - для возбуждающего лазерного излучения; б - для интенсивности ЛИФ.

спонтанные процессы являются уже установившимися на масштабе времени $\gamma^{-1} \sim (B\rho)^{-1}$. Кстати говоря, это же условие позволяет пренебречь вынужденными переходами, т.к. $B\rho \ll \Gamma_{sp}$. В этих условиях характерная длительность переходного процесса установления оптической накачки определяется процессами поглощения и релаксации, т.е. $\tilde{\Gamma}_p + \gamma$, где $\tilde{\Gamma}_p = \Gamma_p C^{abs}(\nu, \varphi)$ согласно классическому описанию, п. 1.3.2. Конкретный вид временной зависимости интенсивности ЛИФ в области I, т.е. $I^{(1)}(t)$, получается ин-

тегрированием по углам ν , φ .

Вторая область, рис. 2.1б-2, соответствует установившейся оптической накачке нижнего уровня и для ее описания применимы стационарные решения кинетических уравнений, рассмотренные в п. I.3.2 - I.3.4.

Третья область, рис. 2.1б-3, отражает нестационарный переходный процесс после внезапного прекращения в момент времени t_0 действия света накачки (реально - ослабления до пробного, т.е. от ρ до ρ_{pr}). Поскольку в этой области нет эффекта оптической накачки, возрастание ЛИФ прямо отражает процесс термализации нижнего состояния A , причем здесь отклик системы линейный по поглощению. Именно эта область использовалась нами для регистрации кинетики переходного процесса.

В четвертой области, рис. 2.1б-4, основное состояние изотропно и имеет термически равновесную заселенность. Здесь регистрируется стационарная флуоресценция, возбужденная пробным лучом ρ_{pr} . Ее длительность определяется выбором промежутка времени T_0 , который должен значительно превышать характерное время релаксации γ^{-1} , но в то же время частоту повторения $f = (T + T_0)^{-1}$ целесообразно выбрать достаточно большой с целью увеличения числа измерений в единицу времени.

Из сказанного следует, что область рис. 2.1б-3 наиболее благоприятна для прямого изучения релаксации оптической накачки основного электронного состояния, причем в условиях линейного по возбуждению отклика системы. В то же время метод сравнительно просто реализуется, т.к. не требует второго луча. Описанный метод был нами реализован в /173/ для прямого определения константы скорости и сечения релаксации при соударениях $K_2(X'\Sigma_g^+)$ с атомами K , а затем в /106, 142, 143, 174, 175/ при соударениях $K_2(X'\Sigma_g^+)$ и $NaK(X'\Sigma^+)$ с атомами инертных газов.

В упоминавшейся выше работе Ф.Кенига и Х.Вебера /99/ использовались короткие импульсы двух лучей - накачивающего и пробного с изменением времени задержки между импульсами; авторы изучали релаксацию $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ при соударениях с инертными газами.

Описание деталей экспериментальной установки и изложение результатов будет представлено в п. 2.3. А сейчас перейдем к изложению вопросов, связанных с описанием переходного процесса с целью извлечения информации о релаксационных константах.

2.2. Описание переходного процесса в основном электронном состоянии

Описание переходного процесса релаксации основного состояния после внезапного прекращения оптической накачки на первый взгляд представляется очень простым, если предположить, как это чаще всего делается, что процесс является экспоненциальным и описывается одной константой α . Тогда в обозначениях, соответствующих рис. 2.1б

$$I^{(3)}(t-t_0) = I^{(4)} - \left[I^{(4)} - I^{(3)}(0) \right] e^{-\alpha(t-t_0)} \quad (2.1)$$

Однако адекватность такого моноэкспоненциального описания требует специального рассмотрения ввиду следующих обстоятельств. Во-первых, как следует из анализа механизмов релаксационных процессов, п. 1.3.1 и далее п. 1.3.2, имеет место совместное действие релаксации при соударениях и из-за термического движения (пролета) через луч, при котором в общем случае может не выполняться предположение (1.34) об аддитивном сложении скоростей этих процессов, приводящее к моноэкспоненциальной зависимости. Рассмотрение этого вопроса, включая численное моделиро-

вание ожидаемых сигналов в реальных экспериментальных условиях, приведено ниже в п. 2.2.1. Во-вторых, столкновительная релаксация в принципе может происходить с разной скоростью $\gamma_{\mathcal{H}}$ для ПМ $\varphi_{\mathcal{H}}^{\mathcal{H}}$ основного состояния различного ранга \mathcal{H} , что может вызвать появление нескольких экспонент в переходном процессе; этот вопрос обсужден в п. 2.2.2.

2.2.1. Учет столкновений и термического движения через луч

Применим (см. /105,106/ и п. 1.3.2) классический метод описания с учетом пространственного распределения плотности мощности возбуждения $\rho(y,z)$ к переходному процессу в основном электронном состоянии. В стационарной области рис. 2.1б-2 $\sigma_Q^{(2)}$ дается выражением (1.5). После внезапного ослабления в момент времени t_0 накачки от $\rho(y,z)$ до $\rho_{p2}(y,z)$ распределение релаксирует от $\sigma_Q^{(2)}$ к $\sigma_Q^0 \equiv \sigma_Q^{(4)}$ в переходном процессе рис.

2.1б-3 согласно

$$\sigma_Q^{(3)}(y,z,v,\varphi,t) = \sigma_Q^{(4)} - \left\{ \sigma_Q^{(4)} - \sigma_Q^{(2)}[y-v(t-t_0),z,v,\varphi] \right\} \times \exp[-\gamma_{col}(t-t_0)]. \quad (2.2)$$

Здесь предполагается, что молекула, находящаяся в состоянии Q , либо пересекает поперечное сечение луча без столкновений, либо в результате происходящих со скоростью γ_{col} соударений переходит в другое состояние i , имеющее отличное вращательное или колебательное квантовое число. При этом с учетом сказанного в п. 1.3.1 пренебрегается ролью упругих столкновений, изменяющих только скорость молекулы, но оставляющих ее в том же состоянии α'' , v_a'' , J_a'' .

Переход к интенсивности ЛИФ $I^{(3)}$, возбуждаемой в области рис. 2.1б-3 ослабленным лучом $\rho_{p\tau}$, осуществляется по выражению (1.6), в котором σ_d заменяется на $\sigma_d^{(3)}(y, z, \nu, \varphi, t)$, получаемое из (2.2), а плотность мощности возбуждения $\rho(y, z)$ на $\rho_{p\tau}(y, z)$. Ввиду того, что решение в общем случае труднообозримо, рассмотрим вначале решения для частных случаев.

Рассмотрим случай отсутствия столкновений ($\gamma_{col}^* = 0$). Релаксация обусловлена только пролетом через луч; пренебрежение столкновениями ($\gamma_{col}^* = 0$) реально соответствует предельно низким концентрациям частиц, когда средняя длина свободного пробега по отношению к неупругим соударениям заметно превосходит характерный диаметр луча. В этом случае релаксация определяется видом распределения $\rho(y, z)$ и свободным термическим движением молекул. Предположим вначале, что имеет место равномерное распределение $\rho(y, z)$ и $\rho_{p\tau}(y, z)$ в поперечном сечении лазерного луча радиуса r_0 , т.е. $\rho(y, z) = \rho_0$ при $y^2 + z^2 \leq r_0^2$, и $\rho(y, z) = 0$ при $y^2 + z^2 > 0$, см. рис. 1.б. Такой профиль луча будем называть прямоугольным. В этом случае безразмерный параметр накачки $\chi = \Gamma_p / \gamma = V \rho_0 r_0 / \nu_p$, где ν_p - наиболее вероятная скорость частиц, т.к. наиболее вероятное время пролета равно r_0 / ν_p . Если $\chi \rightarrow \infty$, то можно получить [105] аналитическое решение в виде

$$I^{(3)}(\tau) = [J_0(2/\tau^2) + J_1(2/\tau^2)] \exp(2/\tau^2), \quad (2.3)$$

где J_0 , J_1 - модифицированные функции Бесселя соответствующего порядка, а $\tau = t \nu_p / r_0$ - безразмерный временной параметр. Для произвольных значений χ производилось численное интегрирование, результаты которого иллюстрируют сплошные линии, рис. 2.2а. Во всех случаях временная зависимость сигнала ЛИФ (см. точки рис. 2.2а) была весьма близкой к экспоненциальной

вида

$$I^{(3)}(\tau) = c_1 - c_2 \exp(-A \tau), \quad (2.4)$$

$$A = \chi_0^2 = 0,854 \nu_p / r_0.$$

Важно отметить, что для прямоугольного профиля луча показатель аппроксимирующей процесс экспоненты A не зависит от накачки χ и поддается определению через ν_p и радиус луча r_0 . В (2.4) предполагается $Q \uparrow, Q \downarrow$ -переход с регистрацией $I_{||}^{(3)}(\tau)$.

Иная ситуация имеет место, когда профиль луча отличается от прямоугольного. Рассмотрим близкий к реальности случай, когда распределение мощности в сечении луча описывается двумерной функцией Гаусса $\rho(y, z) = \rho_0 \exp[-(y^2 + z^2)/r_0^2]$. На рис. 2.2б представлены рассчитанные численно кривые $I_{||}^{(3)}(\tau)$, где $\tau = \nu_p t / r_0$, в случае, когда гауссово распределение $\rho(y, z)$ и $\rho_{pz}(y, z)$ обрывалось, предполагая, что $\rho(y, z) = \rho_{pz}(y, z) = 0$ для $y^2 + z^2 > 2r_0^2$. Видно, что для больших значений параметра $\chi = B\rho_0 r_0 / \nu_p$ кинетика переходного процесса становится явно неэкспоненциальной с выраженным "затягиванием" в начальный период развития процесса, т.е. при малых значениях τ (кривые 2, 3). При не слишком больших значениях χ зависимость приближается по форме к экспоненциальной, см. кривую 1. Однако надо иметь в виду, что при этом показатель аппроксимирующей процесс экспоненты зависит от χ . На рис. 2.2в представлены результаты численного моделирования сигналов для неограниченного гауссового профиля. В этом случае интегралы в (1.6) рассчитывались методом Монте-Карло; алгоритм реализован на ЭВМ ЕС-1050. Различие в форме кривых рис. 2.2б и 2.2в вызвано ролью "крыльев" гауссового распределения. Здесь также заметно отклонение от экспоненциальной формы с увеличением χ . До сих пор профили накачивающего и пробного лучей совпадали. Стоит отметить однако, что

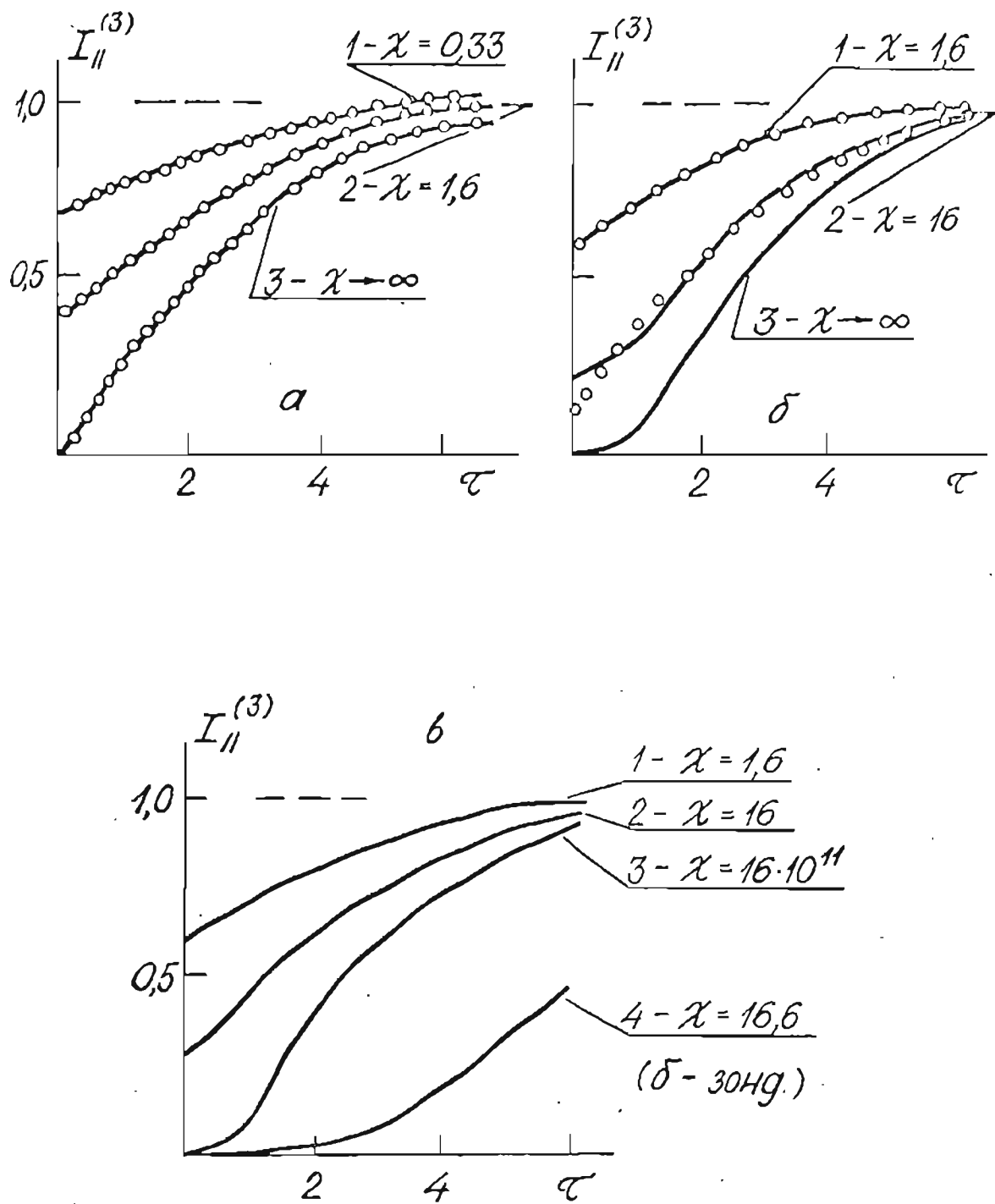


Рис. 2.2. Численно рассчитанные сигналы кинетики ЛИФ в переходном процессе $I_{||}^{(3)}(\tau)$ для случая отсутствия столкновений: а - прямоугольный профиль луча; б - ограниченный гауссовый профиль; в - неограниченный гауссовый профиль.

когда используется очень узкий пробный луч, например, в виде δ -функции (т.е. ρ_{p2} отличается от нуля только в одной точке $y = z = 0$), рис. 2.2в, кривая 4, то релаксация вообще не происходит в течение определенного начального промежутка времени. Это связано с тем обстоятельством, что вокруг пробного луча существует область, практически свободная от молекул в исследуемом состоянии Ω , и должно пройти определенное время, пока такие молекулы войдут в зону пробного луча из более отдаленных областей. Это в принципе указывает на возможность изучать переходный процесс в течение временного интервала, когда не проявляется пролетная релаксация.

Проведенное рассмотрение роли пролета через луч выполнено для конкретного случая переходного процесса при оптической накачке "опустошением" основного состояния. Однако необходимость учета влияния термического движения через зону возбуждения на кинетику процессов не ограничивается этим случаем, см. обсуждение в монографии /13/. Эволюция матрицы плотности с учетом оптической накачки по мере того, как атом пролетает через возбуждающий лазерный луч гауссовой формы, рассмотрена недавно в работе /100/.

Перейдем к случаю преобладания столкновений $\gamma_{col} \gg \nu_p / \tau_0$. Кинетика переходного процесса определяется только столкновениями, когда время между соударениями γ_{col}^{-1} значительно короче, чем среднее время пролета молекулы через луч τ_0 / ν_p . В этих условиях перемещение частицы $(t - t_0) \nu_p$ в течение промежутка времени $(t - t_0) \sim \gamma_{col}^{-1}$ пренебрежимо мало по сравнению с шириной луча, и временная зависимость определяется экспоненциальным фактором в (2.2) независимо от профиля луча.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда скорость столкновительной релаксации γ_{col} сравнима с пролетной, $\gamma_{col} \sim \nu_p / \tau_0$. В этом

наиболее общем случае описание заметно усложняется из-за более сложного вида $\sigma_a^{(2)}$, определяемого выражением (I.5) с $\gamma_{col} \neq 0$. Представляет интерес выяснить влияние совместного проявления соударений и пролета не только на кинетику переходного процесса, но и на интенсивность и степень поляризации при стационарном возбуждении, в частности, в условиях когда предположение (I.34) не выполняется. С этой целью рассчитаем степень поляризации ЛИФ P через $I_{||}^{(3)}(\tau)$ и $I_{\perp}^{(3)}(\tau)$ при $\tau = 0$ по выражениям (I.5), (I.6) для недифрагмированного гауссового профиля луча при заданных значениях γ_{col} . Расчет проводился методом Монте-Карло для Q -переходов. Однако значение степени поляризации ЛИФ в предположении $\gamma = \gamma_0 + \gamma_{col}$ позволяет однозначно перейти к параметру накачки $\chi = \Gamma\rho/\gamma$, см. (I.II) и рис. I.9а, и тем самым непосредственно проверить, выполняется ли предполагаемая этим линейная зависимость между $\chi^{-1} \sim \gamma$ и γ_{col} . Результаты такого расчета представлены на рис. 2.3. Зависимость рис. 2.3а получена для экспериментальных условий, близких к имевшим место в работе /34/ на атомах Na с примесным газом Ar : радиус гауссового распределения $r_0 = 1,5$ мм, скорость $v_p = 4\pi$ м с⁻¹ для $T = 468$ К; величина $B\rho_0$ была выбрана 10^7 с⁻¹, так как в этих условиях степень поляризации $P = 0,36$ при $\gamma_{col} = 0$ характерна для данных /34/. Видно, что связь между $\gamma \sim \chi^{-1}$ и γ_{col} нелинейна с характерным изломом вблизи некоторого значения γ_{col}' , что противоречит (I.34). Поскольку в эксперименте γ_{col} пропорциональна концентрации частиц N_x (в частности, атомов примесного газа), такой же излом ожидается и в зависимости χ^{-1} от давления. Объяснение такого хода зависимости заключается в следующем. При больших N_x , когда $\gamma_{col} \gg v_p/r_0$, преобладают столкновения и зависимость линейна. С уменьшением N_x в районе излома $\gamma_{col} = \gamma_{col}'$ мы при-

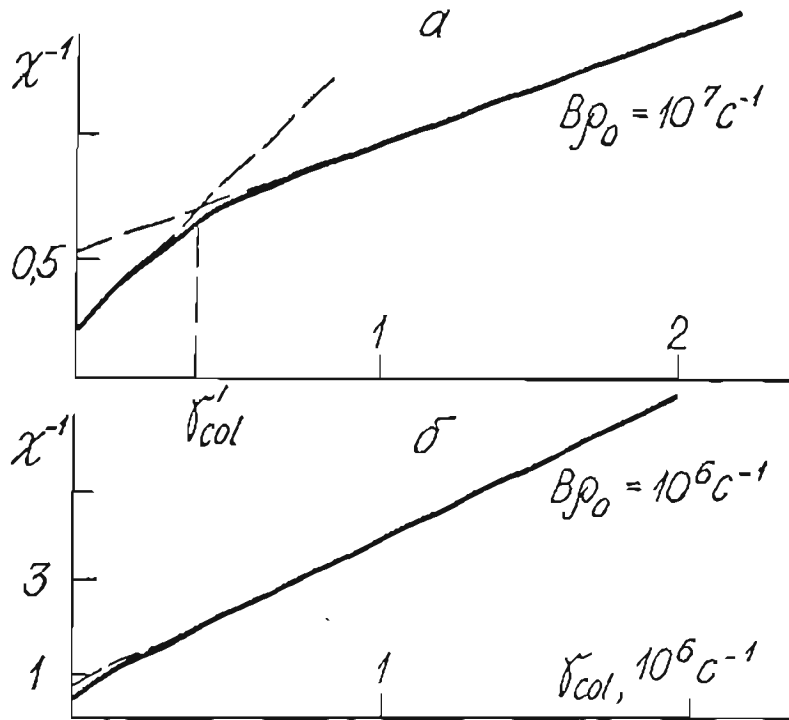


Рис. 2.3. Связь между скоростью столкновительной релаксации γ_{col}' и параметром оптической накачки λ , который соответствует (I. II).

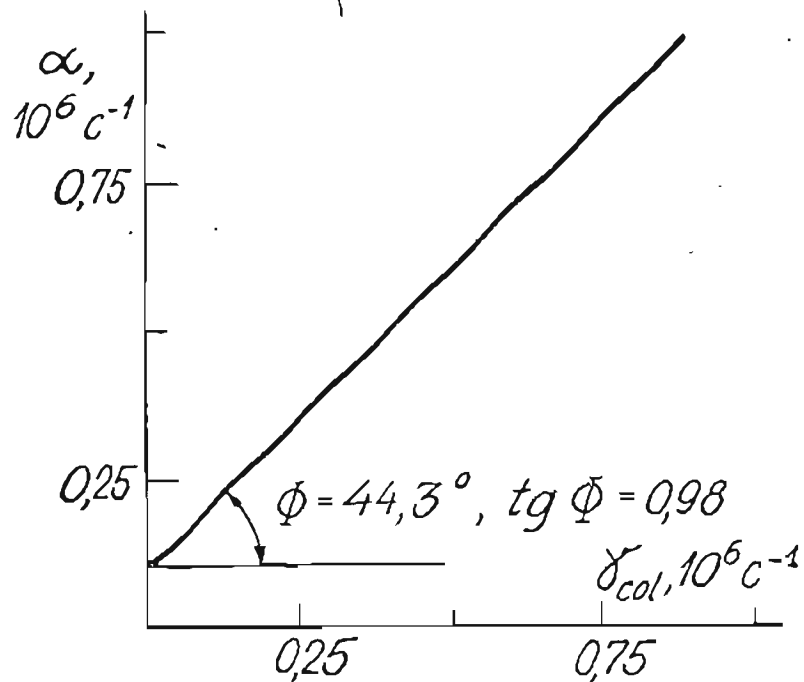


Рис. 2.4. Рассчитанная зависимость показателя α экспоненциальной аппроксимации $I_{II}^{(3)}(t)$ от скорости столкновительной релаксации γ_{col}' .

ближаемся к случаю $\gamma'_{col} \sim \nu_p/\tau_0$, что для достаточно больших χ ввиду неэкспоненциальности релаксационного процесса приводит к нарушению линейности. При этом из-за "затягивания", рис. 2.2б, в, уменьшение $\chi^{-1} \sim \gamma'$ происходит быстрее, чем по линейному закону. Если $B\beta_0$ уменьшить на порядок (до 10^6 с^{-1}), то кинетика переходного процесса даже в бесстолкновительной области мало отличается от экспоненциальной, рис. 2.2б, в, и излом почти исчезает, см. зависимость рис. 2.3б.

Как уже упоминалось в разд. I, изломы подобного вида в зависимости χ^{-1} от N_x были зарегистрированы в /34/ для Na_2 и в /37/ для J_2 . Они интерпретированы авторами этих работ как эффект заполнения провалов Беннета в результате якобы идущих с большим сечением упругих соударений, причем достигающий насыщения в районе излома. Сравнение же с расчетами, приведенными на рис. 2.3а, свидетельствует о том, что такая интерпретация, по-видимому, неверна, и излом вызван просто влиянием неэкспоненциальной релаксации при пролете через луч в соответствии с приведенными выше соображениями. Об этом говорит также тот факт, что район излома γ'_{col} на рис. 2.3а соответствует именно той концентрации аргона $N_{Ar} = \gamma'_{col} / K_7$ при которой наблюдался излом в /34/ если принять константу скорости для соударений $\text{Na}_2(\chi' \Sigma_g^+) + \text{Ar}$ равной $K_7 = 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, как было измерено позднее прямым методом Ф.Кенигом и Х.Вебером /39/. В связи со сказанным определяемые в /34, 37/ величины сечений "упругих процессов", по-видимому, теряют смысл.

В определенных нами зависимостях χ^{-1} от N_x для $\text{Na}_2(\chi' \Sigma_g^+)$ и $\text{K}_2(\chi' \Sigma_g^+)$, рис. I.22б, I.23б, I.24, излом отсутствовал. Это может быть объяснено тем, что измерения проводились при достаточно больших концентрациях, т.е. в области преобладания соударений ($\gamma'_{col} > \gamma'_{col}$). Кроме того, условия оптической накачки

были ближе к случаю рис. 2.3б.

Теперь вновь обратимся к переходному процессу. Поскольку обычно целью эксперимента является изучение столкновительной релаксации, целесообразно проанализировать возможную погрешность, вносимую при моноэкспоненциальной аппроксимации (2.1) переходного процесса, так как применение описания с учетом реального профиля $\rho(y, z)$ и $\rho_{p\gamma}(y, z)$ с использованием (1.4), (1.5), (2.2) является весьма громоздким. Для этого "истинные" зависимости

$I_{\parallel}^{(3)}(t)$, рассчитанные численно по (1.4), (1.5), (2.2) в зависимости от \mathcal{U}_{col} , аппроксимировались методом наименьших квадратов (МНК) экспонентами по (2.1), в которых вместо безразмерного параметра τ введено реальное время t и соответственно введен показатель α . Зависимость α от \mathcal{U}_{col} рассчитанная таким образом приведена на рис. 2.4. Условия выбраны такими, чтобы соответствующие $P(\lambda)$ значения λ не превышали 2, что близко к условиям проводимых нами экспериментов. Зависимость хорошо описывается прямой $\alpha = \alpha_0 + \mathcal{U}_{col}$, в которой изменения

$\Delta\alpha$ с точностью не хуже 2% равны изменениям $\Delta\mathcal{U}_{col}$, т.е. угол наклона близок к 45° . Это указывает на то, что из коэффициента наклона зависимости $\alpha(N_x)$ можно определить константу скорости $K_2 = \Delta\mathcal{U}_{col} / \Delta N_x \approx \Delta\alpha / \Delta N_x$. При этом α_0 - показатель экспоненты, которая с большей или меньшей достоверностью аппроксимирует переходный процесс в "пролетных" условиях, поэтому α_0 может зависеть от скорости накачки, см. рис. 2.2б, в.

2.2.2. Проявление поляризационных моментов различного ранга

Рассмотрим вклад ПМ основного состояния $\psi_0^{2\ell}$ различного ранга ℓ в переходный процесс, базируясь на том, что при изо-

тропных столкновениях они могут релаксировать с различными константами релаксации $\gamma_{\mathcal{H}}$ /4,117/; излагаемый ниже материал опубликован в /106,108,176/. Решение системы кинетических уравнений движения ПМ (I.19) для случая переходного процесса в области рис. 2.1б-3 получается по следующей схеме. Вначале следует решить (I.19) в стационарных условиях установившегося процесса, рис. 2.1б-2, когда $f_Q^K = 0$, $\dot{\varphi}_Q^{\mathcal{H}} = 0$, причем для некогерентного возбуждения $Q = \varphi = 0$. Таким образом получают значения ${}_2\varphi_0^{\mathcal{H}}$ в присутствии света накачки. После выключения накачки в момент времени t_0 ПМ ранга \mathcal{H} и K релаксируют с соответствующими скоростями $\gamma_{\mathcal{H}}$ и Γ_K . Если считать $\gamma_{\mathcal{H}} \ll \Gamma_K$, то в переходном процессе на масштабе времени $\gamma_{\mathcal{H}}^{-1}$ можно считать, что $f_Q^K = 0$. Отсюда изменение со временем $f_0^K(t)$, а, следовательно, и определяемой ими согласно (I.25) интенсивности ЛИФ, управляются более медленными изменениями $\varphi_0^{\mathcal{H}}(t)$.

Для $\mathcal{H} = 0$ имеем

$${}_3\varphi_0^0(t) = -({}_4\varphi_0^0 - {}_2\varphi_0^0) \exp[-\gamma_0(t-t_0)] + {}_4\varphi_0^0. \quad (2.5)$$

Для $\mathcal{H} \neq 0$

$${}_3\varphi_0^{\mathcal{H}}(t) = {}_2\varphi_0^{\mathcal{H}} \exp[-\gamma_{\mathcal{H}}(t-t_0)]. \quad (2.6)$$

В частности, для Q -перехода при ЛП возбуждении с $\vec{E} \parallel Oz$ создаются ПМ ранга $\mathcal{H} = 0, 2, 4$, которые с точностью до членов $(\Gamma_p/\gamma)^2$ определяются (I.31); в /108/ даны выражения до $(\Gamma_p/\gamma)^3$. Если сохранить для пробного луча при $t > t_0$ ту же поляризацию, что и для луча накачки, то f_0^K можно выразить через ${}_3\varphi_0^{\mathcal{H}}(t)$, если воспользоваться точным решением для линейного отклика (I.26). Следовательно в кинетике переходного процесса ЛИФ, причем при линейном по поглощению возбуждении, проявляются ПМ основного состояния ранга 0, 2, 4, т.е. в общем случае три экспоненты. Здесь интересна сама возможность прямого проявления

гексадекапольного момента в кинетике ЛИФ. Моменты ранга $\mathcal{K} > 4$ в электрических дипольных переходах (в отличие от квадрупольных, см. /177/) непосредственно проявиться не могут. Если исключить из регистрации ПМ возбужденного состояния f_0^2 , используя поляризацию ЛИФ под углом $\arccos(1/\sqrt{3})$, то, как следует из (1.26), можно ограничиться вкладом в переходный процесс φ_0^2 и φ_0^0 . Однако регистрировать их в ЛИФ отдельно не представляется возможным ни при какой геометрии эксперимента.

Следует однако отметить низкую чувствительность метода кинетики переходного процесса ЛИФ для целей выявления различий между \mathcal{Y}_0 , \mathcal{Y}_2 и \mathcal{Y}_4 , которые для молекул не ожидаются большими, с помощью многоэкспоненциальной аппроксимации. Проведенное нами численное моделирование показывает (/106/), что если провести моноэкспоненциальную аппроксимацию для $I_{11}^{(13)}(t)$ и $I_1^{(13)}(t)$, то даже при $\mathcal{Y}_2 = \mathcal{Y}_4$ отличие в показателях экспонент не превышает 15%. Реально же по аналогии с результатами, приведенными в п. 1.5, для возбужденных состояний K_2 , NaK , Te_2 не следует ожидать заметных различий между $\mathcal{Y}_\mathcal{K}$, и с этой точки зрения вполне оправдана моноэкспоненциальная аппроксимация (2.1) переходного процесса.

2.3. Результаты экспериментов по кинетике переходного процесса в основном электронном состоянии

Приведем описание особенностей метода измерения кинетики и отдельных элементов экспериментальной установки, данные экспериментов по определению релаксационных констант при соударениях $K_2(X'\Sigma_g^+)$ и $NaK(X'\Sigma^+)$ с атомами, а также вид сигнала кинетики переходного процесса в условиях преобладания пролетной релаксации.

2.3.1. Метод регистрации

Блок-схема экспериментальной установки для регистрации кинетики ЛИФ приведена на рис. 2.5. Излучение ОКГ модулировано с помощью электрооптического модулятора на эффекте Погкельса типа МЛ-3 /178/. Характерная глубина модуляции 0,90 - 0,95, длительность периодов сильного и пробного возбуждения, рис. 2.4, соответственно $T = 30$ мкс, $T_0 = 80$ мкс, отсюда частота повторения 9,1 кГц. Ширина фронтов нарастания и спада около 50 нс. Модулятор МЛ-3 управляется генератором высоковольтных импульсов с амплитудой до 600 В, разработанным в Проблемной лаборатории спектроскопии Латв. ГУ. Для формирования импульсов использовались два задающих импульсных генератора типа Г5-15 (или Г5-54), время задержки между которыми определяло T_0 . Третий генератор того же типа использовался для синхронного запуска многоканального анализатора импульсов АИ 256-6; вся система на рис. 2.5 обозначена как блок синхронизации.

Регистрация кинетики осуществлялась в режиме счета фотонов (СФ) методом задержанных совпадений в старт-стоповом режиме /179/. Применяемый вариант носит также название однофотонного статистического анализа (ОСА) /180,181/. Импульс от счетчика фотонов СФ, рис. 2.5, поступает на время-амплитудный преобразователь (ВАП), вырабатывающий сигнал амплитуды, пропорциональный промежутку времени от старта до прихода фотона. Далее импульсы в зависимости от амплитуды посылаются в соответствующий канал АИ 256-6, все 256 каналов которого во временной шкале могли соответствовать 1 мкс, 3 мкс либо 10 мкс. С выхода АИ сигнал выводился с помощью цифрпечатающего устройства ЦПУ.

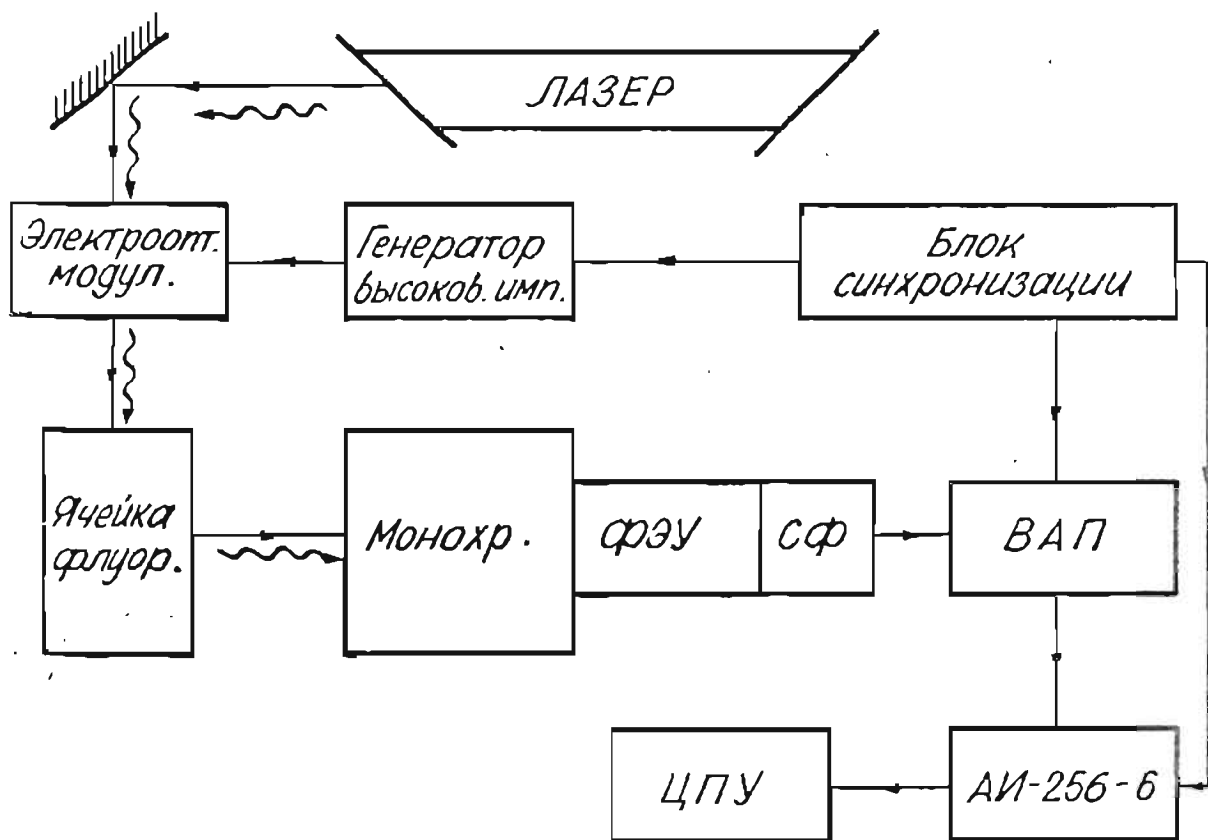


Рис. 2.5. Блок-схема экспериментальной установки для измерения кинетики ЛИФ.

2.3.2. Молекула $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$

Эксперименты на K_2 проводились в ячейке типа рис. 1.4а при возбуждении $Ne-Ne$ ОКГ типа ЛГ-36А. Также, как и в разд. I, ЛИФ возбуждалась переходом $(\chi^1\Sigma_g^+, 1, 73) \rightarrow (B^1\Pi_u, 8, 73)$; регистрировался переходный процесс на линии Q_{16} . Характерный вид возбуждающих импульсов и кинетики переходного процесса представлен на рис. 2.6а,б (приведен каждый пятый канал АИ).

Остановимся на процедуре обработки данных. Метод ОСА тре-

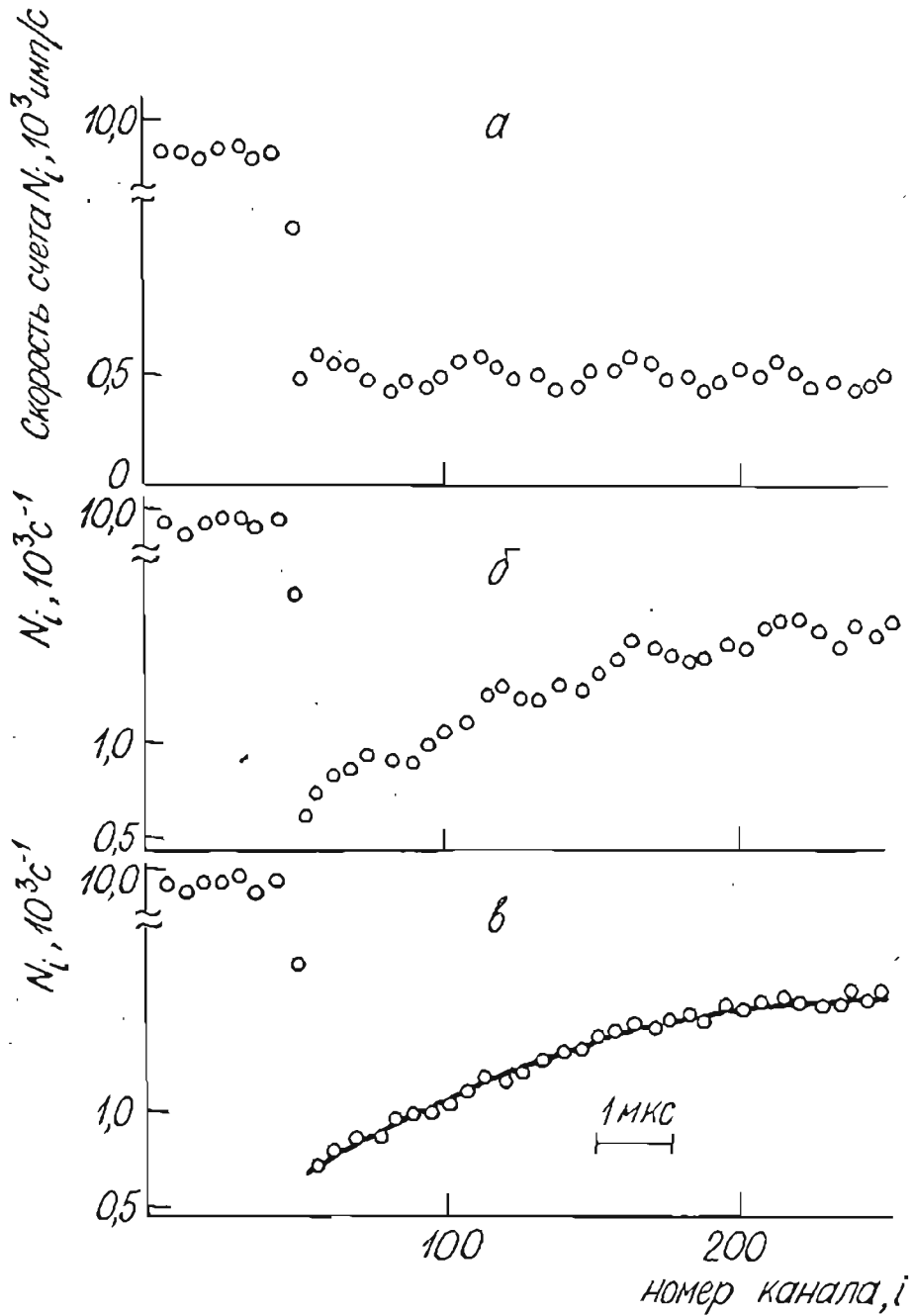


Рис. 2.6. Зарегистрированные сигналы кинетики (задняя часть импульса накачки и участок действия пробного возбуждения): а - возбуждающее лазерное излучение, б - соответствующий сигнал ЛИФ, в - тот же сигнал после машинной обработки. $T = 435 \text{ К}$, давление Kr равно $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ Тор}$.

бует, чтобы число импульсов с СФ, в среднем приходящихся на один период измерений (равный временному диапазону шкалы АИ), было много меньше единицы. Поскольку это обычно не выполняется в достаточной степени, так как потребовало бы очень малой скорости счета и привело бы к необходимости слишком длительного накопления, возникают искажения, и для прецизионных измерений необходима математическая коррекция. Действительно, если за время, пока открыт анализатор (период измерений) поступит два или более импульса, в каналы АИ поступит только первый из них, т.к. он же запустит стоповый импульс, прерывающий измерение до следующего старта. Это приводит к "переполнению" ("pile-up") начальных каналов относительно каналов с большими номерами. Согласно /182/ хорошие результаты дает учет этого искажения формы сигнала, если ввести скорректированное число импульсов в i -ом канале n_i по формуле

$$n_i = -M \ln \left[1 - n_i' / \left(M - \sum_{j=1}^{i-1} n_j' \right) \right], \quad (2.7)$$

где n_i' , n_j' -зарегистрированное число импульсов в соответствующем канале АИ (без коррекции), M - общее число циклов измерений.

После коррекции по (2.7) учитывалась форма возбуждения, поскольку, как видно из рис. 2.6а, в подложке после внезапного ослабления накачки присутствует паразитная гармоническая составляющая, связанная с электростимулированными механическими колебаниями кристалла КДП /178,183/. Это вносит в сигнал кинетики ЛИФ искажения, рис. 2.6б, не имеющие ничего общего с процессами в молекулах. В дальнейшем, см. разд. 4, этот нежелательный эффект удалось устранить при использовании более совершенного модулятора МЛ-102. Здесь же, чтобы учесть искажения, непосредственно до и после измерения кинетики ЛИФ регистрировалась форма

возбуждения типа рис. 2.6а. Далее, считая, что относительная величина периодической составляющей при $t > t_0$ в сигналах типа рис. 2.6а и 2.6б одинакова ввиду линейного отклика системы, был составлен и реализован на ЭВМ ЕС-1022 алгоритм обработки данных, учитывающий коррекцию на статистику ОСА по (2.7), темновой фон и паразитные электростимулированные колебания возбуждающего излучения. Обработанные таким образом данные представлены на рис. 2.6в (точки), которые в этом случае хорошо аппроксимируются экспонентой (сплошная линия), полученной подгонкой в (2.1) одного нелинейного параметра α . Этого и следовало ожидать в соответствии со сказанным в п. 2.2.1, так как параметр накачки невелик, $\chi \sim I$. Оценку параметра χ можно получить из амплитуды переходного процесса рис. 2.1б-3, т.е. $[I^{(4)} - I^{(3)}(0)]/I^{(4)}$, см. (2.1).

Поскольку в этих условиях для соотношения между α и скоростью релаксации при соударениях \mathcal{Y}_{col} следует ожидать выполнения ситуации, смоделированной на рис. 2.4, можно перейти к константе скорости релаксации K_r при столкновениях с атомами

X , измеряя α в зависимости от концентрации N_X и используя $K_r = \Delta \mathcal{Y}_{col} / \Delta N_X = \Delta \alpha / \Delta N_X$.

Зависимость α от концентрации атомов калия N_K представлена на рис. 2.7. Диапазон температур от $T_0 = 443$ К до $T = 514$ К, соответствующая согласно [127] концентрация атомов $N_K = (0,3 - 5,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, димеров калия $N_{K_2} = (0,13 - 11,0) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Зависимость хорошо описывается прямой, что подтверждает выполнение ситуации рис. 2.4, и возможность использования предположения (1.34) об аддитивности характерных скоростей столкновительной и пролетной релаксации. Наклон прямой позволяет определить эффективное сечение столкновительной релаксации, равное

$$\sigma_{tot}(K_2 + K) = (3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2; \text{ приведенная погрешность}$$

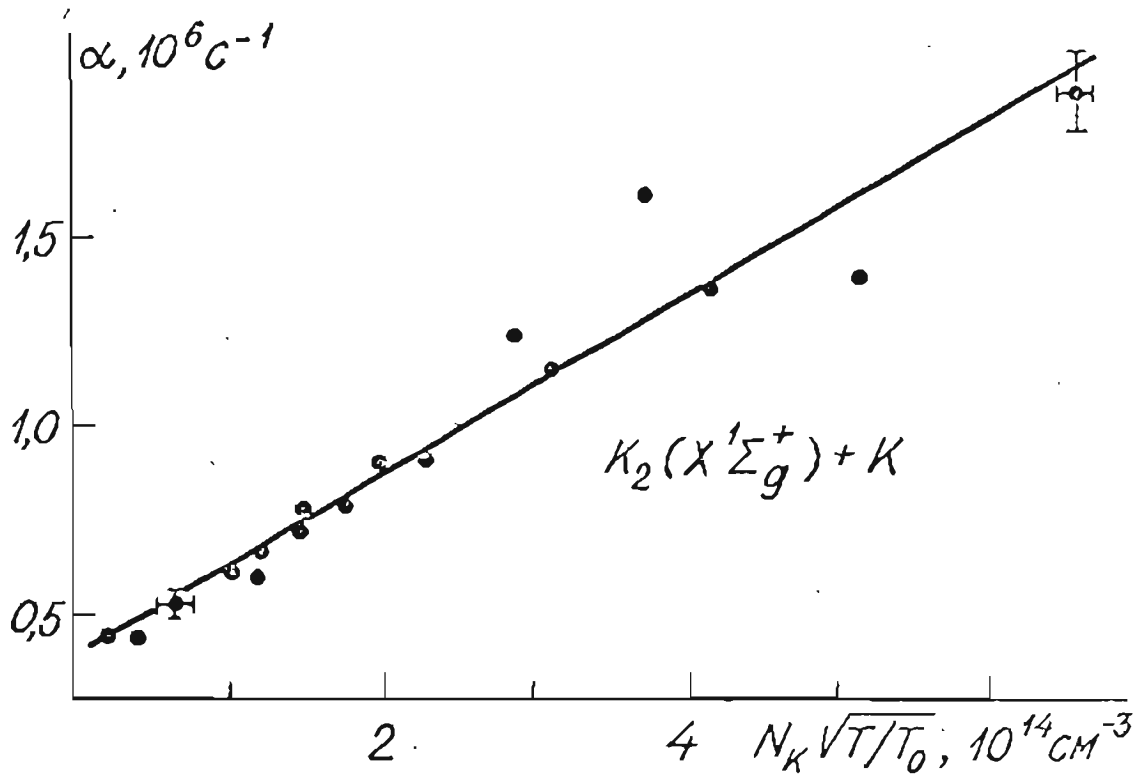


Рис. 2.7. Зависимость показателя степени α от концентрации атомов калия N_K ; множитель $\sqrt{T/T_0}$ учитывает, что $v_2 \sim \sqrt{T}$.

определяется разбросом точек рис. 2.7 при доверительной вероятности 0,9. Отметим, что данная величина совпадает в пределах погрешностей с измеренной ранее по степени поляризации при стационарном возбуждении ЛИФ, п. I.4.2.

Следующей задачей было определение релаксационных констант при соударениях $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ с инертными газами. Полученные значения α в зависимости от давления атомов Ar , Kr и Xe приведены на рис. 2.8, температура 445 К; погрешности учитывают только статистический разброс сигнала. Подобные зависимости получены также для He и Ne . Все зависимости хорошо описываются прямыми, не обнаруживающими, как и следовало ожидать, изломов. Это позволило определить константы скорости K_r и соответствующие сечения $\sigma_{tot}(K_2^* + X)$, приведенные в табл. 2.1. Погрешности со-

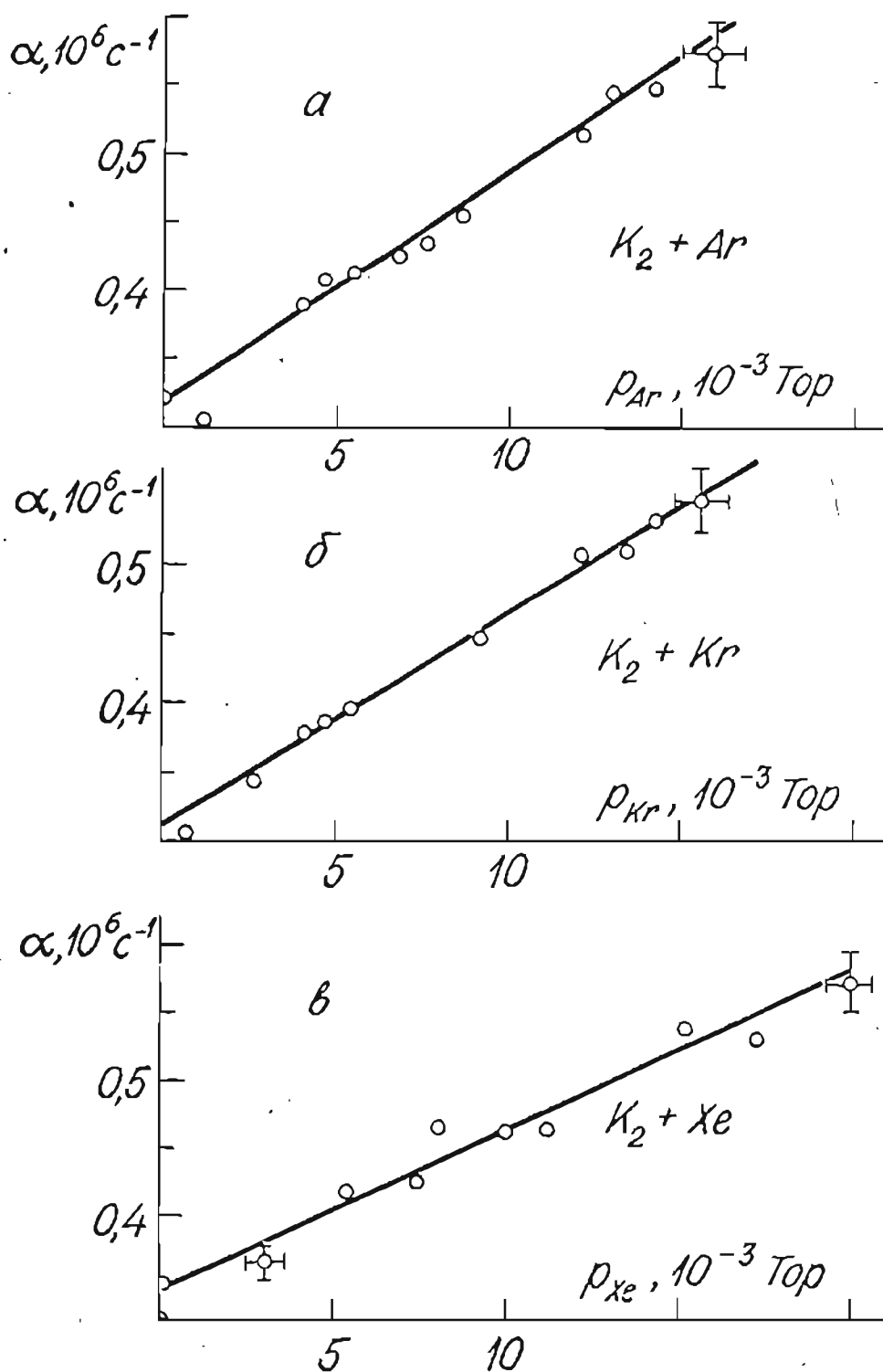


Рис. 2.8. Зависимость показателя α при моноэкспоненциальной аппроксимации переходного процесса от давления примесного инертного газа: а - Ar , б - Kr , в - Xe .

Таблица 2.1

Константы скорости K_2 и эффективные сечения релаксации σ_{tot} при соударениях K_2 ($\chi^1\Sigma_g^+$, I, 73) с атомами инертных газов и калия

χ	$\sigma_{tot}(K_2 + \chi),$ 10^{-14} см^2	$K_2(K_2 + \chi),$ $10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1};$ $T = 445 \text{ К}$
He	$0,52 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,08$
Ne	$1,06 \pm 0,18$	$0,79 \pm 0,15$
Ar	$1,54 \pm 0,12$	$0,90 \pm 0,08$
Kr	$1,59 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,04$
Xe	$1,55 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,08$
K	$3,3 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,4$

ответствуют одному стандартному отклонению и учитывают только разброс точек на графиках типа рис. 2.8. Обсуждение данных вынесено в разд. 5. Здесь лишь укажем, что константы скорости для всех пяти инертных газов совпадают или почти совпадают в пределах погрешностей, а отношение сечений для гелия и ксенона $\sigma_{tot}(K_2 + He) / \sigma_{tot}(K_2 + Xe) = 0,33 \pm 0,06$ совпадает в пределах ошибок с приведенным в п. 1.4 значением $0,44 \pm 0,10$.

Все результаты табл. 2.1 получены при регистрации компоненты $I_{||}(t)$, поляризованной вдоль \vec{E} . Контрольные измерения на $I_{\perp}(t)$ показали хорошее совпадение соответствующих показателей экспонент $\alpha_{||}$ и α_{\perp} . Например, в присутствии ($N_{Kr} = 2,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) получено $\alpha_{||} = (0,37 \pm 0,04) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = (0,39 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Хотя ПМ φ_0^0 , φ_0^2 и φ_0^4 , которые в принципе могут иметь различные скорости релаксации

$\gamma_{\text{ж}}$, вносят различный вклад в $I_{\text{II}}^{(3)}$ и $I_{\text{I}}^{(3)}$, полученное совпадение не позволяет делать вывод о совпадении γ_0 , γ_2 , γ_4 в связи со сказанным в п. 2.2.2 о слабой чувствительности к различиям в $\gamma_{\text{ж}}$ показателя суммарной экспоненты, аппроксимирующей $I^{(3)}(t)$. С этой точки зрения вывод об отсутствии чисто деориентирующих соударений в $\text{Na}_2(\text{X}'\Sigma_g^+)$ при соударениях с атомами инертных газов, сделанный Кенигом и Вебером /99/ на основании также установленной ими в смеси $\text{Na}_2 + \text{Ar}$ близости показателей экспонент для переходного процесса $I_{\text{II}}(t)$, $I_{\text{I}}(t)$, представляется не вытекающим из этого результата. Более веским аргументом в пользу отсутствия чисто деориентирующих соударений представляется весьма вероятная аналогия с достаточно точными результатами, полученными для отношения Q_2/Q_0 в п. 1.5 для электронновозбужденного состояния.

Представляет интерес экспериментально подтвердить модельные расчеты, приведенные в п. 2.2.1 в условиях преобладания релаксации из-за термического движения молекул через луч, когда можно ожидать проявления "затягивания", рис. 2.2б,в. Для этого эксперимент проводился в условиях максимально достижимой эффективности накачки, при наиболее низких температурах в отсутствии примесных газов, с постоянной откачкой, гарантирующей достаточно низкий вакуум. Слабая интенсивность ЛИФ компенсировалась многочасовым накоплением. Характерный вид сигнала $I_{\text{II}}(t)$ в этих условиях приведен на рис. 2.9. Для расчета необходимо знать пространственные распределения плотности мощности $\rho(y, z)$ и $\rho_{p2}(y, z)$. Они измерялись экспериментально сканированием через поперечное сечение луча световода с малым входным отверстием диаметра 0,1 мм. Измеренные распределения не слишком отличались от гауссового; их данные непосредственно вводились в ЭВМ для интегрирования аналогично тому, как это делалось в модель-

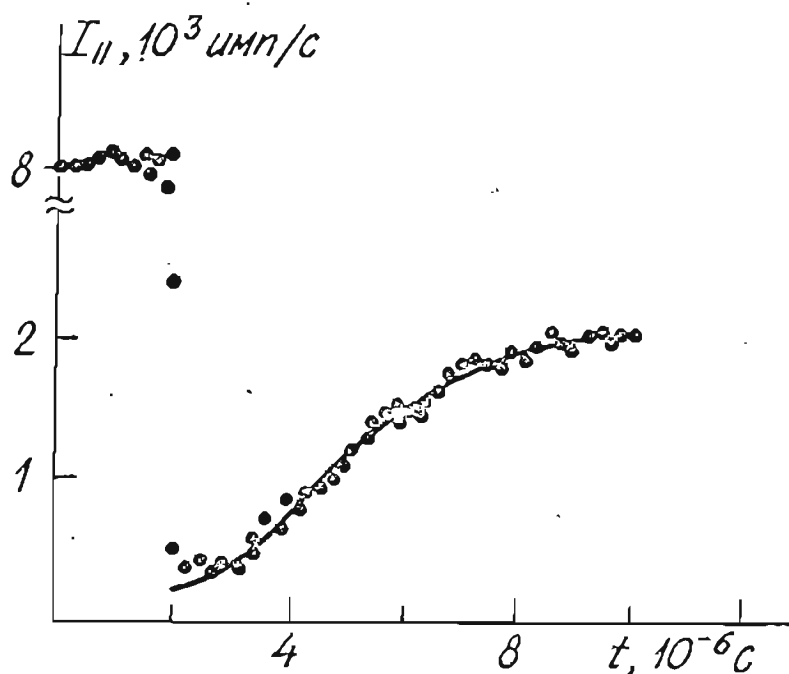


Рис. 2.9. Экспериментально зарегистрированный (точки) и рассчитанный (сплошная кривая) сигнал кинетики переходного процесса в условиях преобладания релаксации из-за термического движения молекул через луч.

ных расчетах для диафрагмированного профиля луча, рис. 2.26. При этом варьировался только один нелинейный параметр – коэффициент B . Отметим, что такая подгонка (сплошная кривая рис. 2.9) потребовала большого ресурса времени даже на ЭВМ ЕС-1050. На рис. 2.9 видно хорошее совпадение расчета и эксперимента, демонстрирующих неэкспоненциальный характер развития переходного процесса с "затягиванием" в начальной стадии в согласии с изложенным в п. 2.2.1 при теоретическом рассмотрении вопроса.

2.3.3. Молекула $NaK (\chi'\Sigma^+)$

Объектом изучения термализации в основном электронном состоянии была также гетероядерная молекула NaK в натрий-калиевых парах; основные результаты содержатся в /142,143/. Для возбуждения использовалась линия 514,5 нм Ar^+ -ОКГ типа ЛГ-69, вызывающая оптическую накачку опустошением нижнего уровня при $\chi \rightarrow D$ -переходе Q -типа ($\chi'\Sigma_g^+$, 5, 67) \rightarrow ($D'\Pi$, 1, 67). Для регистрации выбрана линия резонансной серии Q_{12} , см. участок спектра в Прил. 2, как наиболее интенсивная и спектрально чистая.

Типичный зарегистрированный сигнал переходного процесса $I_{11}^{(3)}(t)$ приведен на рис. 2.10а. Температура паров (461 ± 1)К, давление примесного газа Ar $p = 2$ Тор. Полученные значения показателя экспоненты α (обработка данных та же, что и в п. 2.3.2) в зависимости от давления Ar приведены на рис. 2.10б. Линейная зависимость $\alpha(p_{Ar})$ позволила определить константу скорости $k_7(NaK+Ar) = (0,63 \pm 0,20) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а также эффективное сечение $\sigma_{tot}(NaK+Ar) = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Нужно отметить значительные экспериментальные трудности при создании и регистрации эффекта оптической накачки основного электронного состояния. Как уже отмечалось, концентрация NaK составляет весьма малую долю по отношению к атомам K , которые, как можно ожидать по данным для $NaK(D'\Pi)+K$, табл. 1.5, с большим сечением термализуют анизотропию в основном состоянии при тех температурах, для которых регистрировалась ЛИФ. При этом сложный характер спектра требует работы с высоким спектральным разрешением, что понижает чувствительность и не позволяет уменьшить давление паров. Отсюда, во-первых, амплитуда сигнала переходного процесса имеет малую величину, и, во-вторых, даже не-

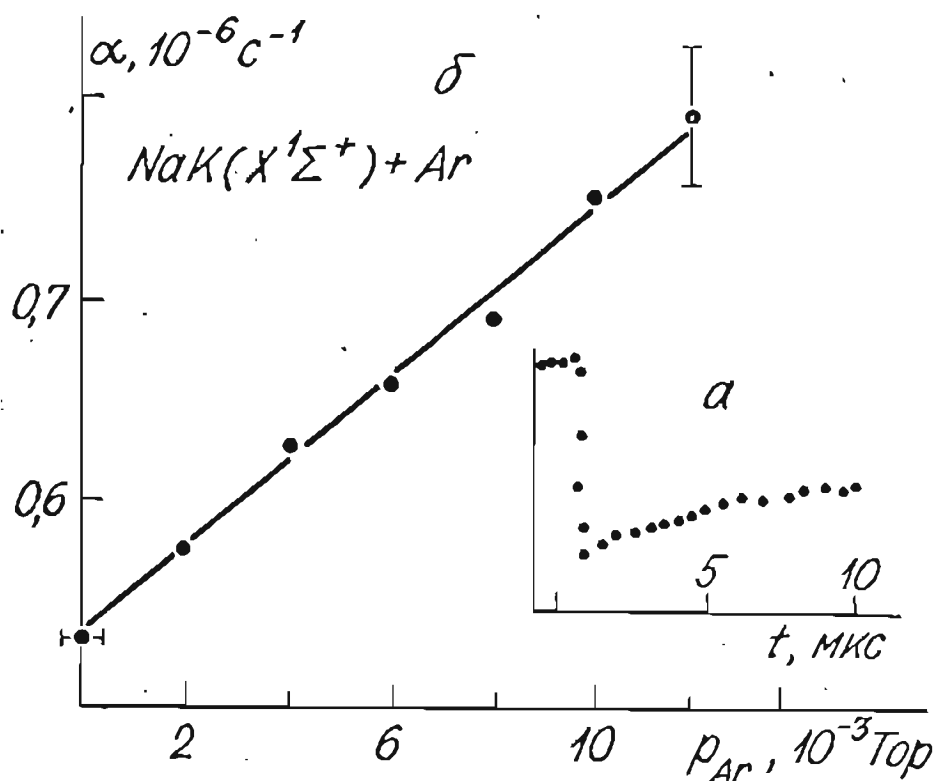


Рис. 2.10. Термализация основного состояния $\text{NaK}(X^1\Sigma^+)$
 а - сигнал кинетики переходного процесса ЛИФ,
 б - зависимость показателя экспоненты α от давления примесного газа Ar .

большие колебания температуры заметно изменяют общую скорость термализации и тем самым вносят дополнительную погрешность в определяемые сечения соударений с инертными газами. По этой причине мы ограничились экспериментом с одним инертным газом Ar , который дал примерно такие же значения константы скорости и эффективного сечения, как и для $\text{K}_2(X^1\Sigma_g^+)+\text{Ar}$, табл. 2.1, а также для $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)+\text{Ar}$ по данным /99/.

2.4. Результаты экспериментов по кинетике распада электронновозбужденных состояний $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$

До сих пор предполагалось, что радиационный распад возбужденного состояния происходит настолько быстро, что успевает закончиться значительно быстрее, чем начинает проявляться переходный процесс релаксации нижнего состояния при $t > t_0$, рис. 2.1, т.е. $\Gamma \gg \gamma$, что действительно имеет место для $K_2(B^1\Pi_u), NaK(D^1\Pi)$, $\tau_{sp} \approx (I1 - I2)нс$ и $\tau_{sp} \approx 20 нс$. Но для многих других двухатомных молекул, например, 6A, 7A группы, характерные времена жизни значительно больше, т.е. $\Gamma \sim \gamma$, см. /18/. Это затрудняет применение изложенного метода изучения переходного процесса основного состояния по кинетике ЛИФ, но с другой стороны делает целесообразным применение той же методики для прямого измерения времени радиационного распада. Разумеется, для этой цели представляются более удобными импульсные лазеры, однако применение распространенных линий стандартных газовых ОКГ непрерывного действия имеет то преимущество, что здесь хорошо удается идентифицировать квантовые числа ЭВ-переходов.

Установка рис. 2.5 использовалась нами для определения времен жизни ЭВ-уровней AO_u^+ и BO_u^+ состояний молекулы Te_2 , т.к. данные о временах жизни возбужденных состояний газофазных молекул отсутствовали в литературе. Результаты измерений, см. /160, 184/, использованы для нормировки при определении сечений тушения, п. I.5.3.

Для возбуждения использовались линии 488,0 нм, 496,5 нм и 514,5 нм Ar^+ -ОКГ "Спектра Физикс I7I-08", модулированные по схеме рис. 2.1, 2.5; длительность возбуждения $T = 14 мкс$, частота повторения 10 кГц. Использовалось ослабленное возбужде-

ние расширенным лазерным лучом (диаметр около 10 мм), что исключало нелинейные эффекты оптической накачки, а также возможное влияние пространственной диффузии возбужденных молекул из зоны наблюдения.

Исследовались ЭВ-уровни, приведенные в табл. 2.2. Характерный вид заднего фронта импульса света накачки, сигнала ЛИФ приведен на рис. 2.11. Продолжительность фотораспада определя-

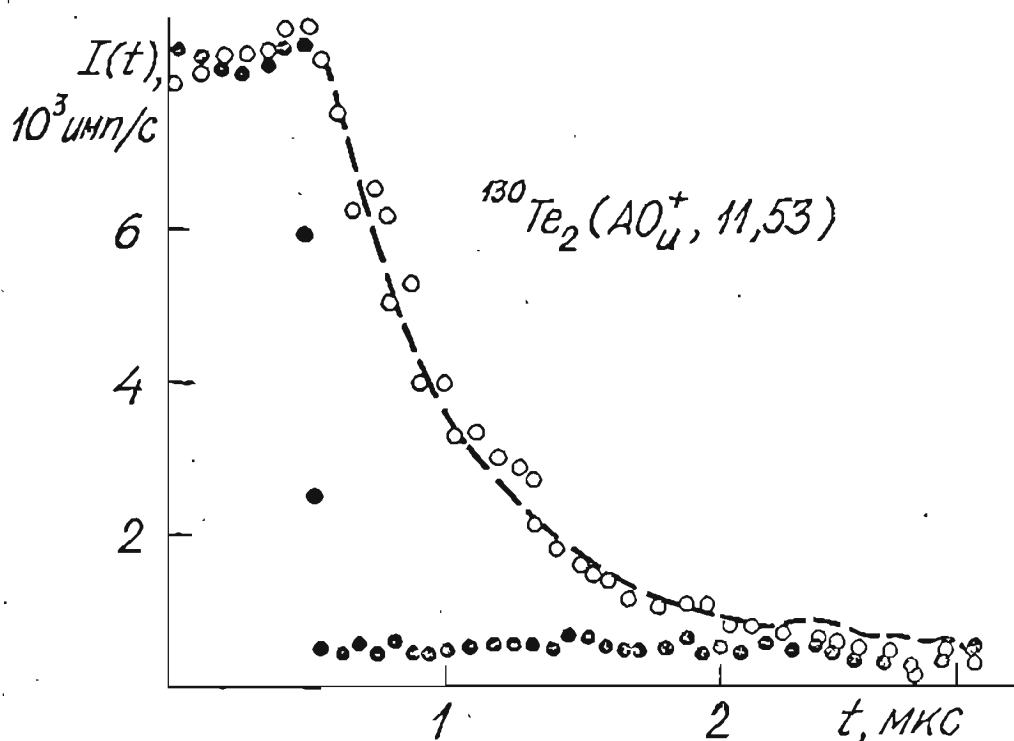


Рис. 2.11. Вид заднего фронта импульса: • - возбуждение; о - ЛИФ с $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+ , 11, 53) при $T = 690$ К; --- - расчет по (2.8) при $\Gamma = 2,13 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$.

лась по следующей процедуре. Из-за конечной длительности заднего фронта после обрыва возбуждения на масштабе τ_{sp} регистрируемый сигнал ЛИФ $\Phi(t)$ должен быть представлен в виде конволюции функции возбуждения $F(\tau)$ и функции распада $I(t-\tau)$

$$\Phi(t) = \int_0^t F(\tau) I(t-\tau) d\tau \quad (2.8)$$

Функция распада предполагается экспоненциальной, т.е.

$I(t-\tau) = C \exp[-\Gamma(t-\tau)]$, где Γ - скорость распада состояния (эффективная), C - константа. Функция $F(\tau)$ определялась регистрацией возбуждающего импульса. Значение Γ получено подгонкой по МНК (2.8) к экспериментально наблюдаемым значениям $\Phi_i(t)$, где i - номер канала АИ. Предварительно по описанной в п. 2.3.2 процедуре производилась коррекция на "перегрузку" каналов АИ, а также сшивка экспериментально зарегистрированных сигналов $\Phi(t)$ и $F(\tau)$ по десяти каналам в районе "плато" импульса вблизи $t=0$, рис. 2.II. Измерения для уровня (AO_u^+ , II, 53) были проведены в диапазоне температур (610 - 710)К, соответствующая концентрация $N_{Te_2} = (0,3 - 2,0) \cdot 10^{14}$ см⁻³ согласно /185/. Полученные значения Γ в зависимости от N_{Te_2} приведены на рис. 2.I2а. Экстраполяция линейной зависимости к $N_{Te_2} = 0$ дает время спонтанного распада $\tau_{sp} = (670 \pm 30)$ нс, см. табл. 2.2, а наклон прямой позволяет непосредственно определить суммарное эффективное сечение столкновительной релаксации $Q_{tot}(Te_2^* + Te) = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$ см², табл. 2.3.

Практически одновременно с нашей работой /160/ было опубликовано сообщение Ж.Карио и др. /186/, в котором сообщалось об измеренных временах жизни, равных $\tau_{sp} = (62 - 71)$ нс. Уровни возбуждались импульсным лазером на красителе с накачкой от азотного лазера и идентифицировались как принадлежащие состоянию $^{130}Te_2(AO_u^+)$ с $\nu' = 16$ и 17, причем непертурбированные другими электронными термами. Так как этот результат в известной мере противоречил полученным нами данным, табл. 2.2, по которым время жизни AO_u^+ -состояния на уровне с $\nu' = 11$ на порядок больше, нами были проведены дополнительные измерения τ_{sp} /184/. Обнаружено, что линией 496,5 нм Ar^+ -ОКГ кроме ЭКВ-уровня (BO_u^+ , 0, 107) возбуждаются также два уровня A -состояния, см. рис.

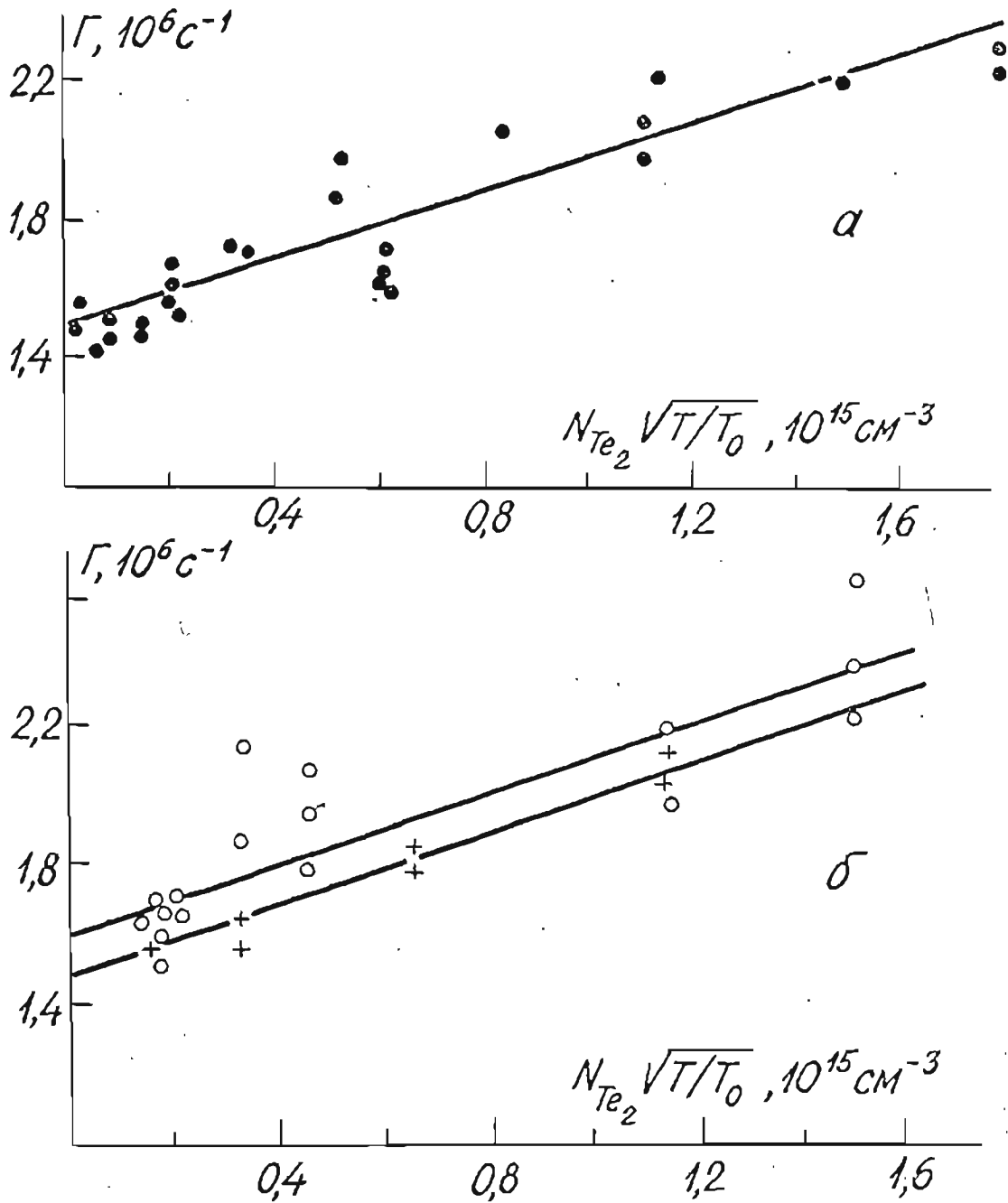


Рис. 2.12. Зависимость скорости распада Γ для ЭКВ-уровней ν', J' состояния $^{130}\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$ от концентрации димеров теллура N_{Te_2} : а - для уровня II,53, б - для уровней I2,139 (точки) и I2,133 (крестики).

2.13, где показан участок спектра при возбуждении в многочастотном режиме TEM_{000} с общей шириной частотного контура около 10 ГГц. Переходя к одночастотному режиму генерации ОКГ "Спектра Физикс I7I-08", перестраиваемому в пределах контура усиления, стало возможным подстройкой частоты эффективно воз-

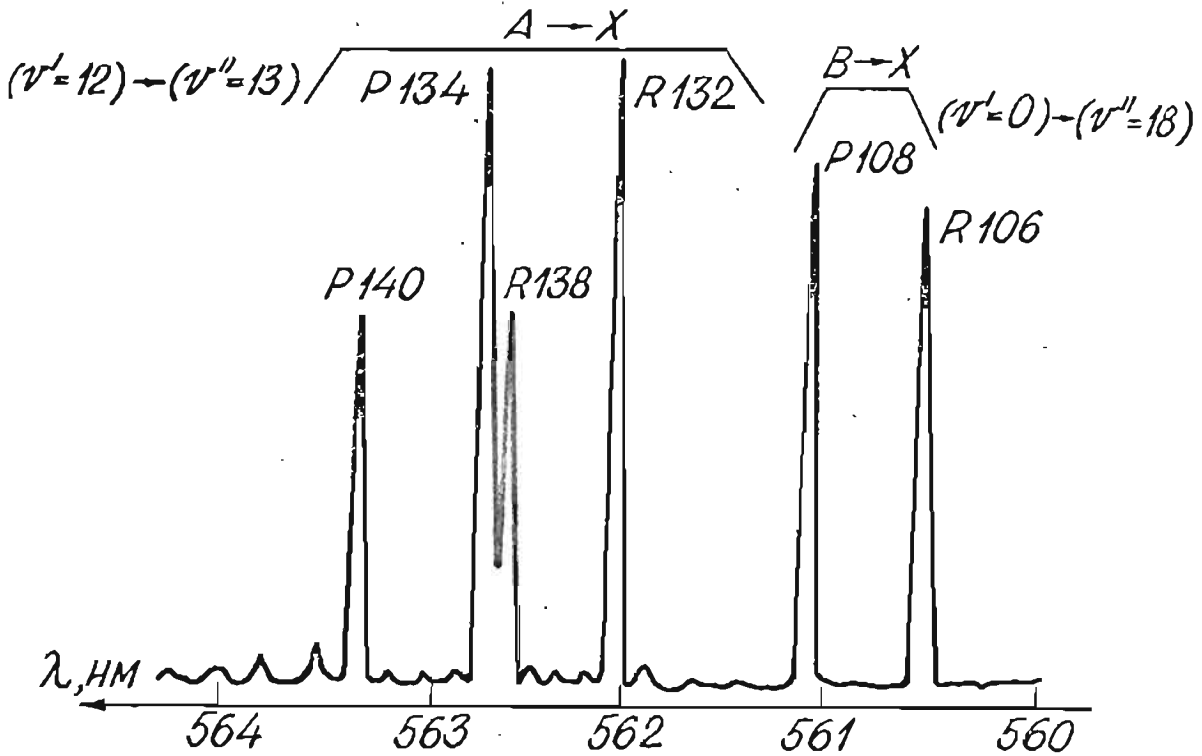


Рис. 2.13. Часть спектра ЛЛФ $^{130}\text{Te}_2$ при возбуждении линией 496,5 нм Ar^+ -ОКГ.

буждать только две новые серии, подавив все остальные. Проведение идентификации КВ-чисел позволило по числу антистоксовых компонент определить, что обе серии имеют общее колебательное число $\nu''_0 = 3$, а вращательные числа J' равны соответственно 133 ± 2 (P -поглощение) и 139 ± 2 (R -поглощение). Погрешность в J' связана с недостаточной точностью измерения волновых чисел линий резонансной серии ЛЛФ при работе с монохроматором ДФС-12. Очень легко убедиться, что энергии фотона с $\lambda = 496,5$ нм не хватает для возбуждения с $\nu''_0 = 3$ уровней BO_u^+ -

Таблица 2.2

Времена жизни ЭВ-уровней (AO_u^+ , ν', J') и (BO_u^+ , ν', J') молекулы $^{130}Te_2$, измеренные по кинетике распада, см./160, 184/. Идентификация ЭВ-уровней по /166/, для уровней, отмеченных звездочкой - по нашим данным /184/. Погрешность соответствует доверительной вероятности 0,95.

Терм	Линии возбуждения, нм	ν' J'		Время жизни τ_{sp} , нс
AO_u^+	514,5	11	53	670 ± 30
"	496,5	12	133 ± 2	670 ± 40
"	496,5	12	139 ± 2	620 ± 50
BO_u^+	496,5	0	107	64 ± 5
"	488,0	0	179	75 ± 4
"	488,0	1	243	59 ± 4
"	488,0	3	251	54 ± 5

состояния, отсюда возбуждаются уровни именно AO_u^+ -состояния, причем $\nu_B' = 12$ для обеих серий. Идентификация $\nu_a'' = 3$ и $\nu_B' = 12$ полностью подтверждается сравнением относительных интенсивностей линий серии с расчетными, которые получены исходя из определенной нами в /187/ силы электронного перехода ($A \rightarrow X$) -полосы $^{130}Te_2$ в зависимости от межъядерного расстояния в 2-центроидном приближении.

Для расшифрованных серий также проведены измерения Γ в зависимости от N_{Te_2} , см. рис. 2.12б, их экстраполяция к $N_{Te_2} = 0$ дает времена спонтанного распада, приведенные в табл. 2.2, совпадающие с измеренными нами для $^{130}Te_2$ (AO_u^+ , 11, 53).

Наклон прямых дает одинаковые значения эффективных сечений

$$Q_{tot}(Te_2^* + Te_2) = (1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2, \text{ см. табл. 2.3.}$$

Итак, следует полагать, что в табл. 2.2 приведены характерные для AO_{U^+} -состояния $^{130}Te_2$ времена жизни. Это дополнительно подтверждается измеренными нами в самое последнее время временами распада для КВ-уровней AO_{U^+} -состояния (II, I33), (II, I39). Опубликованные недавно /I88/ группой из США данные несмотря на отсутствие разрешения по КВ-числам, также вполне соответствуют приведенным в табл. 2.2 значениям. Противоречие с результатами, о которых сообщается в работе Ж.Карио и др. /I86/, вероятнее всего связано с тем, что ее авторы ошибочно отнесли к AO_{U^+} -состоянию КВ-уровни, в действительности принадлежащие BO_{U^+} -состоянию, для которого вполне типичны приводимые ими значения $\tau_{sp} = (50 - 70) \text{ нс}$. Это не противоречит энергетическим соображениям с учетом приводимых длин волн возбуждения. Важно также, что в /I86/ дано τ_{sp} для больших $\nu' = 16, 17$.

Для BO_{U^+} -состояния наши измерения времен жизни /I60/ позволили получить $\tau_{sp} = (54 - 75) \text{ нс}$ для четырех КВ-уровней, см. табл. 2.2. Измерения проводились при $T = (650 - 710) \text{ К}$, т.е. $N_{Te_2} = (2 - 20) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ по /I85/. В этом диапазоне концентраций значения Γ были на порядок больше, чем в AO_{U^+} -состоянии и зависимость от концентрации практически не проявлялась, поэтому при определении τ_{sp} экстраполяция к $N_{Te_2} = 0$ не проводилась, принимая, что столкновительные процессы пренебрежимо малы по сравнению со спонтанным распадом. Этот вывод подтверждается характерными величинами эффективных сечений, см. табл. 2.3. Значения τ_{sp} , близкие к приведенным в табл. 2.2, были в самое последнее время получены нами и для других КВ-уровней BO_{U^+} -состояния $^{130}Te_2$, в том числе для уровня (5, 103), возбуждаемого линией 44I, 6 нм He-Cd ОКГ, что подтвержда-

ет результаты /187/ по определению абсолютных сил перехода.

Отметим, что для соседней по 6A-группе периодической системы молекулы $^{80}\text{Se}_2$ времена жизни составляют 780 нс для AO_u^+ - состояния и (85 ± 10) нс для BO_u^+ - состояния по данным /189/, что близко к приведенным в табл. 2.2 значениям для соответствующих электронных состояний димеров теллура $^{130}\text{Te}_2$ и свидетельствует о типичности таких величин τ_{sp} для тяжелых димеров этой группы.

Кинетика распада уровней AO_u^+ - состояния $^{130}\text{Te}_2$ использовалась нами также для прямого определения констант скоростей и эффективных сечений релаксации заселенности при соударениях с инертными газами He и Xe . С этой целью строились зависимости скорости релаксации Γ от давления примесных газов, рис.

2.14. Наклон прямых позволил определить константы скорости и эф-

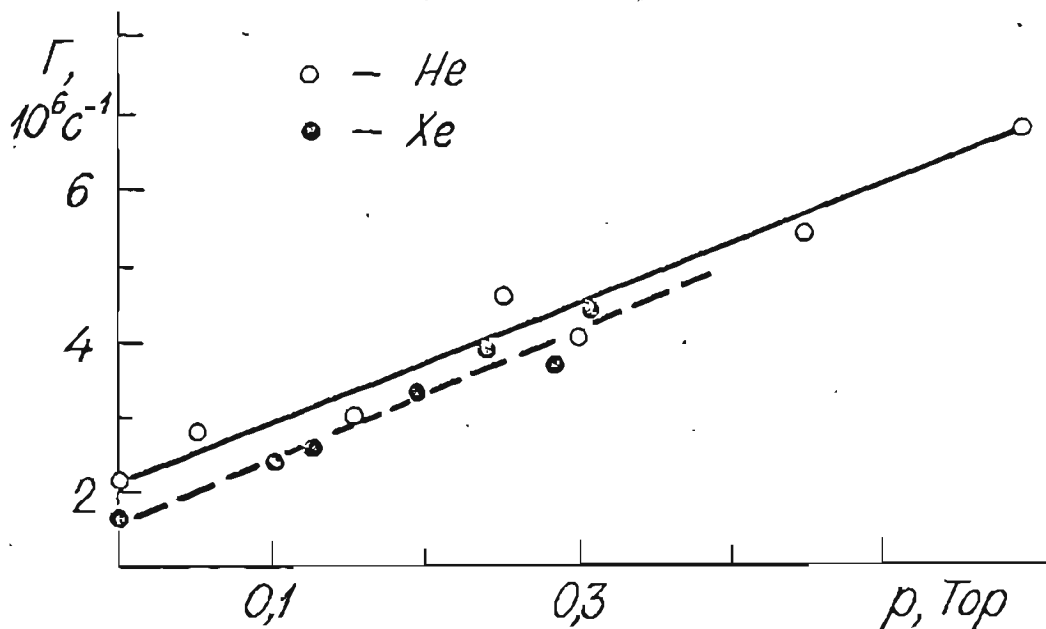


Рис. 2.14. Зависимость скорости распада Γ для состояния $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+ , II, 53) от давления примесных газов He и Xe при $T = 679 \text{ K}$.

Таблица 2.3

Константы скорости K_2 и суммарные эффективные сечения Q_{tot} для соударений $^{130}\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$ с Te_2 , He , Xe , определенные по кинетике радиационного распада

χ	ν'	J'	$K_2(\text{Te}_2^* + \chi),$ $10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$ $T = 660 \text{ К}$	$Q_{tot}(\text{Te}_2^* + \chi),$ 10^{-14} см^2
Te_2	II	53	$0,53 \pm 0,10$	$1,6 \pm 0,3$
"	I2	133 ± 2	$0,53 \pm 0,12$	$1,6 \pm 0,4$
"	I2	139 ± 2	$0,53 \pm 0,17$	$1,6 \pm 0,6$
He	II	53	$0,53 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,05$
Xe	II	53	$0,57 \pm 0,08$	$1,4 \pm 0,2$

Эффективные сечения, приведенные в табл. 2.3.

Интересно отметить, что, во-первых, эксперимент показал отсутствие зависимости от квантовых чисел ν' , J' для соударений $\text{Te}_2^* + \text{Te}_2$, во-вторых, константы скорости практически совпали для соударений с такими разными партнерами, как He , Xe , Te_2 . Как и следовало ожидать, сечения релаксации при соударениях с He , Xe близки (совпадают в пределах интервала погрешности) к измеренным методом тушения, см. разд. I, табл. I.6.

Заключение по второму разделу

Предложен и реализован метод прямого определения релаксационных констант при оптической накачке "опустошением" ЭКВ-уровня основного электронного состояния двухатомных молекул по

кинетике переходного процесса в лазерно индуцированной флуоресценции. Метод заключается в периодической модуляции амплитуды излучения накачки, при которой накачивающий луч в некоторый момент времени t_0 внезапно (по сравнению с характерными временами релаксации) ослабляется, превращаясь в пробный. Увеличение интенсивности ЛИФ при $t > t_0$ непосредственно отражает релаксацию нижнего ЭВ-уровня к термически равновесному состоянию, или термализацию.

Теоретическое описание проведено в классическом аппарате "квазиплотности вероятности" с учетом того, что релаксация вызвана как столкновительными процессами, так и свободным термическим движением молекул через зону действия накачивающего светового поля. Как численным моделированием сигналов переходного процесса, так и экспериментально показано, что если вклад второго процесса значителен, то при отличающемся от прямоугольного, в частности, гауссовом профиле накачивающего луча и больших значениях параметра накачки $\chi = \Gamma_D / \gamma \gg 1$ развитие во времени переходного процесса может значительно отличаться от экспоненциального. Пренебрежение этим обстоятельством способно привести к искажению линейной формы зависимости скорости релаксации от концентрации частиц N_χ , вызывая появление "излома" при уменьшении N_χ , что неверно интерпретировалось в работах /34, 37/ как влияние упругих соударений. В этом случае для извлечения информации о столкновительной релаксации требуется решение кинетических уравнений, учитывающих зависимость поглощения от координат в плоскости, перпендикулярной лучу, что представляет собой сравнительно трудоемкую задачу. Однако при не слишком сильной накачке ($\chi \sim 1$) численное моделирование показывает, что сигнал кинетики удовлетворительно описывается

экспоненциальной зависимостью, и, хотя сам показатель экспоненты может зависеть от скорости поглощения Γ_p , его изменение с концентрацией позволяет определить константу скорости и эффективное сечение столкновительной релаксации.

В предположении изотропных столкновений рассмотрено проявление в переходном процессе ПМ основного состояния $\varphi_0^{\mathcal{K}}$ различного ранга \mathcal{K} . Для линейно поляризованного возбуждения после внезапного ослабления накачки вносят вклад ПМ φ_0^{01} , φ_0^{02} , а также гексадекапольный момент φ_0^4 ; их скорости релаксации $\gamma_{\mathcal{K}}^*$ в общем случае могут различаться. Однако метод переходного процесса малочувствителен к ожидаемым для молекул с $J \gg 1$ небольшим различиям в $\gamma_{\mathcal{K}}^*$.

Экспериментально методом кинетики переходного процесса в ЛИФ исследовались молекулы K_2 и NaK в основном электронном состоянии. Регистрация осуществлялась методом однофотонного статистического анализа. Определены константы скорости и эффективные сечения релаксации K_2 ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73) при соударениях с атомами He , Ne , Ar , Kr , Xe , а также с атомами K ; сечения имеют характерную величину $(0,5 - 3,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Те же параметры определены для соударений NaK ($X^1\Sigma^+$, 5, 67) с Ar .

Та же экспериментальная методика, но в линейном отклике применена для измерения времени радиационного распада возбужденного состояния. Определены времена жизни фиксированных ЭВ-уровней димеров теллура $^{130}\text{Te}_2$ в AO_u^+ - и BO_u^+ - состояниях, а также константы скорости и эффективные сечения при соударениях $^{130}\text{Te}_2(AO_u^+)$ с Te_2 , He , Xe .

3. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ВЫРОЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОДУРОВНЕЙ (ПЕРЕСЕЧЕНИЕ УРОВНЕЙ) ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

3.1. Литературный обзор

Еще в 1923 году Р. Вуд и А. Эллет /190/ обнаружили влияние магнитного поля на поляризацию резонансного излучения. В 1924 году В. Ханле /11/ подробно исследовал магнитную деполаризацию резонансной флуоресценции ртути и построил классическую теорию явления, названного позднее "эффектом Ханле". По классической теории, см. также монографии /1,4/, моделирующей излучающий атом затухающим диполем, степень линейной поляризации P при наблюдении вдоль магнитного поля \vec{B} из-за прецессии диполя вокруг \vec{B} с частотой $\omega_B = -\mu_0 g_B B / \hbar$ меняется по закону $P(B) = P(0) \Gamma_2^2 / (\Gamma_2^2 + 4\omega_B^2)$, где Γ_2 - скорость релаксации выстраивания. Метод позволяет определить g_2 / Γ_2 . Квантовомеханическая теория эффекта была создана в 1933 г. Г. Брейтом /191/. В 1959 г. Ф. Коулгроув с сотр. /192/ обнаружил явление пересечения уровней в ненулевом магнитном поле, и в дальнейшем эффект Ханле был интерпретирован как частный случай пересечения зеемановских подуровней в нулевом магнитном поле, см. монографию /4/, обзоры /193 - 195/. Явление пересечения уровней в свою очередь принадлежит к более общей группе интерференционных явлений /4,10/, и эффект Ханле может быть интерпретирован как результат разрушения внешним полем когерентности при снятии

вырождения, в силу чего наблюдаются имеющие резонансный характер при $B = 0$ изменения в пространственном распределении интенсивности излучения с различной поляризацией. Чтобы атомные состояния интерферировали, их необходимо возбудить в когерентную суперпозицию состояний, что сопровождается выстраиванием и (или) ориентацией. В возбужденном состоянии это достигается при анизотропном способе возбуждения, когда ось квантования (внешнее поле) не направлена по оси симметрии системы. Аналогично возбужденному состоянию характер поглощения света атомами должен испытывать изменения при пересечении зеемановских подуровней основного электронного состояния, где интерференция возникает при его оптической накачке, что впервые наблюдалось Г. Демельтом /196/ и было интерпретировано позднее Е. Б. Александровым и В. А. Ходовым /197/.

Метод пересечения уровней свободен от доплеровского уширения; он широко применялся и применяется для измерения атомных констант (времен жизни, констант СТС, факторов Ланде, релаксационных констант и др.), чему по данным М. П. Чайки /4/ уже к 1975 году было посвящено более 150 работ (практически все для атомов).

Позднее в основном благодаря прогрессу лазерной техники появились работы по экспериментальному изучению эффекта Ханле электронновозбужденных состояний молекул. Первая такая работа была выполнена М. Макклинтоком, В. Демтредером и Р. Зеиром в 1969 году на $B^1\Pi_u$ -состоянии Na_2 ; авторы определили время жизни ЭВ-уровня Na_2 ($B^1\Pi_u$, 10, 12) как $\tau_{sp} = 6,41$ нс. Обработка сигналов Ханле основывалась на теоретическом рассмотрении, содержащемся в опубликованной в 1966 г. работе Р. Зеира /199/.

Эффект Ханле в период 1969 - 70 гг. изучался также в раз-

личных гетероядерных молекулах: $OH(A^2\Sigma^+)$ (свободный радикал) /200/, $CO(A^1\Pi)$ /201/, $CS(A^1\Pi)$ /202/, $NO(A^2\Sigma^+)$ /203/; основной целью работ была демонстрация эффекта и определение времени жизни, в ряде случаев в сочетании с методом двойного резонанса для определения фактора Ланде g_J . В дальнейшем ряд работ был выполнен на таких гомоядерных молекулах 7A группы периодической системы, как $J_2(B^3\Pi_{g^+})$ /204 - 205/ и Br_2 /206/, для которых определены факторы Ланде вращательных уровней и времена жизни. Изучались димеры 6A группы: $S_2(^3\Sigma_u^+)$ /207/, $Se_2(B^1_u)$ /208/. Следует отметить работы Е.Котликова по эффекту Ханле на $N_2(B^3\Pi_g)$ /209/ и Е.Котликова, А.Брюховецкого на H_2 /210/. Работа /138/ для $K_2(B^1\Pi_u)$ уже обсуждена в п. 1.5.1.

Итак, возбужденные состояния двухатомных молекул достаточно активно исследовались методом пересечения уровней в нулевом поле (эффект Ханле) с применением лазерного возбуждения, позволяющего обеспечить такое преимущество метода ЛИФ, как селективное возбуждение ЭКВ-уровней; всего к настоящему времени нам известно не менее 50 работ. Основные особенности метода эффекта Ханле для молекул связаны с большими значениями угловых моментов $J'_g \gg 1$. Это во многих случаях приводит к малым значениям фактора Ланде и отсюда к требованию больших магнитных полей $(0, 0I - I)Tл$, что заметно усложняет эксперимент. Кроме того, большие значения соответствующих магнитных квантовых чисел $|M'| \leq J'_g$ приводят к заметному зеемановскому сдвигу $\Delta E_Z = -g_J M' B$, что может привести к изменению профиля поглощения с магнитным полем. Отсюда ширина лазерной линии $\Delta \omega_{LAS}$ должна быть достаточно большой, чтобы все M' -компоненты могли бы одинаково поглощать лазерное излучение во всей области изменения поля B . С другой стороны величина $\Delta \omega_{LAS}$ ограничена

сверху тем, чтобы избежать одновременного возбуждения многих ЭВ-уровней, т.е. сохранить селективность по ν'_g , J'_g , см. п. I.2.3, рис. I.5. Обычно все-таки возбуждается несколько ЭВ-уровней, см. Прил. 2, и окончательная селекция осуществляется выделением соответствующих переходов с помощью монохроматора. Еще одной проблемой в молекулах является то, что в отличие от атомов, расчет факторов Ланде нередко затруднен, поэтому одну из констант, входящих в произведение $\chi_{sp} g_g$, приходится определять независимо другим методом. Подробнее эти вопросы будут обсуждены ниже при изложении оригинальных результатов настоящей работы.

До сих пор речь шла об интерференции вырожденных магнитных подуровней возбужденного состояния двухатомных молекул, когда отсутствуют нелинейные эффекты, вызванные воздействием сильного светового поля, т.е. при линейном отклике системы. При возбуждении очень узкой лазерной линией можно ожидать эффектов типа "пересечения мод", основанного на насыщении, см., например, /211/, а также /13/, где, в частности, описан эффект пересечения уровней в молекулах CH_4 внутри резонатора $He-Ne$ -лазера (3,39 мкм).

В 1972 - 74 гг. опубликованы эксперименты /212 - 214/, в которых изучено влияние магнитного поля на ЛИФ с $J_2(B^3\Pi_{0u}^+)$ при возбуждении Ar^+ и Kr^+ -ОКГ. В /212,213/ наблюдалось увеличение интенсивности при наложении магнитного поля $B \geq 0,1$ Тл для ЛИФ с $J_2(B^3\Pi_{0u}^+)$, возбужденной линиями Ar^+ и Kr^+ -лазеров плотностью мощности $\rho = (1 - 10)$ Вт см⁻². Эффект исчезал при ослаблении возбуждающего излучения. Относительное увеличение сигнала достигало 30% по амплитуде и имело место при различных ориентациях вектора \vec{E} ЛП возбуждения относительно \vec{B} , в том числе при $\vec{E} \parallel \vec{B}$. Поэтому авторы /212,213/ не связывают

эффект с проявлением сигнала Ханле; в /213/ явление трактуется как пересечение в нулевом магнитном поле провалов в распределении по скоростям. В /214/ наблюдалось уширение контура Ханле молекулы йода J_2 с уровня $B^3\Pi_{0_u^+}$ до 30% при увеличении плотности мощности возбуждения линией 530,9 нм Kr^+ -ОКГ от $0,02 \text{ Вт см}^{-2}$ до 1 Вт см^{-2} ; уширение интерпретируется лишь качественно, причем не связывается с эффектом Ханле основного состояния.

Из приведенного рассмотрения можно сделать вывод о том, что к периоду получения нами в ЛГУ им. П.Стучки в 1976 - 77 гг. экспериментальных результатов по обнаружению эффекта Ханле основного состояния, опубликованных в /42/ для $J_2(X'\Sigma_g^+)$ и /215/ для $K_2(X'\Sigma_g^+)$, в литературе отсутствовали сообщения о наблюдении эффекта Ханле основного электронного состояния двухатомных молекул. О таких экспериментах не сообщалось и в дальнейшем.

В 1976 г. была опубликована теоретическая работа М.Дюклоя /102/, в которой в классическом \mathcal{U}, \mathcal{U} -аппарате рассмотрены нелинейные эффекты при оптической накачке уровней с большим угловым моментом, в том числе проявление эффекта Ханле основного состояния. Классический подход использован нами в настоящей работе для обработки сигналов Ханле основного состояния в молекулах $K_2(X'\Sigma_g^+)$ и $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ /145, 216 - 218/, а также $Te_2(XO_g^+)$ /219 - 223/ с целью отождествления сигналов и определения релаксационных констант. Изучение проявления ПМ высокого ранга ($\mathcal{L} > 2$), стало возможным при описании эффекта в терминах ПМ. Изучено влияние знаков факторов Ланде, проявление эффекта Ханле в пролетных условиях и др.

Полученные результаты излагаются в данном разделе. Часть материала посвящена эффекту Ханле возбужденного электронного

состояния при линейном отклике. Такие данные были необходимы, как для обработки суперпозиционного сигнала основного и возбужденного состояний, так и для определения ранее неизвестных значений времен жизни, факторов Ланде и сечений релаксации.

3.2. Описание сигналов пересечения с учетом оптической накачки основного состояния

3.2.1. Классическое описание

Кинетические уравнения для классической плотности вероятности $\sigma(\nu, \varphi)$ (по-прежнему принимается ПШЛ) в присутствии внешнего магнитного поля $\vec{B} \parallel Oz$ получаются, следуя /102/, добавлением к (I.8) членов $\omega_\alpha \partial \sigma_\alpha(\nu, \varphi) / \partial \varphi$, где $\alpha = a$ или b , учитывающих прецессию с частотой ω_α угловых моментов $\vec{J}(\nu, \varphi)$ вокруг \vec{B} (обозначено $\sigma_\alpha(\nu, \varphi) \equiv \sigma_\alpha$).

$$\dot{\sigma}_a = -\Gamma_p \Gamma^{abs} (\sigma_a - \sigma_b) + \gamma (\sigma_a^0 - \sigma_b) + \Gamma_{ba} \sigma_b - \omega_a \frac{\partial \sigma_a}{\partial \varphi}, \quad (3.1)$$

$$\dot{\sigma}_b = \Gamma_p \Gamma^{abs} (\sigma_a - \sigma_b) - \Gamma \sigma_b - \omega_b \frac{\partial \sigma_b}{\partial \varphi}.$$

Здесь $\frac{d\varphi}{dt} = \omega_\alpha$ - ларморова частота прецессии, а остальные обозначения те же, что в (I.8). Так как в данном разделе (как и в разд. I) рассматривается стационарное возбуждение, целью является решение для $\dot{\sigma}_\alpha = 0$. Единственность решения обеспечивается условием периодичности $\sigma_\alpha(\nu, \varphi + 2\pi m) = \sigma_\alpha(\nu, \varphi)$. Решение в явном виде легко получить для $B = 0$, см. (I.9) - (I.11), а также для больших полей B , когда $\frac{\omega_a}{\gamma} \gg 1$. Будем при этом считать, что $\frac{\omega_b}{\Gamma} \ll 1$, т.е. что эффект Ханле основного состояния a уже полностью проявился, а для возбужденного состояния b еще несущественен. Такое возможно при $g_a/\gamma \gg g_b/\Gamma$ и позволяет проследить за "чистым" сигналом пересече-

ния уровней основного состояния a во флуоресценции с уровня b . В самом простом случае, когда $\Gamma_p \ll \Gamma$, $\Gamma_{ba} \ll \Gamma$, система (3.1) распадается. Для σ_a аналогично (1.7) получаем

$$-\Gamma_p C^{abs} \sigma_a + \gamma (\sigma_a^0 - \sigma_a) - \omega_a \frac{\partial \sigma_a}{\partial \varphi} = 0. \quad (3.2)$$

Так как $\omega_a \gg \gamma$, Γ_p , вращение \vec{T}_a вокруг $\vec{B} \parallel Oz$ усредняет $\sigma_a(\nu, \varphi)$ и $C^{abs}(\nu, \varphi)$ по φ , т.е. $\partial \sigma_a(\nu, \varphi) / \partial \varphi = 0$.

Для проявления сигнала пересечения уровней при ЛП возбуждении необходимо $\vec{B} \perp \vec{E}$. Это приводит к тому, что \vec{E} перпендикулярно оси квантования Oz в отличие от рис. 1.7, где в отсутствие магнитного поля было $\vec{E} \parallel Oz$. Выберем направление возбуждения вдоль Ox , $\vec{B} \parallel Oz$, $\vec{E} \parallel Oy$, рис. 3.1. Тогда, пользуясь табл. 1.2 для $Q_{2\pi}$ -перехода, при $\omega_a / \gamma \gg 1$ получим

$$C_y^{abs}(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C_y^{abs}(\nu, \varphi) d\varphi = \frac{1}{2} \sin^2 \nu, \quad (3.3)$$

$$\sigma_a(\nu) = \frac{\sigma_a^0}{1 + \frac{1}{2} \lambda \sin^2 \nu}.$$

Подобным образом для P, R -перехода

$$C_x^{abs}(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \nu \sin^2 \varphi) d\varphi = 1 - \frac{1}{4} \sin^2 \nu \quad (3.4)$$

$$\sigma_a(\nu) = \frac{\sigma_a^0}{1 + \frac{1}{2} \lambda (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \nu)}.$$

Для интенсивности ЛИФ аналогично (1.8)

$$I_{ij} = \frac{\Gamma_p}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma_a(\nu, \varphi) C_i^{abs}(\nu, \varphi) C_j^{fl}(\nu, \varphi) \sin \nu d\nu d\varphi \quad (3.5)$$

При геометрии на рис. 3.1 $i = x$, а $j = x, y, z$.

Для Q -перехода

$$I_{yz}^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_b/\Gamma \ll 1}} \equiv I_z \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_b/\Gamma \ll 1}} = \frac{\Gamma_p \sigma_a^0 (a^2 - 1)}{4} \left[2a^2 - \frac{4}{3} + (a - a^3) \ln \left| \frac{a+1}{a-1} \right| \right],$$

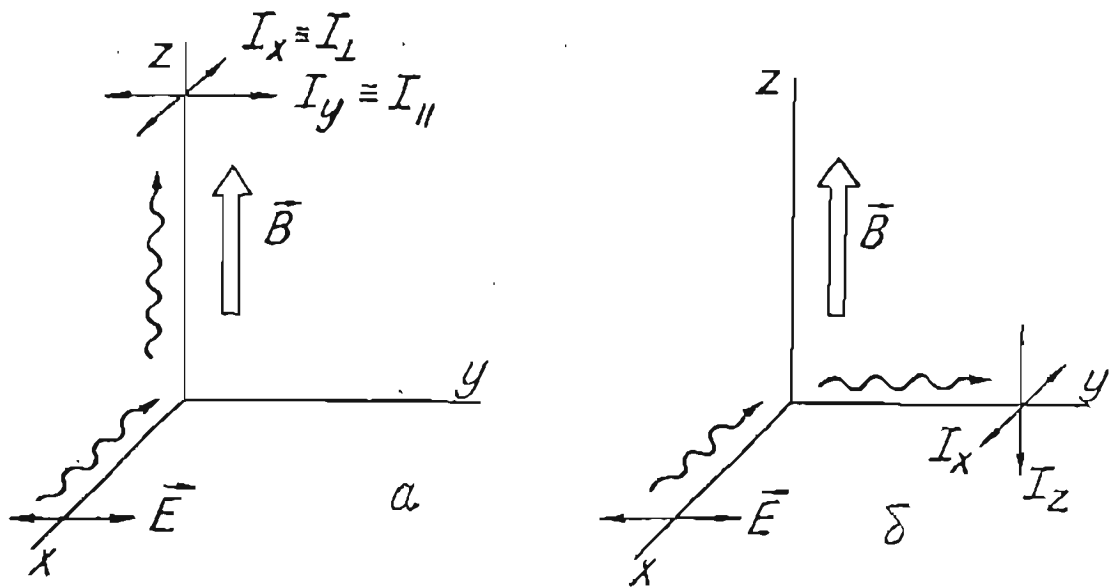


Рис. 3.1. Геометрия эксперимента при регистрации сигнала пересечения уровней в нулевом магнитном поле при ЛП возбуждении: а - "традиционная" схема наблюдения вдоль \vec{B} ; б - наблюдение вдоль \vec{E} .

$$I_{yy}^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} \equiv I_y^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} = \frac{\Gamma_P \sigma_a^0 (a^2 - 1)}{16} \left[\frac{10}{3} - 2a^2 + \left(\frac{1}{a} - 2a + a^3 \right) \ln \left| \frac{a+1}{a-1} \right| \right], \quad (3.6)$$

$$I_{yx}^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} \equiv I_x^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} = I_y^{(Q)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}},$$

$$a^2 = 1 + 2\chi^{-1}.$$

Для P , R -перехода подобным образом

$$I_{yz}^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} \equiv I_z^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} = \frac{\Gamma_P \sigma_a^0}{2\chi} \left[\left(a^2 - \frac{1}{3} \right) + \left(-a^3 + \frac{1}{a} \right) \operatorname{arctg} \frac{1}{a} \right],$$

$$I_{yy}^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} \equiv I_y^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} = \frac{\Gamma_P \sigma_a^0}{8\chi} \left[\left(-a^2 + \frac{19}{3} \right) + \left(a^3 - 6a + \frac{1}{a} \right) \operatorname{arctg} \frac{1}{a} \right], \quad (3.7)$$

$$I_{yx}^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} \equiv I_z^{(P,R)} \Big|_{\substack{\omega_a/\gamma \gg 1 \\ \omega_B/\Gamma \ll 1}} = \frac{\Gamma_P \sigma_a^0}{8\chi} \left[\left(-3a^2 + 3 \right) + \left(3a^3 - 2a + \frac{3}{a} \right) \operatorname{arctg} \frac{1}{a} \right],$$

$$a^2 = 1 + 4\chi^{-1}.$$

Выражения (3.6), (3.7) позволяют рассчитать предельные значения интенсивности и степени поляризации P для $\omega_a/\gamma \gg 1$, $\omega_b/\Gamma \ll 1$. Для "традиционной" геометрии эксперимента по рис. 3.1а предельные значения P ($\omega_a/\gamma \gg 1$, $\omega_b/\Gamma \ll 1$) будут рассмотрены в п. 3.3.2.

Определенные преимущества при выявлении эффекта Ханле нижнего уровня имеет геометрия, представленная на рис. 3.1б, использованная нами в [42, 145, 215 - 220]. При этом из-за наблюдения вдоль вектора \vec{E} степень поляризации, определяемая как $P_{zx} = (I_z - I_x)/(I_z + I_x)$, равна нулю при $B = 0$ и появляется только с наложением поля. Здесь важно, что полученные из (3.6), (3.7) предельные значения $P_{zx}(\chi)$ при $\omega_a/\gamma \gg 1$ зависят только от одного параметра $\chi = \Gamma_p/\gamma$; они представлены на рис. 3.2 [215]. Видно, что в условиях оптического выстраивания нижнего состояния ($\chi = 0$) проявляется эффект Ханле этого состояния в виде положительных значений степени P_{zx} .

Стационарное решение (3.1) при произвольных магнитных полях удобно получить, применив, следуя [102], разложение в ряд Фурье по переменной φ с четными членами

$$\sigma_a(\nu, \varphi) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_{2n}(\nu) e^{2in\varphi} + a_{2n}^* e^{-2in\varphi} \right] \quad (3.8)$$

где $a_{2n} = a_{2n}$ или b_{2n} . Подставив (3.8) в (3.1), можно найти связь между a_{2n} и b_{2n} . Для $n \neq 0$

$$a_{2n} = -Z_n b_{2n}, \quad Z_n = \frac{\Gamma/\gamma (1 - \Gamma_a/\Gamma) + 2in\omega_b/\gamma}{1 + 2in\omega_b/\gamma}, \quad (3.9)$$

а для $n = 0$

$$a_0 = \sigma_a^0 - Z_0 b_0 \quad (3.10)$$

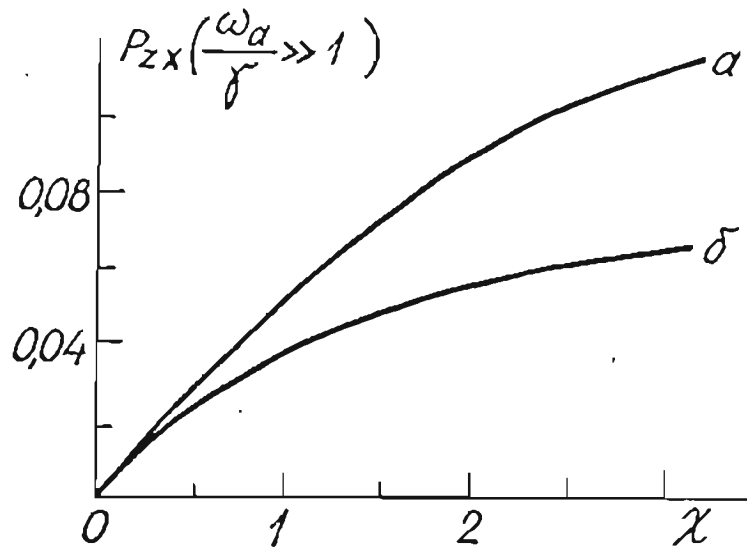


Рис. 3.2. Рассчитанные по (3.6), (3.7) предельные значения степени поляризации P_{zx} при $\omega_a/\gamma \gg 1$, геометрия рис. 3.1б, в зависимости от параметра накачки χ : а - Q-переход; б - P, R-переход.

В качестве примера приведем решение для Q-перехода. Преобразуем (3.1) с учетом $\dot{\sigma}_\alpha = 0$ к виду

$$\omega_a \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \varphi} + \omega_b \frac{\partial \sigma_b}{\partial \varphi} + (\Gamma - \Gamma_{ba}) \sigma_b - \gamma (\sigma_a^0 - \sigma_a) = 0 \quad (3.11)$$

$$\omega_b \frac{\partial \sigma_b}{\partial \varphi} + \Gamma \sigma_b + \Gamma_p \sin^2 \nu \cos^2 \varphi (\sigma_b - \sigma_a) = 0.$$

Далее (3.8) - (3.10) подставляются в (3.11); приравнявая к нулю члены, не содержащие φ , b_0 выражается как

$$b_0 = \frac{\sigma_a^0}{2(\Gamma/\gamma)(\lambda \sin^2 \nu)^{-1} + (1 + Z_0) + \text{Re}[R_0(1 + Z_1)]} \quad (3.12)$$

$$R_0 = b_2/b_0.$$

Приравнявая коэффициенты при $e^{2i\varphi}$, т.е. с $n = 1$, и вводя

$$b_4 = -R_1 b_2 = -R_0 R_1 b_0, \quad \text{получаем уравнение, содержащее}$$

$b_0, R_0, R_1, \sigma_a^0$; сложив его с (3.12), получаем возмож-

ность выразить R_0 через R_1 . Дальнейшие приравнивания коэффициентов при $e^{2in\varphi}$ с $n > 1$ уже дают однотипные уравнения, из которых выражается R_{n-1} через $R_n = -\beta_{2n+2}/\beta_{2n}$ при $n > 1$ в виде рекуррентной формулы

$$R_{n-1} = \frac{1 + Z_{n-1}}{4(\gamma\lambda \sin^2\vartheta)^{-1}(\Gamma + 2in\omega\beta) + 2(1 + Z_n) - R_n(1 + Z_{n+1})} \quad (3.13)$$

Смысл такого подхода выясняется при переходе к интенсивностям. Подставляя σ_β в I_{ij} из (1.8), и пользуясь $C_j^{f\ell}$ из табл. I.2 для геометрии рис. 3.1 получаем (с точностью до коэффициента)

$$\begin{aligned} I_{yz} \equiv I_z &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \beta_0 \cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta, \\ I_{yy} \equiv I_y &= \frac{1}{4} \int_0^\pi (\beta_0 - Re\beta_2) \sin^3\vartheta d\vartheta, \\ I_{yx} \equiv I_x &= \frac{1}{4} \int_0^\pi (\beta_0 + Re\beta_2) \sin^3\vartheta d\vartheta. \end{aligned} \quad (3.14)$$

содержащие только β_0 , определяемое по (3.12), и β_2 , для нахождения которого нужно знать R_0 , что достигается с помощью (3.13). Можно показать [102], что $|R_n|$ быстро убывают с ростом n (это понятно из связи между классическим рассмотрением и представлением в аппарате ПМ [104]). Полагая, что все $R_n = 0$ для $n > \ell$, можно по (3.13) найти $R_{\ell-1}^{(\ell)}$ и т.д. вплоть до $R_1^{(\ell)}$, а затем получить $R_0^{(\ell)}$, $\beta_0^{(\ell)}$ и $\beta_2^{(\ell)}$. Погрешность приближения определялась отклонением от нуля степени P_{zx} при $B=0$, т.к. все другие значения $I_{ij}(B)$ и $P(B)$ вычисляются с меньшей ошибкой; для расчетов выбирались ℓ , при которых $|P(0)| < 10^{-4}$.

Рассчитанные таким образом зависимости P_{zx} от ω_0/γ^2 приведены на рис. 3.3а для различных значений λ ; принято $g_\beta = 0$, в силу чего зависимости отражают эффект Ханле только

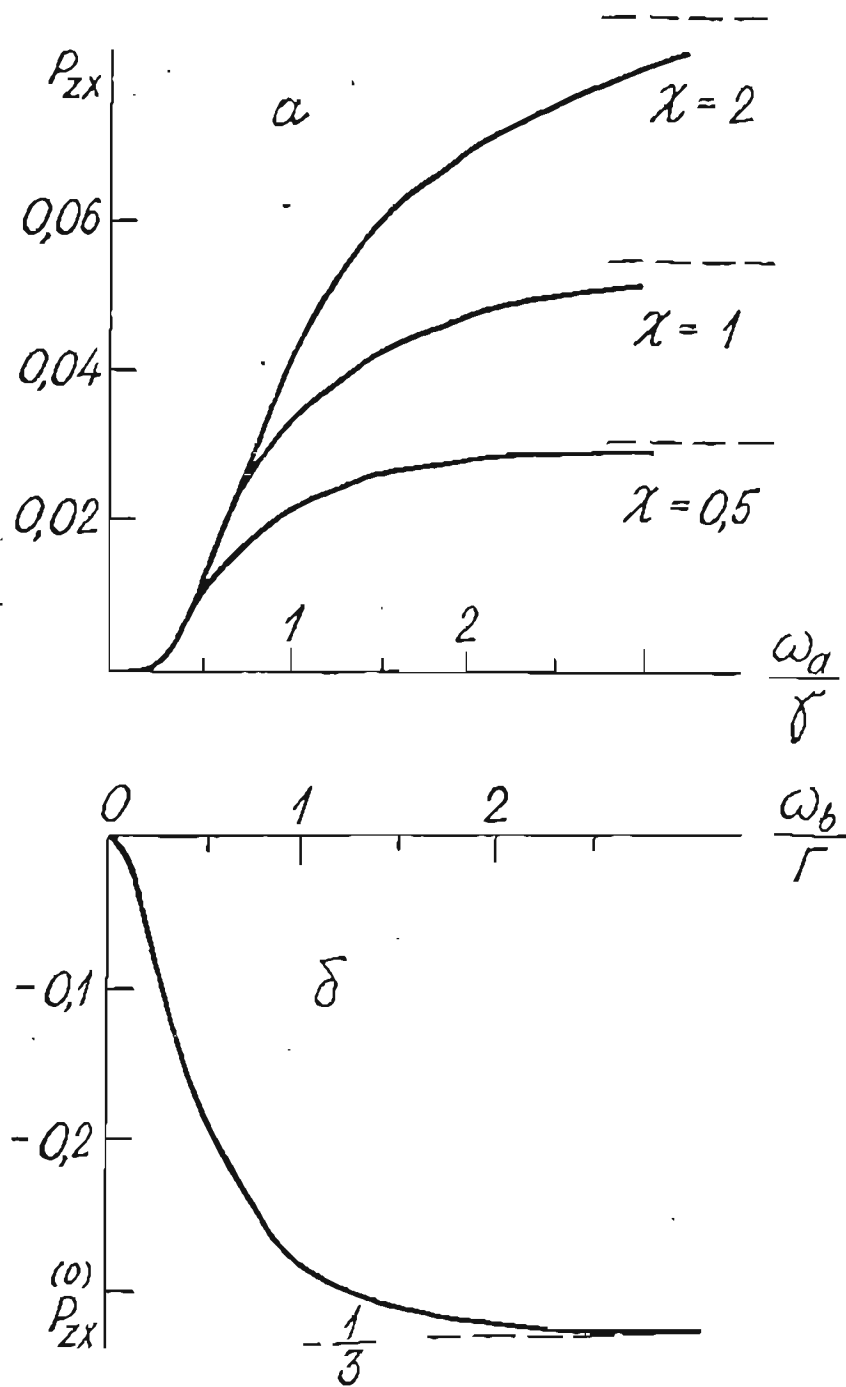


Рис. 3.3. Зависимость от частоты прецессии P_{zx} , для Q -перехода, геометрия рис. 3.1б, рассчитанная: а - по выражениям (3.9) - (3.14), $q_\beta = 0$, $\Gamma = 10^2 \gamma$, демонстрирует сигнал Хачле основного состояния; б - по (3.15), предел $P_{zx}^{(0)}(\infty) = -1/3$.

основного уровня. Здесь принято также $\Gamma = 10^2 \gamma^*$, что близко к условиям $V \rightleftharpoons X$ -переходов в Na_2 , K_2 , см. разд. I. Предельные значения ρ_{zx} при $\omega_0/\gamma^* \rightarrow \infty$ (пунктир) соответствуют данным рис. 3.2а.

На рис. 3.3б приведен сигнал Ханле в линейном отклике $\chi \rightarrow 0$ для данной геометрии эксперимента (рис. 3.1б) при наблюдении вдоль \vec{E} . В этом случае $\sigma_a(\nu, \varphi) = \sigma_a^0$ - изотропная заселенность, и путем точного решения уравнения (3.1) для σ_b получаем

$$\begin{aligned} I_z^{(0)} &= \frac{\Gamma \rho \sigma_a^0}{15}, \\ I_y^{(0)} &= \frac{\Gamma \rho \sigma_a^0}{15} \left(3 - \frac{4\omega_0^2/\Gamma^2}{1+4\omega_0^2/\Gamma^2} \right), \\ I_x^{(0)} &= \frac{\Gamma \rho \sigma_a^0}{15} \left(1 + \frac{4\omega_0^2/\Gamma^2}{1+4\omega_0^2/\Gamma^2} \right), \\ \rho_{zx}^{(0)} &= \frac{I_z^{(0)} - I_x^{(0)}}{I_z^{(0)} + I_x^{(0)}} = \frac{-\frac{1}{3}(4\omega_0^2/\Gamma^2)}{\frac{2}{3} + 4\omega_0^2/\Gamma^2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Отметим, что значения $\rho_{zx}^{(0)}$ отрицательны; $\rho_{zx}^{(0)} = -1/3$ при $\omega_0/\Gamma \rightarrow \infty$

На рис. 3.4 и 3.5 приведены графики, демонстрирующие суперпозиционный сигнал Ханле от нижнего и верхнего уровней для случая, когда $g_a/\gamma^* > g_b/\Gamma$. Из рис. 3.4, где $g_a/\gamma^* = 10 g_b/\Gamma$, видно, что вначале проявляется существенно зависящий от χ эффект Ханле нижнего уровня (увеличение ρ_{zx}), а при больших полях - верхнего уровня (уменьшение ρ_{zx}). При меньших различиях в ширине контуров уровней a и b , рис. 3.5, проявление эффекта от основного состояния сводится к изменению формы сигнала (уширению). Условия рис. 3.4, 3.5 близки к ре-

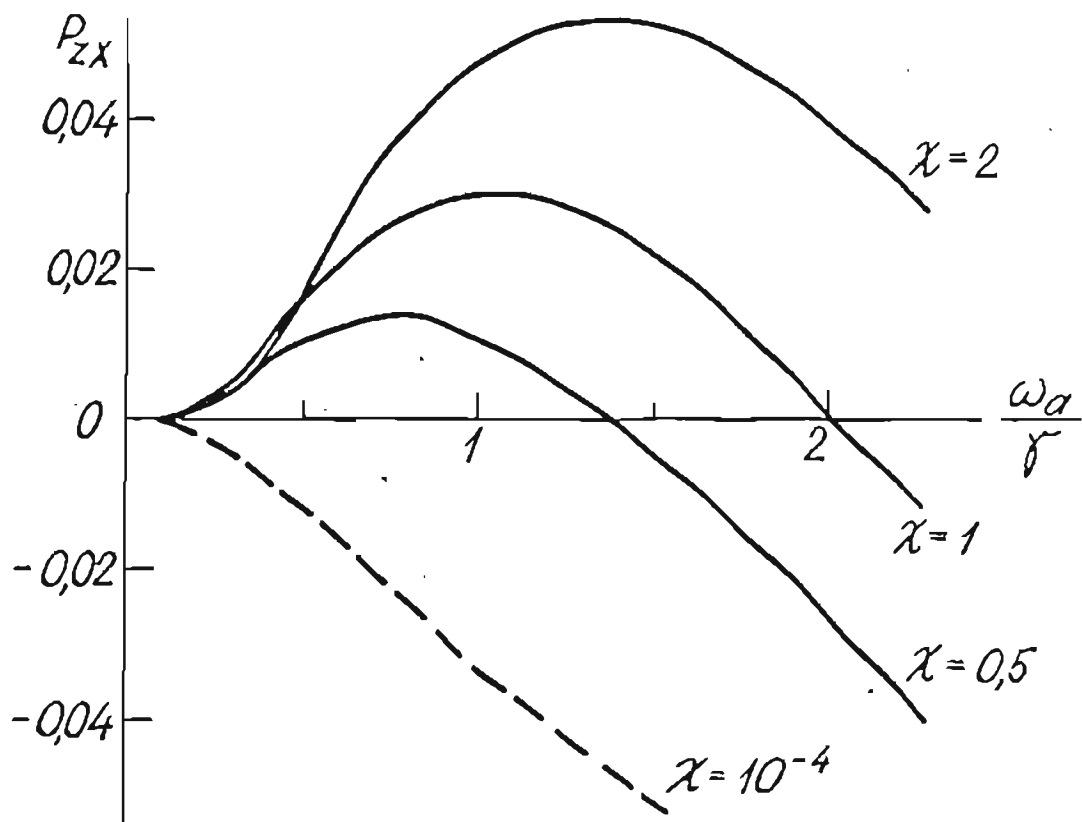


Рис. 3.4. Значения $P_{zx}(\omega_a/\gamma)$, рассчитанные для $g_a/\gamma = 10g_v/\Gamma$ при различных λ .

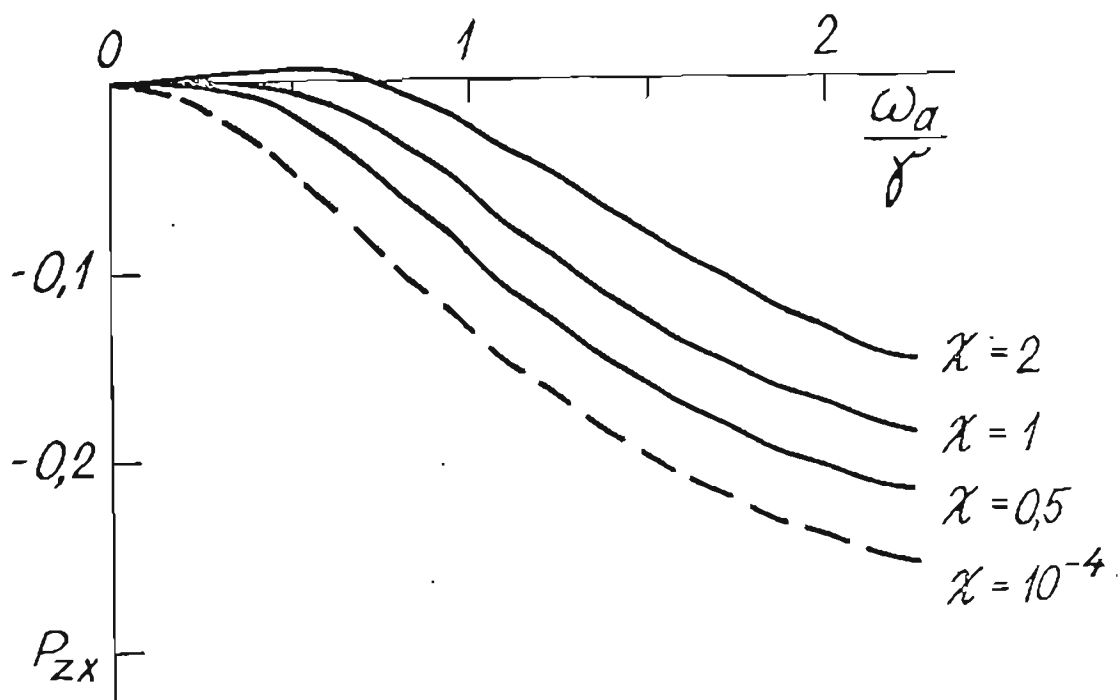


Рис. 3.5. Значения $P_{zx}(\omega_a/\gamma)$, рассчитанные для $g_a/\gamma = 3g_v/\Gamma$ при различных λ .

лизованным на молекулах K_2 , см. ниже; в расчетах принято $\Gamma = 10^2 \gamma^*$. Рис. 3.6 демонстрирует случай переходов P , R -типа, причем здесь сигнал основного уровня, напротив, шире, чем возбужденного, и, кроме того, $\gamma^* = \Gamma$. Похожий случай реализуется на молекуле йода I_2 , см. далее.

Рис. 3.2 - 3.6 показывают, что такая геометрия эксперимента (наблюдение вдоль \vec{E} , рис. 3.1б) имеет следующие достоинства. Во-первых, измеряемая величина степени P_{zx} равна нулю при $\omega_b = 0$ и не зависит от накачки, а эффекты Ханча основаны

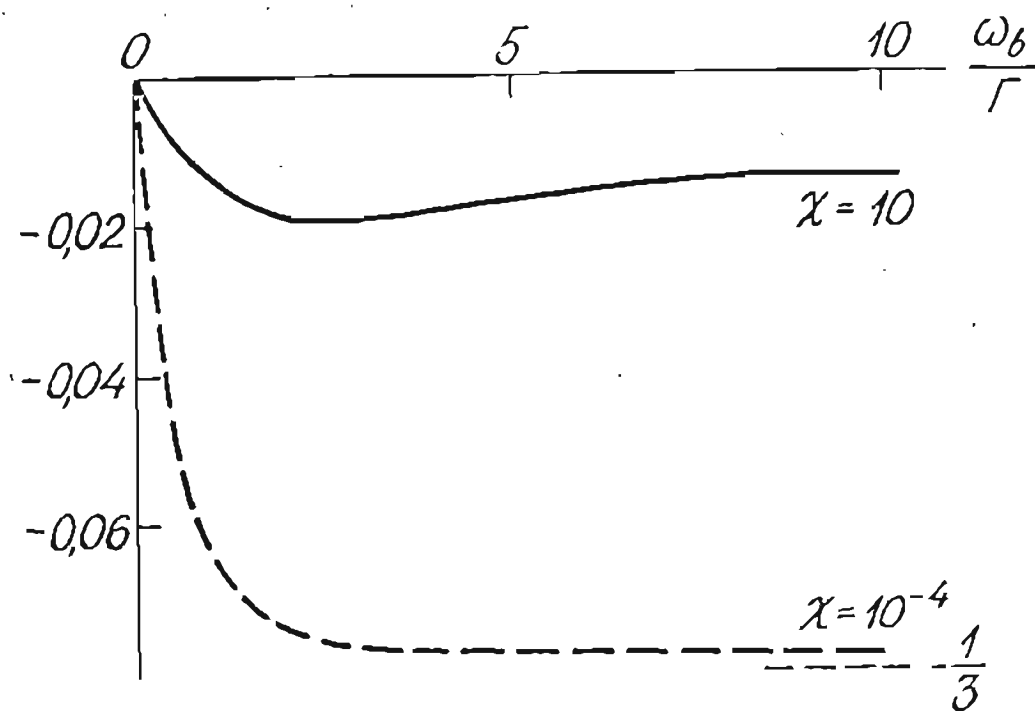


Рис. 3.6. Значения $P_{zx}(\omega_b/\gamma^*)$, рассчитанные для случая $g_a/\gamma^* = 5g_b/\Gamma$, $\gamma^* = \Gamma$, переход P , R -типа. Пунктиром показан предел при линейном отклике, равный $P_{zx}^{(0)} = -1/3$.

и возбужденного состояний приводят к появлению значений P_{zx} противоположного знака. Во-вторых, т.к. сигнал основного состояния в компоненте I_z не исчезает при $\omega_b/\Gamma \gg 1$, см. рис.

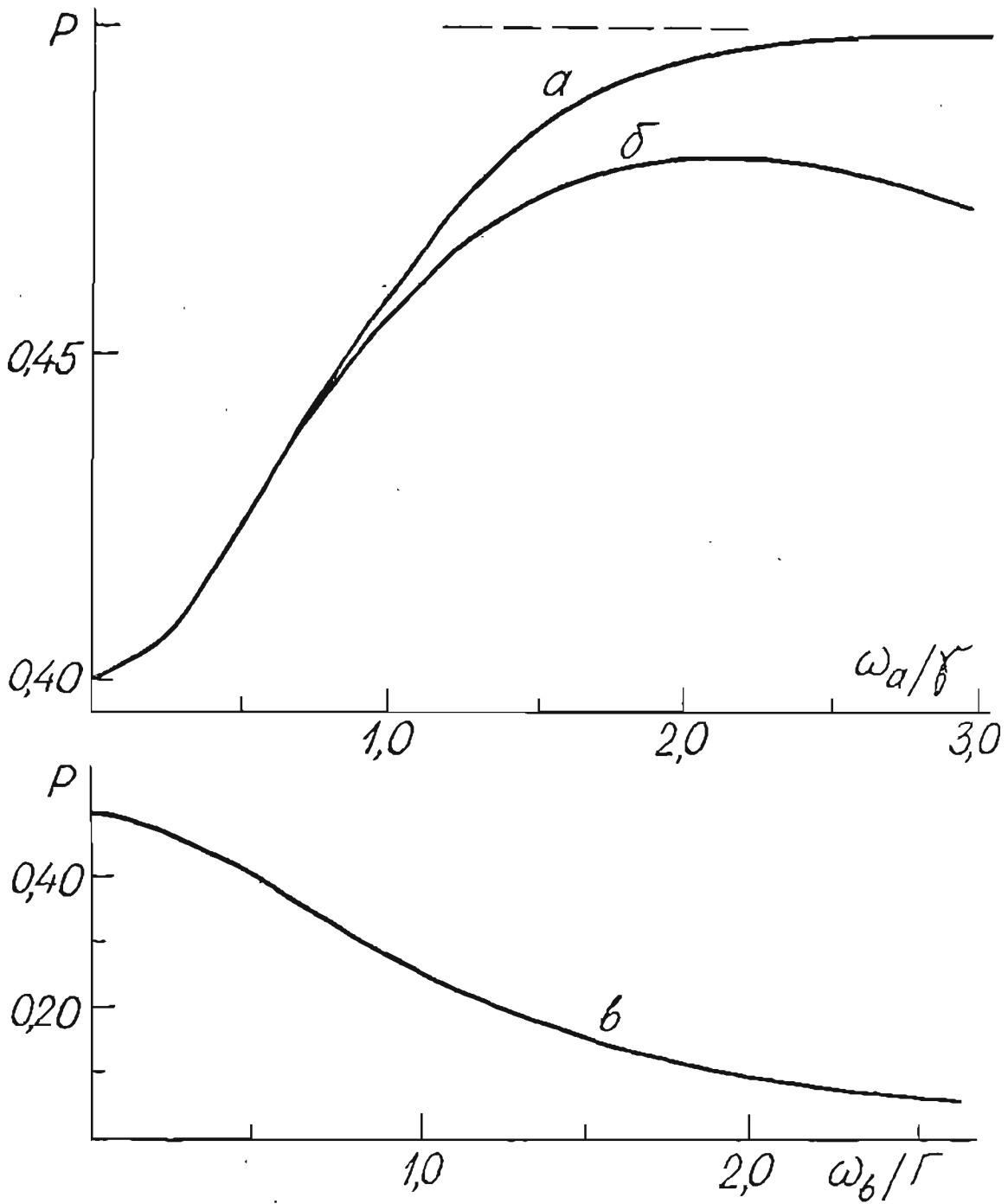


Рис. 3.7. Значения $\rho_{xy} \equiv \rho$, геометрия рис. 3.1а, рассчитанные: а - при $\lambda = 1,5$, $\Gamma = 10^2 \gamma$, $q_\beta = 0$; б - то же, но при $q_a/\gamma = 20 q_\beta/\Gamma$; в - линейный отклик, $\lambda \rightarrow 0$.

3.6, имеется возможность регистрировать его также в случае

$$g_a/\gamma < g_b/\Gamma$$

Проявление сигналов Ханле основного и возбужденного состояний в "традиционной" для наблюдения эффекта /II/ геометрии наблюдения, рис. 3.1а, иллюстрируют графики на рис. 3.7. Кривая рис. 3.7а демонстрирует проявление "чистого" сигнала основного состояния в виде возрастания $P_{xy} \equiv P = (I_{II} - I_I) / (I_{II} + I_I)$ с ростом ω_a/γ . Наглядная интерпретация явления следующая. Когда $B = 0$, значения $P(0)$ зависят только от λ (при $\Gamma \gg \gamma$) и определяются выражением (I.II), рис. I.9а, т.е. они меньше, чем 0,5. С ростом поля $B \parallel Oz$ созданное светом анизотропное распределение моментов $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$, см. рис. I.7, I.8, прецессирует вокруг Oz с частотой ω_a , что при $\omega_a \gg \gamma$ приводит к пропаданию анизотропии в плоскости Xy и вновь увеличивает P до 0,5. Наглядные графические изображения прецессии пространственного распределения \vec{J}_a и \vec{J}_b приведены ниже, см. также Прил. 4. На рис. 3.7б представлен суперпозиционный контур, в котором при больших полях проявляется эффект Ханле возбужденного состояния; последний в случае линейного отклика, рис. 3.7в, имеет лоренцовскую форму.

Рассмотрение в терминах классических углов позволяет выяснить, следует ли ожидать проявления СТС в интерференционных сигналах. Магнитный момент двухатомной молекулы определяется /I7/: а) орбитальным и спиновым моментом электронов; б) вращательным движением молекулы; в) спином ядер. Для диамагнитных состояний с $\Lambda = \Sigma = 0$ либо $\Omega = 0$ первый фактор отсутствует. Обсудим влияние спинов ядер ($I = 3/2$ для ^{23}Na , ^{39}K) на интерференционные сигналы в условиях проводимых экспериментов в димерах $^{23}\text{Na}_2$, $^{39}\text{K}_2$ (в $^{130}\text{Te}_2$ спин ядра отсутствует). Интегралом движения является не \vec{J} , а полный момент $\vec{F} = \vec{J} + \vec{T}$,

где $T = 0, 1, 2, 3$ - суммарный ядерный спин ядра ($T = 0, 2$ для четных J_n'' и $1, 3$ для нечетных). Величина сверхтонкого расщепления определяет частоту прецессии \vec{J} и \vec{T} вокруг \vec{F} ; она составляет около 10^5 с^{-1} для $^{23}\text{Na}_2$ /51,52/ и должна ожидать не большей для ^{39}K . Следовательно, в состояниях $B'\Pi$ этих молекул прецессия не успевает проявиться за время жизни $\tau_{sp} \sim 10^{-8} \text{ с}$. Этот вывод подтвержден экспериментально в /198/ на $^{23}\text{Na}_2 (B'\Pi)$, где измеренная для $J'_8 = 12$ степень поляризации в точности совпала со значением, ожидаемым в отсутствие СТС; понятно, что для больших J'_8 совпадение должно быть еще лучше. Однако для $\chi^1\Sigma_g^+$ -состояния характерное "время жизни" анизотропии γ^{-1} значительно больше; предположим, что оно сравнимо с периодом прецессии или даже много больше последнего. В этом случае нами были численно рассчитаны в классическом представлении значения степени линейной поляризации ЛИФ с учетом \vec{T} в зависимости от J'' и χ . Оказалось, что для имевших место в экспериментах по интерференции зеемановских подуровней $J_n'' \geq 73$ учет СТС изменяет P на величину меньшую, чем $5 \cdot 10^{-4}$. Из сказанного следует, что, в частности, в экспериментах по пересечению уровней СТС как нижнего, так и верхнего состояний не проявляется. Магнитный момент диамагнитного основного состояния определяется вращательным движением молекулы (ядер и электронов), что будет подробнее обсуждено ниже.

3.2.2. Уравнения движения поляризационных моментов

Рассмотрим описание интерференционных явлений при пересечении магнитных подуровней в аппарате ПМ, в условиях сильного светового поля. Соответствующие кинетические уравнения для произвольных угловых моментов приводятся в /86/, а для условий оп-

тической накачки молекул в "незамкнутом" цикле, рис. 1.13, в /119/. Уравнения в отсутствие магнитного поля \vec{B} имеют вид (1.19), п. 1.3.4. Влияние постоянного поля $\vec{B} \parallel Oz$, геометрия рис. 3.1, учитывается добавлением к (1.19а) и (1.19б) слагаемых $iQ\omega_a \varphi_q^x$ и $iQ\omega_b f_q^K$ соответственно, что приводит к

$$\dot{\varphi}_q^x = -\Gamma_p \sum_{x\alpha\alpha'} A^{x\alpha\alpha'} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(\alpha')} \right\}_q^x + \Gamma_p \frac{\prod J_b^2}{\prod J_a^2} \sum_{xK} \tilde{A}^{xK} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(K)} \right\}_q^x + \Gamma_b C_{\alpha} \delta_{K\alpha} \delta_{Qq} f_q^K + \lambda_q^x \delta_{x0} \delta_{q0} - \lambda_q^x \varphi_q^x + iQ\omega_a \varphi_q^x, \quad (3.16a)$$

$$\dot{f}_q^K = \Gamma_p \sum_{xK} K_F^{xK} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(K)} \right\}_q^K - \Gamma_p \frac{\prod J_b^2}{\prod J_a^2} \sum_{xK'} \tilde{A}^{xK'} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes f^{(K')} \right\}_q^K - \Gamma_k f_q^K + iQ\omega_b f_q^K. \quad (3.16b)$$

С целью упрощения вычислений коэффициентов $A^{x\alpha\alpha'}$, K_F^{xK} , $\tilde{A}^{xK'}$ можно, как это сделано в /106, 109/, в (1.22), (1.23) перейти к разложению g_j -символов по b_j -символам и использовать асимптотические выражения для b_j -символов при $J', J'' \gg 1$ /115/. При этом выражения для $A^{x\alpha\alpha'}$ и K_F^{xK} симметризируются, их значения с соответствующими индексами совпадают и могут быть выражены через коэффициенты Клебша-Гордана как

$$A^{x\alpha\alpha'} = (-1)^\Delta \frac{\prod_{\alpha} C_{1\Delta}^{x0}}{\prod_{\alpha'} C_{1-\Delta}^{x'0}} C_{x0\alpha0}^{\alpha'0}, \quad (3.17)$$

где $\Delta = J_b' - J_a''$. При подстановке (3.17) в формулу для интенсивности ЛИФ (1.25) с поляризацией \vec{e}' получается упрощенное выражение

$$I(\vec{e}') = (-1)^{\Delta'} \sum_K \prod_K C_{1-\Delta'}^{K0} \sum_Q (-1)^Q \Phi_{-Q}^K(\vec{e}') f_q^K, \quad (3.18)$$

где $\Delta' = J_b' - J_c''$, см. рис. 1.13.

При численном ЭВМ-расчете сигналов $I(\bar{e}')$ учитывалось ограниченное число ПМ, не превышающее $\mathcal{N} = 10$ для $\mathcal{P}_q^{\mathcal{N}}$ и $K = 6$ для f_q^K ; сходимость решения контролировалась по поведению наблюдаемых величин интенсивности и степени поляризации.

Основное преимущество описания нелинейных по световому полю сигналов пересечения уровней в терминах ПМ по сравнению с приведенным в предыдущем разделе классическим описанием в том, что можно ввести различные скорости релаксации $\gamma_{\mathcal{N}}$, Γ_K для моментов соответствующего ранга и проанализировать их вклад в сигнал. Расчеты для различных случаев и их анализ приведены в следующем подразделе.

3.3. Особенности проявления сигналов пересечения уровней основного электронного состояния двухатомных молекул

3.3.1. Экспериментальное обнаружение эффекта Ханле основного электронного состояния

Сигнал Ханле основного электронного состояния двухатомных молекул обнаружен в наших работах /42,215/ на молекулах йода $J_2(X'\Sigma_g^+)$ и $K_2(X'\Sigma_g^+)$. Экспериментальная установка отличалась от приведенной на рис. 1.3 тем, что ячейка флуоресценции вместе с верхней печью-термостатом помещалась в магнитное поле. Магнитное поле (до 1,2 Тл) в этих экспериментах, проводимых при геометрии рис. 3.1б, создавалось электромагнитом с диаметром полюсных наконечников 50 мм при зазоре около 16 мм. В дальнейшем для наблюдения в геометрии рис. 3.1а использовался электромагнит большей мощности с диаметром полюсов 70 мм и зазором 40 мм, что позволяло поместить между выходным окошком ячейки флуоресценции и полюсом поворотное зеркало, обеспечивающее

наблюдение вдоль поля \vec{B} . Питание электромагнита осуществлялось с помощью двух стабилизированных источников тока Э-15 (для полей $\leq 0,18$ Тл). Большие поля достигались с помощью генератора постоянного тока типа ПН-85. Величина магнитной индукции определялась следующим образом. В процессе эксперимента измерялась величина тока через катушки электромагнита. Определение соответствующих току значений B осуществлялось с помощью датчика Холла, который в свою очередь был калиброван на стандартной ЭПР-установке РЭ-1307 с помощью измерителя ЕИ-2. Общая погрешность измерения магнитного поля составляла (2 - 5)%. Было установлено, что неоднородность магнитного поля в пределах зоны возбуждения флуоресценции (около $5 \times 5 \times 10$ мм³) не превышала 0,5%. В некоторых случаях для создания сравнительно небольших магнитных полей (до 0,05 Тл) использовались катушки Гельмгольца.

Первым объектом для отождествления эффекта Ханле основного состояния были выбраны димеры йода J_2 /42,217/. ЛП излучение $\lambda = 514,5$ нм Ar^+ -ОКГ возбуждает P, R -переходы ($X^1\Sigma_g^+, v_a'' = 0, J_a'' = 13, 15$) \rightarrow ($B^3\Pi_{0u}^+, v_b' = 43, J_b' = 12, 16$). Пары йода содержались в отпаянной ячейке; резервуар с веществом охлаждался до 263 К. Данные измерений (геометрия рис. 3.1б) представлены на рис. 3.8. При ослабленном возбуждении ширина сигнала рис. 3.8а с учетом влияния соударений при данной температуре примерно соответствует контуру Ханле возбужденного состояния, приведенному в /205/. Небольшие отличия P_{zx} от нуля связаны с погрешностью калибровки системы регистрации. При эффективной накачке, рис. 3.8б, форма сигнала радикально меняется. Как следует из сравнения рис. 3.8 с рассчитанными для похожих условий графиками рис. 3.6, такой вид сигнала должен быть интерпретирован как суперпозиционный контур пересечения уровней,

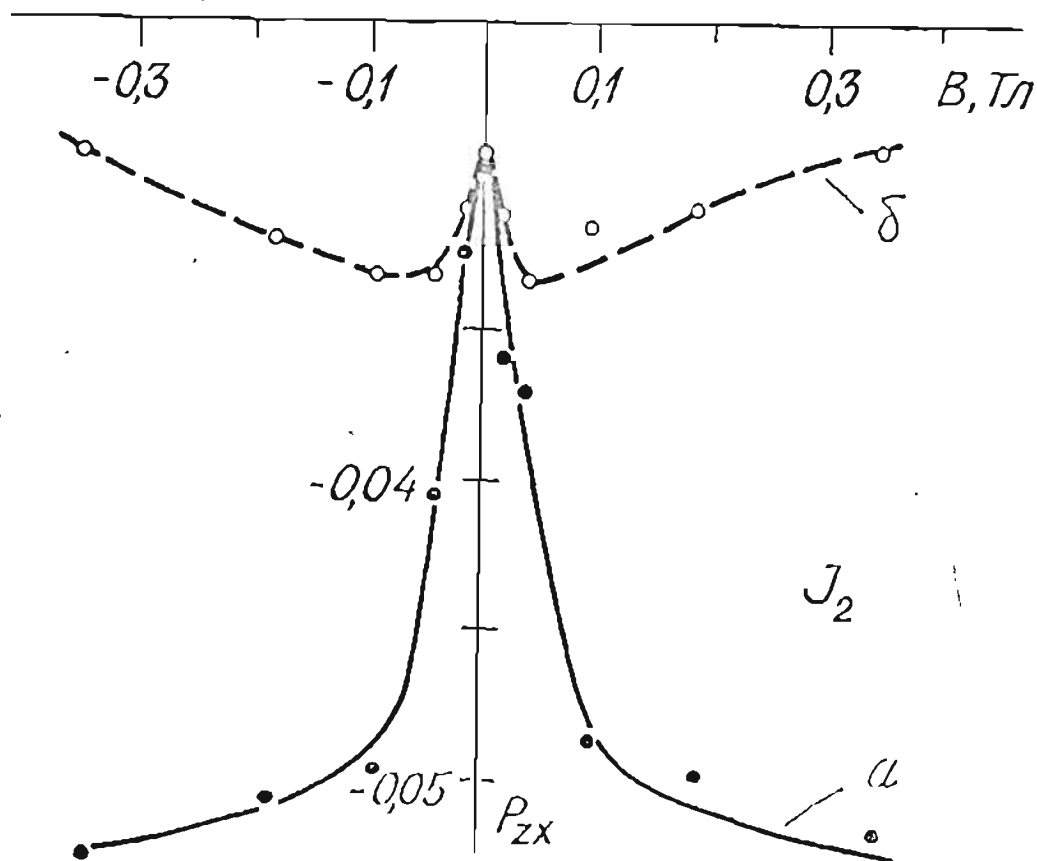


Рис. 3.8. Изменения степени поляризации P_{zx} (геометрия рис. 3.16) ЛИФ с J_2 ($V^3\Pi_{0u}^+$, 43, 12 и 16) в зависимости от магнитного поля B : а - слабое возбуждение, $\rho \approx 0,3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, б - эффективная накачка, $\rho \approx 5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

в котором проявляется имеющий большую ширину эффект Ханле основного электронного состояния. Последнее обстоятельство делает молекулу J_2 неудобным для исследования объектом, поэтому эффект был лишь качественно продемонстрирован.

В более наглядном и удобном для обработки виде проявление эффекта Ханле основного состояния было зарегистрировано на молекуле K_2 /215/. Здесь реализуется благоприятная ситуация $g_a/\gamma > g_b/\Gamma$, т.е. сигнал основного состояния уже, чем возбужденного. Эксперимент на K_2 , рис. 3.9б, проведен в условиях, близких к описанным в разд. I, 2 при создании и изучении опти-

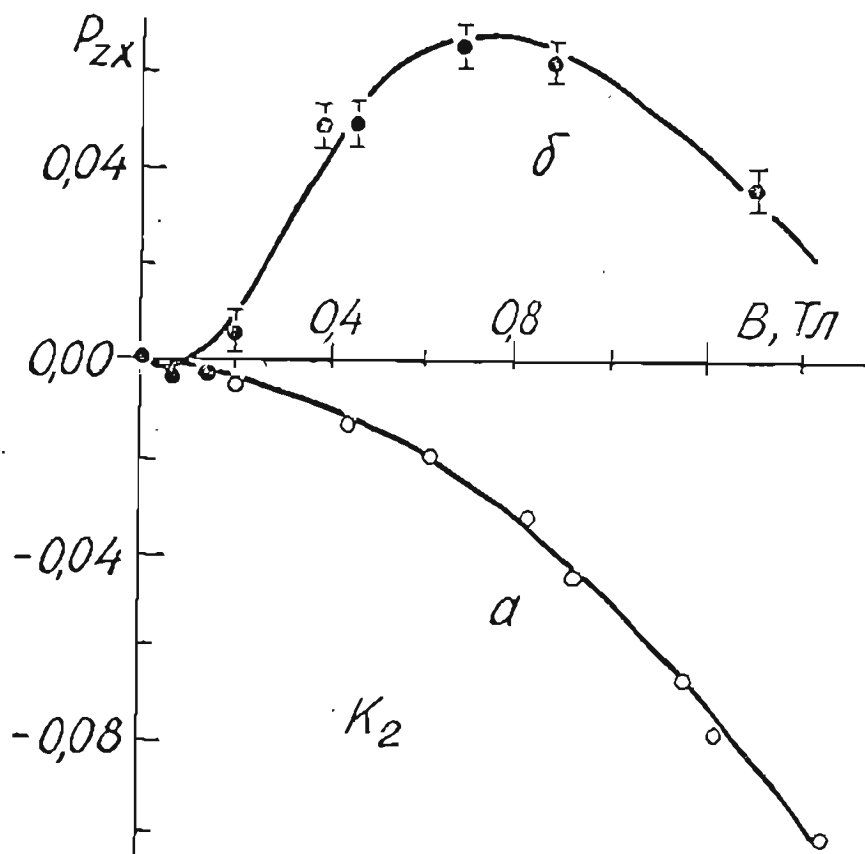


Рис. 3.9. Зависимость от магнитного поля степени поляризации P_{zx} (геометрия рис. 3.16) ЛИФ с K_2 ($B^1\Pi_u$, 8, 73): а - линейный отклик, возбуждение ослаблено ($\rho \approx 0,05 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, $T=513 \text{ К}$); б - эффективная накачка ($\rho \approx 1 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, $T=465 \text{ К}$).

ческого выстраивания на K_2 ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73); здесь также использовано Q -поглощение света $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ He-Ne ОКГ типа ЛГ-36А. Вначале обратимся к рис. 3.9а, точки которого получены при ослабленном возбуждении. В этих условиях зависимость $P_{zx}(B)$ отражает неискаженный сигнал Ханле верхнего уровня (3.15). Хотя достижимые значения B позволили снять лишь часть контура, процедура МНК позволила определить $g_B \tau$. Принимая, следуя /198/, для случая связи Гунд-а, что в K_2 ($B^1\Pi_u$, 8,

73) $g_B = 1/J_B'(J_B' + 1) = 1,9 \cdot 10^{-4}$, определено $\tau_{sp} = (11,6 \pm 1,2)$ нс, которое можно считать спонтанным временем жизни состояния; вопрос обсужден в п. 3.6.1. Точки рис. 3.9б получены при эффективной накачке, когда нижний уровень ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73) заметно выстроен; в этих условиях ($N_K = 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) параметр накачки $\chi \approx 3$ согласно измерениям степени поляризации в геометрии рис. I.7 и выражению (I.II). Зависимость рис. 3.9б наглядно демонстрирует суперпозиционный контур Ханле: растущие с ростом B положительные значения $P_{zx}(B)$ есть проявление эффекта нижнего уровня, а спад при $B \geq 0,6$ Тл - верхнего уровня. Сплошная линия есть ЭВМ-расчет по (3.9) - (3.14) при $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $g_B = 1,9 \cdot 10^{-4}$, значение $g_a = 1,18 \cdot 10^{-5}$ принято согласно данным /21/; подробнее вопрос о факторе Ланде основного состояния рассмотрен в п. 3.5 и разд. 4. По МНК варьировались Γ_p и γ , что дает $\chi = 3,1$, $\gamma = 0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Отсюда $g_B/\Gamma = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$, $g_a/\gamma = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$, т.е. $g_a/\gamma \approx 10 g_B/\Gamma$, что близко к соотношению, принятому при расчетах кривых рис. 3.4.

Практически "чистый" сигнал Ханле от основного электронного состояния удалось отождествить на молекуле Na_2 ($X^1\Sigma_g^+$, 2, 99) /145,217/, см. рис. 3.10б. Условия эксперимента близки к описанным в п. I.4.2: возбуждение 488,0 нм Ar^+ -ОКГ, регистрация на линии Q_0 ($\lambda = 512,6$ нм). Здесь эффект Ханле возбужденного уровня Na_2 ($B^1\Pi_u$, 7, 99) практически не проявляется, т.к. для $J_B' = 99$ очень мал $g_B \approx 10^{-4}$; и мало также $\tau_{sp} = 6,4$ нс /198/. Точки рис. 3.10б, полученные при $T = 575$ К, $N_{\text{Na}} = 3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ /127/, хорошо аппроксимируются рассчитанной по (3.9) - (3.14) кривой с параметрами $\Gamma = 156 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $g_B = 10^{-4}$, $g_a = 2,12 \cdot 10^{-5}$ /21/ и полученными по МНК $\chi = 0,42$, $\gamma = 1,1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Данный случай соответствует $g_a/\gamma \approx$

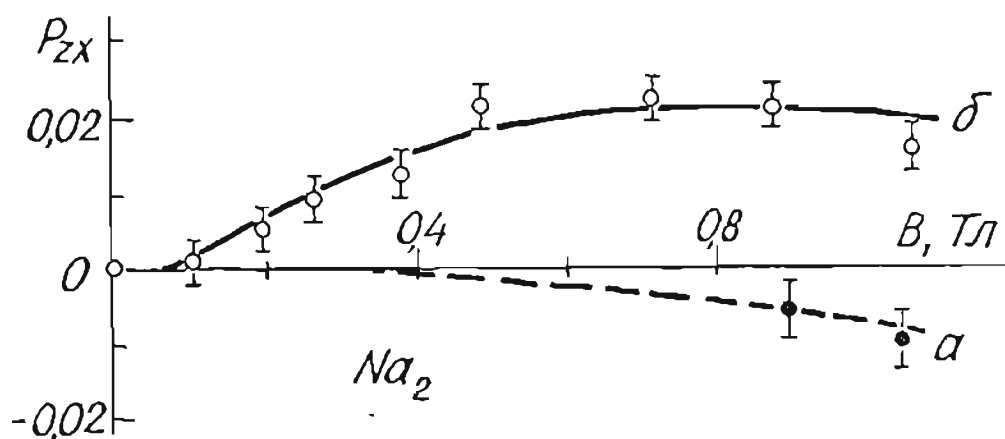


Рис. 3.10. Зависимость от магнитного поля степени поляризации P_{zx} (геометрия рис. 3.1б) ЛИФ с Na_2 ($V'П_u$, 7, 99): а - линейный отклик ($\rho \approx 0,3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$), б - эффективная накачка ($\rho \approx 10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$).

$30 g_B/\Gamma$.

Сигнал Ханле основного состояния был зарегистрирован также на димерах теллура $^{130}Te_2(XO_u^+)$ /219,220/. Линия 514,5 нм Ar^+ -СКГ возбуждала R -переход с $(XO_u^+, 6, 52) \rightarrow (AO_u^+, II, 53)$, регистрация на линии P_2 . Точки рис. 3.11а связаны с эффектом Ханле возбужденного уровня в линейном отклике, а рис. 3.11б - с суперпозиционным сигналом. Сплошная кривая рассчитана решением (3.1) для P, R -переходов по описанному в п. 3.2.1 методу; при этом $g_B/\Gamma = 0,36 \cdot 10^{-12}$ определялось из контура рис. 3.11а, а значение $g_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$ взято согласно теоретической оценке /224/; близкое значение получено позднее в наших экспериментах по резонансу биений /119, 222/, см. разд. 4.

Следует отметить, что для молекул K_2, Na_2, Te_2 были проведены тщательные измерения поведения интенсивности и степени поляризации ЛИФ для случая, когда поле $\vec{B} \parallel \vec{E}$. Зависимость

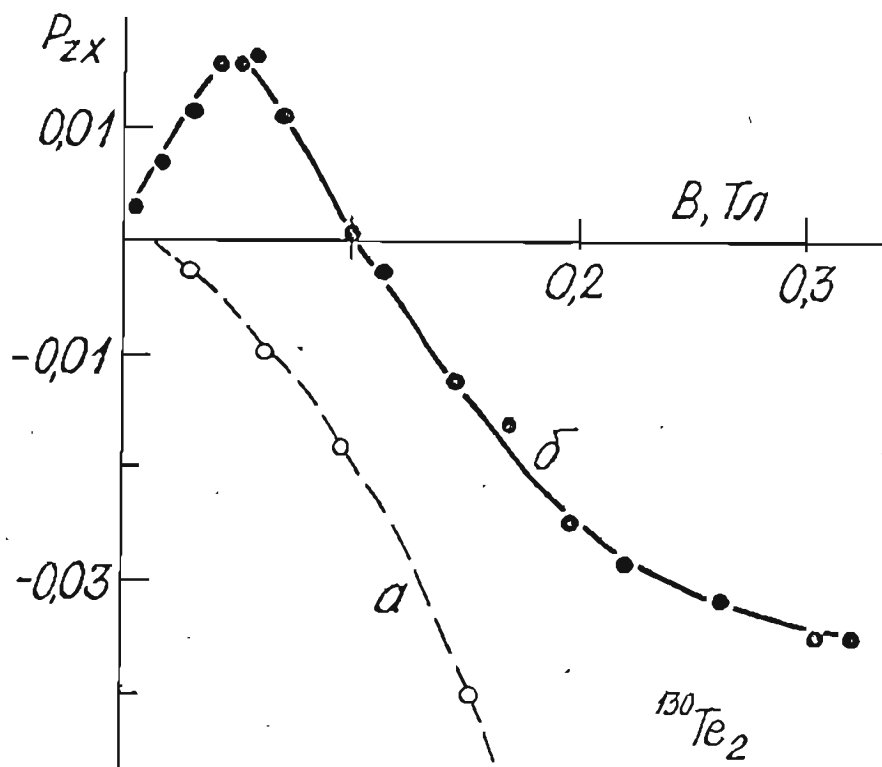


Рис. 3.11. Зависимость от магнитного поля степени поляризации P_{zx} (геометрия рис. 3.1б) ЛИФ с $^{130}\text{Te}_2$ (AD_{\perp}^+ , II, 53): а - линейный отклик ($\rho \approx 0,5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$); б - эффективная накачка ($\rho \approx 20 \cdot \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

полностью отсутствовала в диапазоне магнитных полей, характерных для проявления сигнала Ханле основного состояния, рис. 3.9 - 3.11, независимо от мощности возбуждения и температуры паров. Это подтверждает правомерность использования ПШЛ, принятого при описании явления (см. п. 1.2.3).

3.3.2. Предельные значения степени поляризации

Исследуем вопрос о предельных значениях степени линейной поляризации ЛИФ (имея здесь в виду ее традиционное определение, рис. 3.1а), к которым приводит нелинейный эффект пересечения уровней основного электронного состояния в условиях его оптического выстраивания. Этот вопрос представляет интерес в связи с тем, что, например, при P, R -возбуждении в условиях, когда эффект основного состояния уже полностью разыгрался ($\omega_a/\gamma \gg 1$), а возбужденного состояния еще не наступил ($\omega_b/\Gamma \ll 1$), степень поляризации, как выяснилось, превышает предельно возможное при слабом возбуждении значение $P = 1/7$. Такое явление было обнаружено нами экспериментально /222,223/ на молекулах Te_2 , рис. 3.12, и затем подробно обсуждено в /110/. Это по сути означает, что поперечное магнитное поле $\vec{B} \perp \vec{E}$ может кроме обычного деполаризующего действия (эффект Ханле) оказывать своего рода "реполяризующий" эффект за счет частичной компенсации деполаризующего действия собственного вращения молекулы.

В классическом подходе предельные значения степени поляризации для P, R -перехода определяются выражениями (3.7), см. также /120/

$$P_{P,R}(\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_b/\Gamma \ll 1) = \frac{(a^3 + 2a + a^{-1}) \operatorname{arctg} a^{-1} - a^2 - \frac{5}{3}}{(2a^3 - 4a + 2a^{-1}) \operatorname{arctg} a^{-1} - 2a^2 + \frac{14}{3}}, \quad (3.19)$$

$$a^2 = 1 + 4\chi^{-1}.$$

Согласно (3.19) значения степени при $\chi \rightarrow \infty$ стремятся к $1,5 \operatorname{arctg} 1 \approx 0,1781$, что превышает $1/7$ в отсутствие поля.

Наглядная трактовка эффекта заключается в следующем. Как указывалось в п. 1.3.2, для переходов P, R -типа при опти-

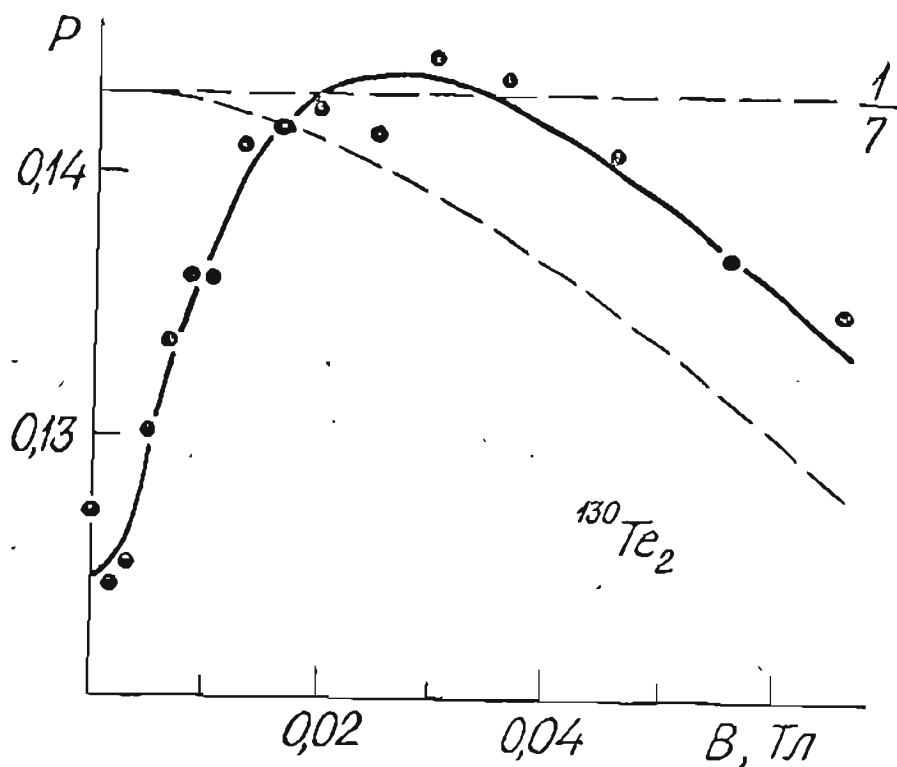


Рис. 3.12. Зависимость от магнитного поля степени поляризации P (геометрия рис. 3.1а) ЛДФ с $^{130}\text{Te}_2$ (AQ_u^+ , II, 53) при $\rho = 20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $T = 633 \text{ К}$. Пунктиром показан предел слабого возбуждения.

ческом выстраивании основного состояния его угловые моменты $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$ преимущественно направлены вдоль \vec{E} , рис. 1.176. Это приводит к уменьшению степени поляризации по сравнению с $1/7$ для изотропного распределения \vec{J}_a . Продолжим приведенные в конце п. 1.3.2 рассуждения с учетом поля $\vec{B} \parallel OZ$ (рис. 3.1а), пользуясь для наглядности пространственным изображением распределений $\vec{J}_a(\nu, \varphi)$, рис. 3.13. Видно, что при наложении поля, приводящего к $(\omega_a/\gamma \gg 1)$, (3), прецессия превращает распределение \vec{J} в виде "гантели" в "тороид". Это означает, что анизотропия моментов в плоскости XU исчезает (проявил-

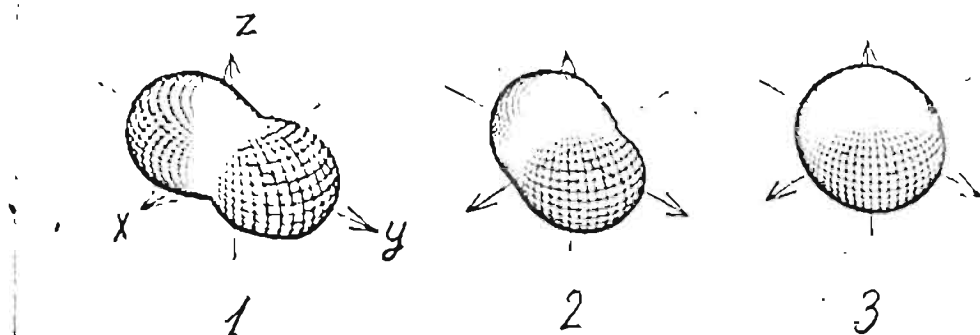


Рис. 3.13. Пространственные распределения $\vec{J}_a(u, \varphi)$ для $\omega_a/\gamma^* = 0$ (1), $\omega_a/\gamma^* = 1$ (2), $\omega_a/\gamma^* = 2,5$ (3); во всех случаях $\omega_8/\Gamma \ll 1$.

ся эффект Ханле основного состояния), но при этом прецессией в возбужденном состоянии еще можно пренебречь. Однако полной изотропии $\vec{J}_a(u, \varphi)$ нет, т.к., как видно из рис. 3.13-(3), по-прежнему остаются дискриминированные моменты $\vec{J}_a \parallel Oz$, т.е. уменьшено число поглощающих осцилляторов $\vec{p} \perp \vec{J}_a$, вращающихся в плоскости Xy . А именно такие осцилляторы, будучи возбужденными преимущественно вдоль $\vec{E} \parallel Oy$, из-за быстрого вращения вносят одинаковый вклад как в I_x , так и в I_y , тем самым как бы перенося возбуждение от I_x к I_y ("вращательная" деполяризация, приводящая к $\rho = 1/7$ в линейном отклике). Следовательно, уменьшение числа осцилляторов $\vec{p} \perp Oz$ на рис. 3.13-(3) по сравнению со сферически изотропным должно привести к $\rho_{p,r}(\omega_a/\gamma^* \gg 1, \omega_8/\Gamma \ll 1) > 1/7$, что и дает выражение (3.19).

Далее проследим, как описанный эффект "поперечной реполяризации" связан с созданием и разрушением ПМ различного ранга. Условие $\omega_a/\gamma \gg 1$ соответствует разрушению всех ПМ нижнего состояния φ_q^{2e} с $q \neq 0$, т.е. "поперечных" /4/ компонент. В то же время из-за $\omega_b/\Gamma \ll 1$ поле B не влияет на ПМ верхнего состояния f_q^K . Выражение для $P_{P,R}$ (геометрия рис. 3.1а) получается по (3.18) в виде

$$P_{P,R} = \frac{\sqrt{6} \operatorname{Re} f_2^2 / f_0^0}{2 + f_0^2 / f_0^0} \quad (3.20)$$

Отсюда

$$P_{P,R}(\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_b/\Gamma \ll 1) = \frac{7 - 10 \varphi_0^2 / \varphi_0^0 + 3 \varphi_0^4 / \varphi_0^0}{49 + 50 \varphi_0^2 / \varphi_0^0 + 6 \varphi_0^4 / \varphi_0^0} \quad (3.21)$$

Понятно, что при $\Gamma/\gamma = \lambda \ll 1$ (3.21) дает $1/7$, т.к. $\varphi_0^{2e}/\varphi_0^0 \rightarrow 0$. Для произвольных λ ПМ φ_0^{2e} получаются ЭВМ-решением стационарной системы (3.16). Результаты расчета приведены на рис. 3.13а, кривые 1, 2 для параметров $\Gamma/\gamma = 10/3$, $\omega_b = 0$, $\Gamma = 10^2 \gamma$. Входящие в (3.20) $\operatorname{Re} f_{2,0}^2 / f_0^0$ приведены на рис. 3.13б. Видно, что значения входящих в числитель $\operatorname{Re} f_2^2 / f_0^0$ с ростом ω_a/γ начинают превышать предел слабого возбуждения (пунктир), в то время как входящие в знаменатель f_0^2 / f_0^0 остаются меньше такого предела. Это и приводит к тому, что степень $P_{P,R}$ превышает $1/7$.

Явление превышения степени поляризации над случаем линейного отклика при P, R -переходах имеет место и при иначе определенных характеристиках анизотропии возбужденного состояния. Так, например, для степени выстраивания P_{al} , определенной относительно полной интенсивности, см. (1.29), т.е.

$$P_{al} = (I_x - I_y) / (I_x + I_y + I_z), \quad (3.22)$$

получаем

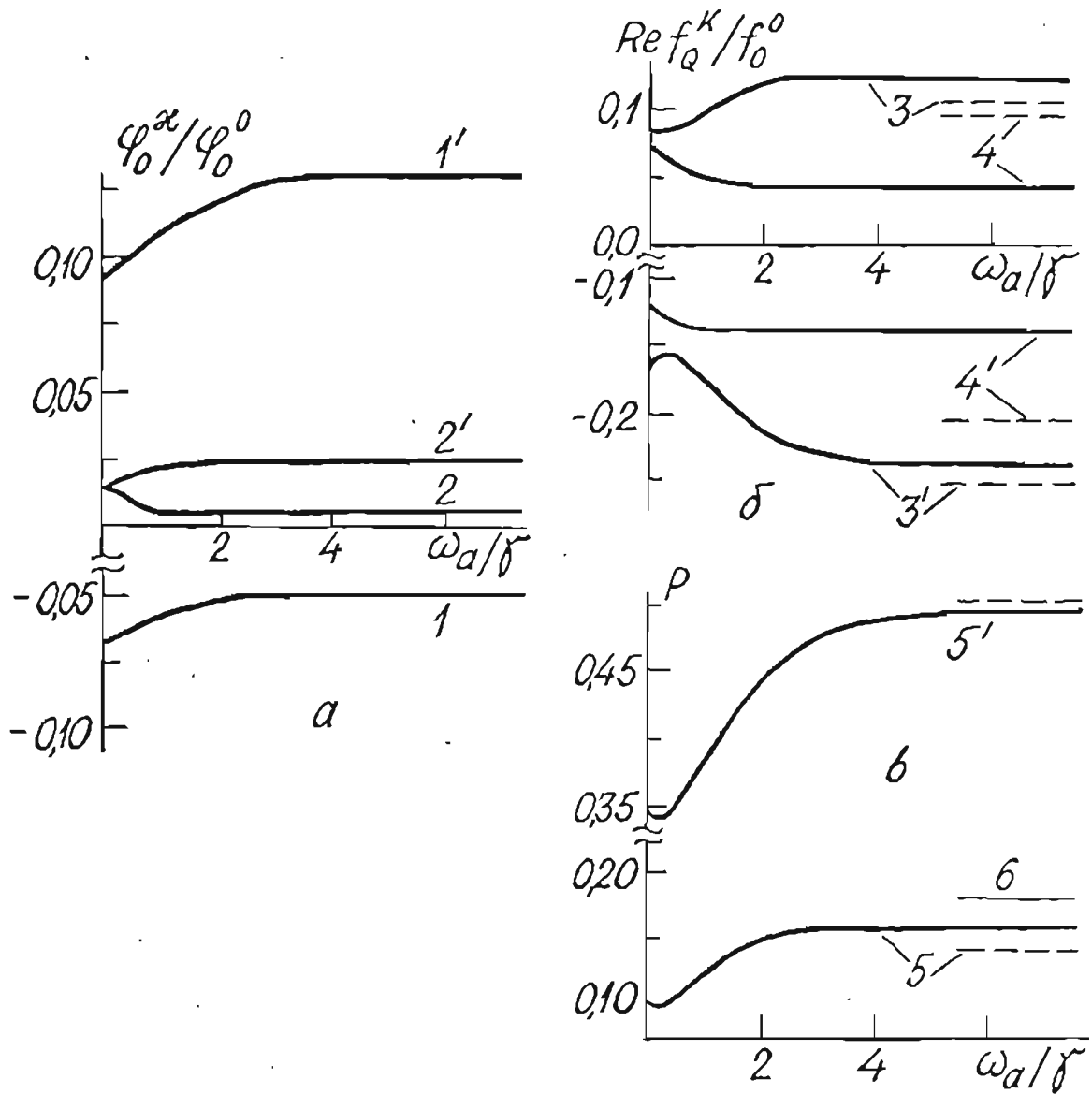


Рис. 3.14. Рассчитанные по (3.16)-(3.18) графики зависимости от ω_a/δ : а - для ПМ основного состояния φ_0^2/φ_0^0 (I - R, P, I' - Q -переход) и φ_0^4/φ_0^0 (2 - P, R, 2' - Q -переход); б - для ПМ возбужденного состояния $Re f_2^2/f_0^0$ (3 - P, R, 3' - Q -переход) и f_0^2/f_0^0 (4 - P, R, 4' - Q -переход); в - для степени поляризации P (5 - P, R, 5' - Q -переход). Линия б отмечает максимально возможное значение $P_{P,R}$ для P, R -перехода. Штриховыми линиями отмечены соответствующие значения величин в пределе возбуждения слабым световым полем.

$$\rho_{al}^{(P,R)} = \sqrt{6}/3 \operatorname{Re} f_2^2/f_0^0 \quad (3.23)$$

Соответствующие выражения через φ_0^2 и φ_0^4 имеют вид

$$\rho_{al}^{(P,R)} (\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_b/\Gamma \ll 1) = \frac{7 - 10 \varphi_0^2/\varphi_0^0 + 3 \varphi_0^4/\varphi_0^0}{70 + 35 \varphi_0^2/\varphi_0^0} \quad (3.24)$$

и т.к. $\varphi^2/\varphi_0^0 < 0$, рис. 3.14а, $\rho_{al}^{(P,R)}$ также превышает предел слабого возбуждения, равный I/I_0 .

Однако эффект Ханле основного состояния не всегда приводит к превышению степени поляризации над пределом слабого возбуждения. Действительно, из расчетной кривой на рис. 3.7а видно, что для Q -перехода $\rho_Q (\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_b/\Gamma \ll 1) = I/2$, т.е. в этом случае значения степени независимо от эффективности накачки $|\rho|/\gamma$ восстанавливаются как раз до предела при слабом возбуждении. Этот же результат легко получить, выражая ρ_Q через ПМ (в геометрии рис. 3.1а)

$$\rho_Q = \frac{-\sqrt{6} \operatorname{Re} f_2^2/f_0^0}{1 - f_0^2/f_0^0} \quad (3.25)$$

$$\rho_Q (\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_b/\Gamma \ll 1) = \frac{7 - 10 \varphi_0^2/\varphi_0^0 + 3 \varphi_0^4/\varphi_0^0}{14 - 20 \varphi_0^2/\varphi_0^0 + 6 \varphi_0^4/\varphi_0^0} \quad (3.26)$$

Такой результат также вполне понятен из наглядных классических представлений. Действительно, прецессия вокруг $B \perp E$ изображенного на рис. 1.8 распределения угловых моментов \vec{J}_a и параллельных им для случая Q -перехода I/I_0 поглощающих осцилляторов \vec{p} устраняет анизотропию распределения \vec{p} в плоскости XY , что эквивалентно возбуждению частиц с изотропно распределенными угловыми моментами.

Изменения ПМ и ρ_Q с ростом ω_a/γ показаны на рис. 3.14б, в, кривые 3'-5'. Видно, что абсолютные величины $\operatorname{Re} f_2^2/f_0^0$ и f_0^2/f_0^0 ,

в отличие от случая P , R -перехода, остаются меньшими, чем при слабом возбуждении (пунктир, рис. 3.14б). Такое поведение отражает различную зависимость φ_0^2/φ_0^0 от ω_a/γ , ср. кривые 1, 2 и 1', 2' на рис. 3.14а. Однако важно отметить, что для степени выстраивания

$$P_{al}^{(Q)} = (-2\sqrt{6}3) \operatorname{Re} f_2^2/f_0^0, \quad (3.27)$$

$$P_{al}^{(Q)} (\omega_a/\gamma \gg 1, \omega_B/\Gamma \ll 1) = \frac{14 - 20\varphi_0^2/\varphi_0^0 + 6\varphi_0^2/\varphi_0^0}{35(1 - \varphi_0^2/\varphi_0^0)},$$

значения при $\omega_a/\gamma \gg 1$, $\omega_B/\Gamma \ll 1$ остаются меньшими предела слабого возбуждения, равного 2/5.

Итак, только в случае переходов P , R -типа эффект Хан-ле основного состояния способен вызвать превышение степени поляризации над ее значением при слабом возбуждении. В этом заключается своеобразие проявления совместного действия прецессии выстроенных \vec{J}_a в магнитном поле \vec{B} и вращения осциллирующих диполей \vec{p} вокруг \vec{J}_a . В случае Q -переходов, когда нет вращения \vec{p} вокруг \vec{J}_a (т.к. $\vec{p} \parallel \vec{J}_a$), нет и превышения над пределом слабого возбуждения. Но так как анизотропия распределения \vec{J}_a остается, совпадение значения P_Q при $\omega_a/\gamma \gg 1$ с ее значением при слабом возбуждении, равным 1/2, следует скорее рассматривать как исключение. Это подтверждается тем, что если характеризовать анизотропию через степень выстраивания P_{al} (3.22), то $P_{al}^{(Q)}$ в этих условиях стремится к меньшему значению, чем для предельно слабого возбуждения.

3.3.3. Проявление дополнительной структуры, связанной с ПМ высокого ранга

Важной особенностью сигнала пересечения зеемановских подуровней основного состояния двухатомных молекул, регистрируемого в присутствии сильного светового поля накачки, является проявление ПМ основного состояния $\psi_q^{\mathcal{H}}$ ранга $\mathcal{H} > 2$. Это прямо следует из системы (3.16), откуда видно, что световое поле связывает ПМ $\psi_q^{\mathcal{H}}$ различного ранга как между собой, так и с проявляющимися в ЛИФ f_q^k . Так как разрушение поперечным магнитным полем q -ой компоненты пропорционально $q^2 \omega_a^2$, можно ожидать, что появятся дополнительные более узкие резонансы для ПМ с $\mathcal{H} > 2$. Ранее подобные эффекты исследовались крайне редко: нам известны лишь данные по атомам Ne с $j=2$ /85,225/ и Na /226/, на которых регистрировалось проявление гексадекапольного момента с $\mathcal{H} = 4$. В этих случаях проявление ПМ с $\mathcal{H} = 4$ в виде узкой структуры связано с вынужденными переходами. Для рассматриваемой же здесь ситуации при достаточно эффективной оптической накачке двухатомных молекул "опустошением" узкая дополнительная структура в сигнале пересечения уровней проявляется в случае, когда вынужденными переходами можно пренебречь. Это следует из вида расчетных кривых, полученных при достаточно больших параметрах накачки λ ; в частности, на рис. 3.15 приведены рассчитанные в классическом описании зависимости $P_{zx}(\omega_a/\nu)$, геометрия рис. 3.16. При этом решалось уравнение (3.2), т.е. отсутствовали вынужденные переходы и магнетизм верхнего уровня ($q_B = 0$).

Подобная структура сигнала в виде дополнительного узкого пика при $B = 0$ была обнаружена нами экспериментально, см. /145,217,218/, на K_2 ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73) в условиях, близких к

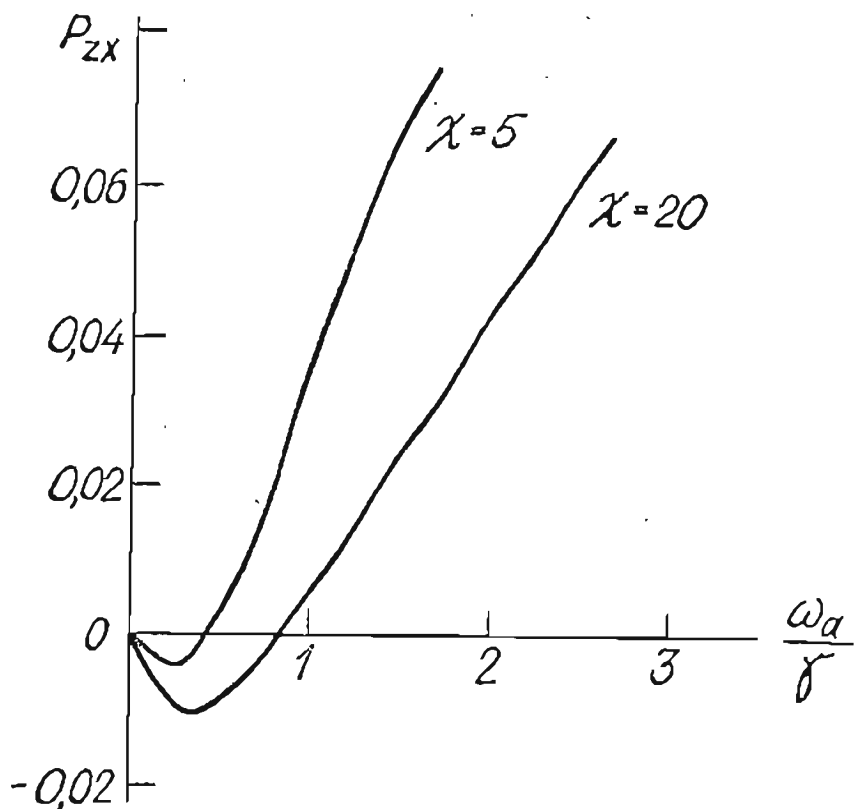


Рис. 3.15. Проявление дополнительной структуры в сигнале Ханле основного состояния; расчет по (3.2), геометрия рис. 3.16.

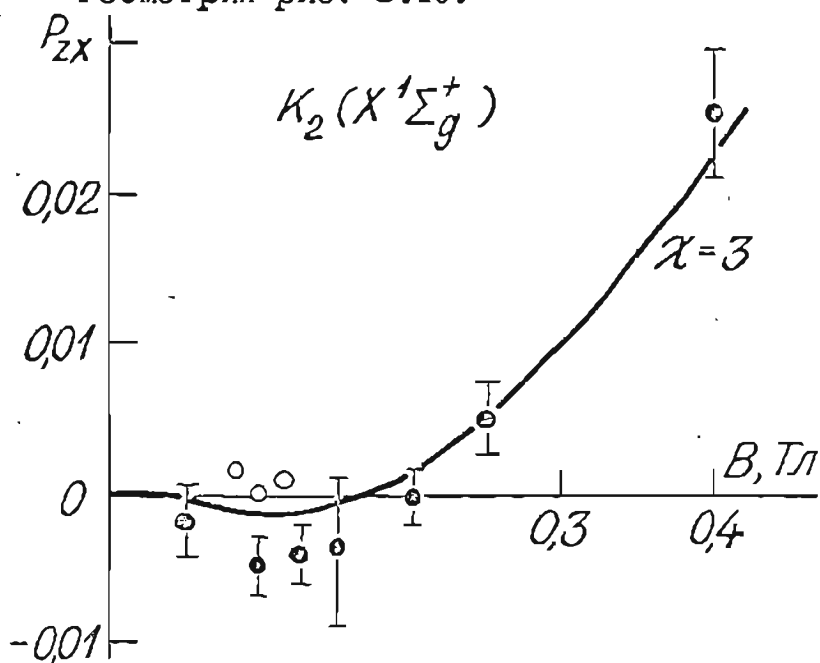


Рис. 3.16. Зависимость степени P_{zx} (геометрия рис. 3.16) от магнитного поля, демонстрирующая проявление дополнительной структуры сигнала Ханле $K_2(X^1\Sigma_g^+, I, 73)$; • - при $T=465$ К, ○ - при $T=540$ К.

описанным в связи с рис. 3.9б. Специальные тщательные измерения P_{zx} были проведены в диапазоне $B = (0 - 0,2) \text{Тл}$ с меньшим статразбросом, достигнутым за счет увеличения времени накопления. Результаты, приведенные на рис. 3.16, демонстрируют наличие отрицательных значений P_{zx} в этой области B ; приведенная погрешность соответствует доверительной вероятности 0,95. Контрольные измерения при $T = 540 \text{ К}$, $N_K = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. когда из-за столкновений $K_2 + K$ $\lambda \ll 1$, показывают исчезновение отрицательных значений. Этот факт практически исключает возможность обусловленности структуры какими-либо неучтенными систематическими погрешностями. Сплошная кривая рис. 3.16 (расчет по (3.1), $\chi = 3$, $\beta^* = 0,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$) также имеет подобную структуру, хотя и с меньшей амплитудой. Позднее /227/ нами были проведены эксперименты в другой геометрии, рис. 3.1а, и при более эффективной накачке. Последнее достигалось за счет применения ОКГ ЛГ-38 с мощностью около 65 мВт, двойного прохождения луча через зону накачки в ячейке типа рис. 1.4б, и понижения температуры при повышении чувствительности системы регистрации. Данные измерений, рис. 3.17а, убедительно демонстрируют узкий пик при $B = 0$ с амплитудой $\Delta P \approx 0,01$. Структура становилась значительно менее выраженной при ослабленной примерно вдвое накачке, рис. 3.17б.

Перейдем к интерпретации полученных результатов. Вначале в работах /42, 145, 217/ эффект дополнительной узкой структуры, следуя высказанному в теоретической работе /102/ при расчете в классическом аппарате предположению, объяснялся как разрушение магнитным полем гексадекапольного момента основного состояния φ_q^4 . Однако проведенный нами позднее /228, 229/ анализ в аппарате ПМ путем численного решения (3.16) показал, что узкая структура связана с проявлением момента шестого ранга φ_q^6 .

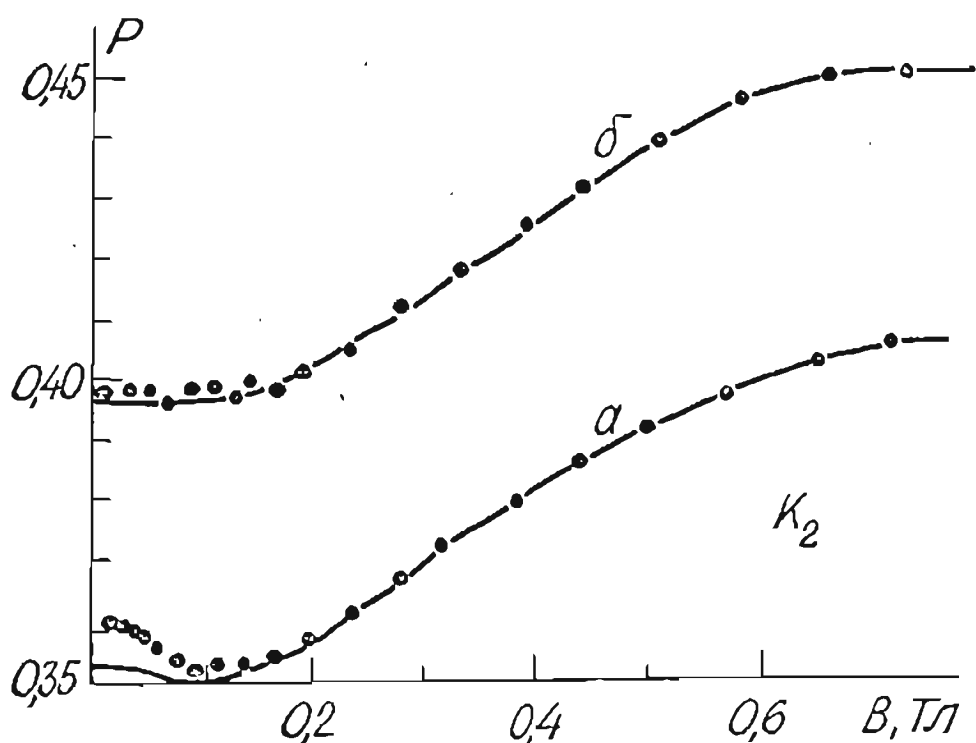


Рис. 3.17. Зависимость степени поляризации P (геометрия рис. 3.1а) ЛИФ K_2 от магнитного поля B при $T=437$ К, $N_K = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; а - $\rho \approx 2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, б - $\rho \approx 1,1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Система (3.16) решалась при параметрах, принятых при обсчете данных рис. 3.9, 3.16, в частности, $\Gamma_p = 10^6 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; учитывались ПМ нижнего уровня до $\mathcal{K} = 6$ включительно, а верхнего до $K = 2$. На рис. 3.18а сплошной линией изображены действительные части ПМ $\psi_{\pm 2}^2$, $\psi_{\pm 4}^4$ и $\psi_{\pm 6}^6$ при одинаковых для всех \mathcal{K} значениях $\gamma_{\mathcal{K}} = 0,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Точками на рис. 3.18 изображены те же величины, но при $\gamma_{\mathcal{K} < 6} = 0,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, а $\gamma_6 = 0,3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Видно, что во втором случае шестой момент исчезает из-за более быстрой релаксации, а остальные ПМ при этом меняются мало. Соответствующие сигналы пересечения $P_{zx}(\omega_a / \gamma)$ приведены на рис. 3.18б, в и показывают, что вместе с ПМ $\psi_{\pm 6}^6$

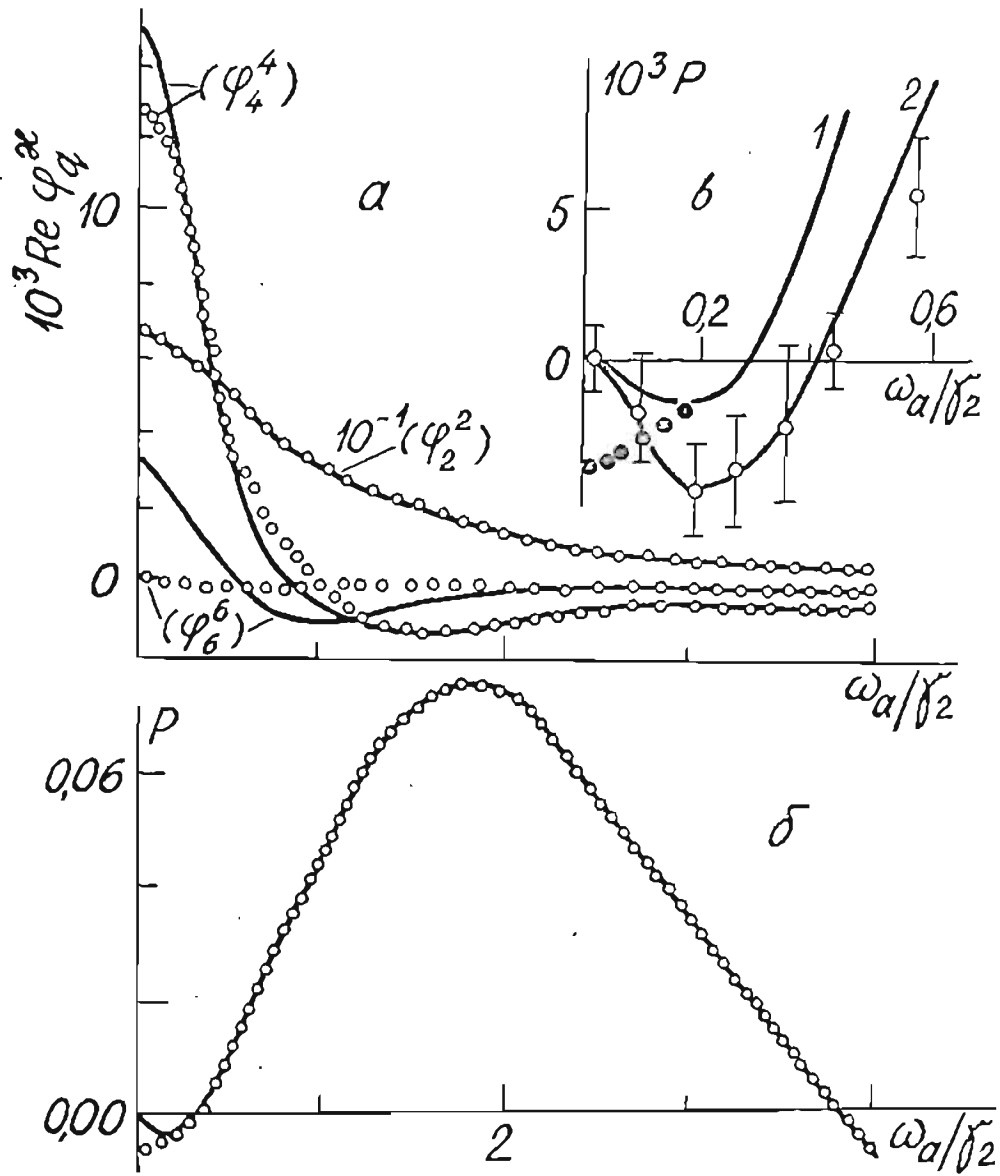


Рис. 3.18. а - действительные части $\operatorname{Im} \varphi_4^x$; б - соответствующие значения ρ_{zx} в геометрии рис. 3.16; в - часть графика в увеличенном масштабе (кривая 1), кривая 2 соответствует $\lambda = 6,7$, экспериментальные значения соответствуют рис. 3.16.

полностью исчезает и дополнительный узкий резонанс в виде максимума при $B = 0$. Следовательно, такую структуру необходимо интерпретировать как разрушение магнитным полем ПМ с $\mathcal{H} = 6$.

Проведенные затем в ПИС Латы. ГУ расчеты с учетом ПМ до $\mathcal{H} = 10$ не внесли сколько-нибудь существенных изменений в форму сигналов и подтвердили правильность этого вывода. Отметим, что хотя с проявляющимися в ЛИФ ПМ возбужденного уровня f_Q^K непосредственно связываются лишь $\varphi_Q^{\mathcal{H}}$ с $\mathcal{H} \leq 4$, ПМ с $\mathcal{H} = 6$ влияют на сигнал через связь с φ_Q^4 .

Приведенные на рис. 3.17а, 3.18в данные эксперимента демонстрируют большую амплитуду дополнительной структуры, чем дает расчет. Если удвоить параметр накачки ($\Gamma_p = 2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\mathcal{H} = 6,8$), то расчет приближается к эксперименту, см. рис. 3.18в, но тогда хуже описывается остальная часть сигнала Ханле. Не исключено, что более выраженная по сравнению с расчетом узкая структура частично связана с неэкспоненциальным характером релаксации ("затягиванием" при начальных t , см. п. 2.2.1) в кинетике переходного процесса из-за роли пролета через луч; это в принципе способно увеличить относительный вклад более узкой структуры.

Дополнительная структура может возникать также в сигналах пересечения уровней при ЦП накачке, вызывающей оптическую ориентацию основного состояния. Это показывает численное моделирование сигналов, изложенное в [230,231]. Зависимость от ω_a/γ , ω_g/Γ для степени циркулярности $C = (I_7 - I_2)/(I_7 + I_2)$, рис. 3.19, рассчитывалась по (3.16) - (3.18) для $R \uparrow$, $R \downarrow$ -перехода при $\gamma_{\mathcal{H}} \equiv \gamma = 0,3 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\Gamma_p/\gamma = 100/3$, $\Gamma_k \equiv \Gamma = 10\gamma$; в этих условиях вклад вынужденных переходов очень мал, хотя они и учитывались. Расчет проводился, полагая $\varphi_Q^{\mathcal{H} \neq 8} = 0$; при этом значения f_Q^K достаточно хорошо сходятся. Вид сигнала приведен

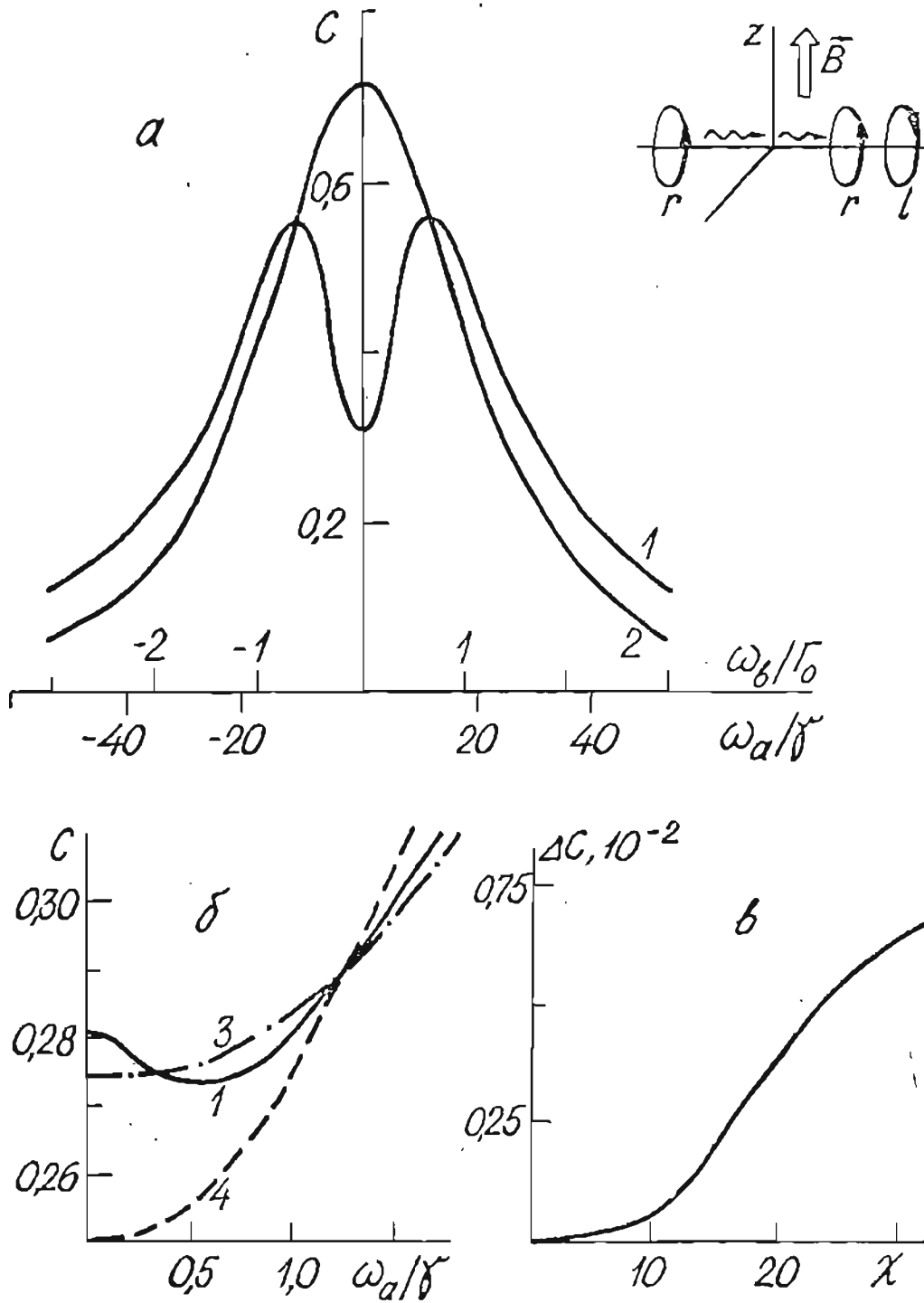


Рис. 3.19. а - сигналы пересечения уровней в нулевом магнитном поле при ЦП возбуждении, 1 - эффективная накачка, 2 - линейный отклик; б - часть сигнала в увеличенном масштабе вблизи $\frac{\omega_a}{\delta} = 0$, 3 - дискриминирован октупольный момент, 4 - дискриминированы $\varphi_q^{2l > 3}$; в - зависимость амплитуды узкого пика ΔC от $\chi = \Gamma\rho/\delta$.

на рис. 3.19, кривая 1; здесь значение $C(0) = 0,2802$, что соответствует параметру оптической ориентации (I.15) $V_J'' = -0,5545$. Возрастание C с ростом ω_a/γ^0 есть сигнал пересечения основного состояния, а при больших полях вступает в силу эффект возбужденного состояния. Последний показан на рис. 3.19а, кривая 2 для линейного отклика ($\mathcal{K} \rightarrow 0$); $C^{(0)}$ изменяется от $5/7$ до 0 в согласии с /I/. Для этого случая легко выразить $I_{2,\ell}^{(0)}$ через ПМ f_Q^K , $K=1,2$, затем через φ_0^0 , и получить

$$I_2 - I_\ell \sim \sqrt{2} \operatorname{Re} f_1' = \frac{\Gamma_P \Gamma_1 \varphi_0^0}{\delta(\Gamma_1^2 + \omega_B^2)},$$

$$\begin{aligned} I_2 + I_\ell &\sim \frac{1}{6} (4f_0^0 - f_0^2 + \sqrt{6} \operatorname{Re} f_2^2) = \\ &= \frac{\Gamma_P \varphi_0^0}{360} \left(\frac{80}{\Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_2} + \frac{3\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + 4\omega_B^2} \right), \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$C = \frac{60\Gamma_1}{(\Gamma_1^2 + \omega_B^2) \left(\frac{80}{\Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_2} + \frac{3\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + 4\omega_B^2} \right)}$$

Вернемся к действию сильного поля и проанализируем проявление ПМ основного состояния. При ЦП возбуждении можно ожидать проявления резонанса ПМ с $\mathcal{K} \geq 1$, в т.ч. нечетного ранга, например, октупольного момента с $\mathcal{K} = 3$, который насколько известно, не наблюдался. В увеличенном масштабе, рис. 3.19б, также видна дополнительная структура при $B = 0$, см. кривую 1. Выясним путем численного моделирования роль ПМ $\varphi_q^{\mathcal{K}}$ в ее проявлении. Пусть октупольный момент дискриминирован, т.е. $\gamma_3^0 = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ в 10^3 больше, чем скорости релаксации остальных учитываемых ПМ: $\gamma_{\mathcal{K} \neq 3}^0 = 3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Тогда дополнительный максимум при $B = 0$ исчезает, см. рис. 3.19б-2. То же происходит, если учесть φ_q^3 , но подавить все учитываемые ПМ с $\mathcal{K} > 3$, см. рис. 3.19б-3. Отсюда наличие октупольного момента необходимо, но не

достаточно для проявления узкой структуры. Если учесть ПМ $\varphi_q^{\mathcal{H}}$ до $\mathcal{H} = 4$, положив $\gamma_{\mathcal{H} > 4} = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, узкий пик проявляется почти так же, как на рис. 3.19б-1, где учтено еще два ПМ: φ_q^5 и φ_q^6 . Если ПМ с $\mathcal{H} = 4$ дискриминирован, но оставлены φ_q^5 и φ_q^6 , амплитуда пика уменьшается в несколько раз, а если оставлен один из них – на два порядка. Следовательно, узкий пик в сигнале пересечения $C(\omega_a/\gamma^2)$ при оптической ориентации обусловлен проявлением через октупольный ($\mathcal{H} = 3$) момент ПМ более высокого ранга $\mathcal{H} > 3$, в основном $\mathcal{H} = 4$.

В целом численное моделирование показало, что амплитуда узкого пика ΔC значительно меньше, чем при ЛП возбуждении: ее зависимость от эффективности накачки представлена на рис. 3.19в. Видно, что при $\lambda < 10$ эффект практически исчезает. Поскольку $\lambda > 10$ недостижимы в условиях наших экспериментов, не предпринимались попытки экспериментально зарегистрировать узкую структуру при ЦП возбуждении.

3.3.4. Влияние знаков фактора Ланде основного и возбужденного состояния на суперпозиционный сигнал

До сих пор использовалась и обсуждалась схема эксперимента (рис. 3.1, 3.19), при которой зависимость интенсивности и поляризации ЛИФ от магнитного поля B квадратична, см., например, (3.15), (3.29), и, следовательно, их поведение не зависит от знака поля. В простейшем случае линейного отклика, см. $P^{(0)}$ в (3.15), выражения $P(B)$ имеют вид лоренцовского контура; будем условно называть тип сигнала "лоренцовским" и в более сложных зависимостях, если в них входит только B^2 . Понятно, что подобные зависимости нечувствительны к относительному направлению магнитного момента $\vec{\mu}_{J_a}$ и углового момента \vec{J}_a , или

ными словами к знаку фактора Ланде g_α (будем считать $g_\alpha > 0$, если $\vec{\mu}_{J_\alpha}$ сонаправлен \vec{J}_α). В то же время для конкретного ЭВ-уровня двухатомной молекулы строгий расчет g_α , как уже указывалось, затруднен и может быть произведен лишь для "чистых" случаев связи по Гунду /17, 198, 224/. Так, для связи Ω -типа проекция μ_z магнитного момента на внешнее поле

$$\mu_z = - \frac{(\Lambda + 2\Sigma)(\Lambda + \Sigma)M_{J_\alpha}}{J_\alpha(J_\alpha + 1)} \mu_0 = g_\alpha M_{J_\alpha} \mu_0, \quad (3.30)$$

Λ, Σ - проекции на молекулярную ось орбитального и спинового моментов электрона; добавочная энергия в магнитном поле $\Delta E_z = -\mu_z B$. Однако для состояний с $\Lambda = \Sigma = 0$ (для C -связи $\Omega = 0$), которые будем называть диамагнитными, в большинстве случаев сложно предсказать не только величину, но и знак фактора Ланде. Поэтому представляет интерес использовать геометрию эксперимента, дающую чувствительную к знакам g_α, g_β "дисперсионную" зависимость от поля B . Как хорошо известно /4/, такую зависимость для ЛП возбуждения (в линейном отклике) принято регистрировать в интенсивностях, поляризованных под углом $\alpha = \pi/4$ к вектору \vec{E} , рис. 3.20а.

Для линейного отклика, принимая, что $\Gamma_0 = \Gamma_2 \equiv \Gamma$, сигнал пересечения в степени поляризации P_α имеет вид

$$P_\alpha = (I_\alpha - I_{-\alpha}) / (I_\alpha + I_{-\alpha}),$$

$$P_{\pi/4}^{(0)}\left(\frac{\omega_B}{\Gamma}\right) = \frac{P^{(0)} 2\omega_B/\Gamma}{1 + (2\omega_B/\Gamma)^2}, \quad (3.31)$$

где $P^{(0)}$ есть степень поляризации в нулевом поле, измеренная в "стандартной" геометрии рис. 3.1а. Видно, что $P_{\pi/4}^{(0)}(\omega_B/\Gamma)$ чувствительна к знаку g_β , имеет дисперсионную форму с экстремумами при $\omega_B/\Gamma = \pm 0,5$, равными $P_Q^{(0)}(0,5) = \pm 0,25$, рис. 3.20б, и $P_{P,R}^{(0)}(0,5) = \pm 1/14$, рис. 3.20в. Нетрудно получить для

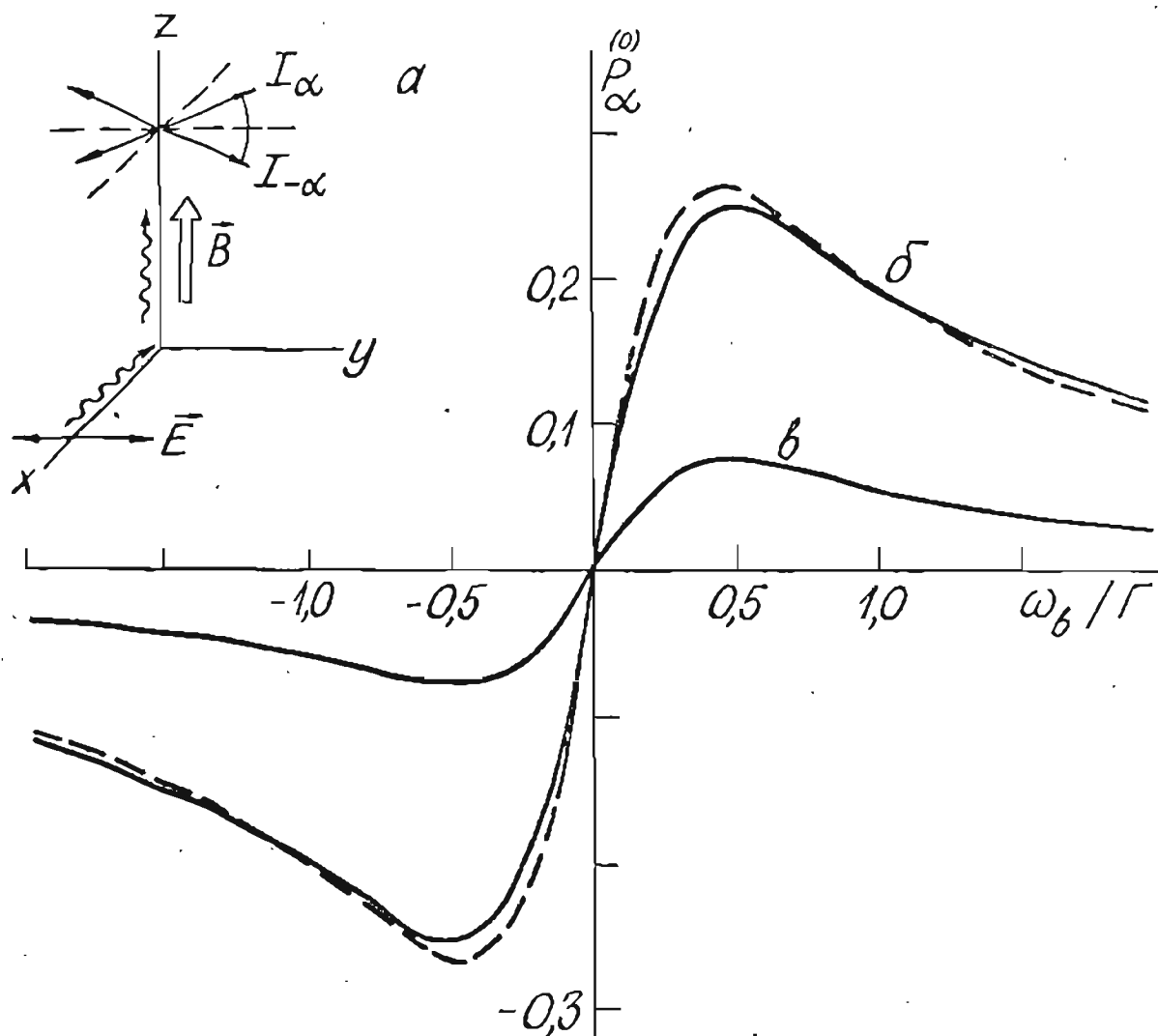


Рис. 3.20. Сигналы Ханле возбужденного состояния дисперсионной формы (линейный отклик): а - геометрия эксперимента, б - Q -переход, в - P , R -переход.

линейного отклика более общие выражения, используя (3.16) - (3.18). Для Q -перехода $\Phi_0^0 = -1/\sqrt{3}$, $\Phi_0^2 = -1/\sqrt{30}$, $\Phi_{\pm 2}^2 = e^{\pm i(\pi+2\alpha)}/2\sqrt{5}$, и ПМ $f_0^0 = \Gamma_p \Psi_0^{(0)0}/3\Gamma_0$, $f_0^2 = -\Gamma_p \Psi_0^{(0)0}/15\Gamma_2$. Тогда

$$I_{\pm\alpha}^{(0)} = \frac{\Gamma_p}{3} \left[\frac{1}{3\Gamma_0} + \frac{1}{15\Gamma_2} + \frac{1}{5} \left(\frac{\Gamma_2 \cos 2\alpha \pm 2\omega_b \sin 2\alpha}{\Gamma_2^2 + 4\omega_b^2} \right) \right] \quad (3.32)$$

$$P_{\alpha}^{(Q)} = - \frac{0,4 \omega_B \sin 2\alpha}{(\Gamma_2^2 + 4\omega_B^2)(1/3\Gamma_0 + 1/15\Gamma_2) + 0,2\Gamma_2 \cos 2\alpha}, \quad (3.32)$$

$$P_{\alpha}^{(Q)} \Big|_{\Gamma_0 = \Gamma_2 = \Gamma} = \frac{2(\omega_B/\Gamma) \sin 2\alpha}{2(1 + 4\omega_B^2/\Gamma^2) + \cos 2\alpha}$$

Отсюда следует, что экстремум $P_{\alpha}^{(Q)}$ при $\alpha = \pi/4$ не является наибольшим; "оптимальный" угол α_m получаемый минимизацией (3.32) по ω_B/Γ и α , равен $\alpha_m = \frac{1}{2} \arccos[-1/(2 + \sqrt{3})] \approx 52,8$. При этом $\omega_B/\Gamma = \pm \sqrt[4]{12}/4$, а $P_{\alpha_m}^{(Q)} = \pm 0,2588$, т.е. несколько больше, чем для $\alpha = \pi/4$; зависимость $P_{\alpha_m}^{(Q)}(\omega_B/\Gamma)$ дана пунктиром на рис. 3.20б. Аналогичные вычисления для P , R -переходов показывают, что различие между α_m и $\pi/4$, а также выигрыш в амплитуде пренебрежимо малы и фактически описываются кривой рис. 3.20в.

Перейдем к проявлению сигнала Ханле основного состояния в контурах "дисперсионной" формы. Решения (3.16) - (3.18) для геометрии рис. 3.20а, $\alpha = \pi/4$ приведены на рис. 3.21 для параметров, примерно соответствующих условиям экспериментов на K_2 (Q -переходы) и Te_2 (P , R -переходы); при расчетах учитывались ПМ с $\mathcal{K} \leq 10$, $K \leq 6$. Из сравнения хода кривых 1 и 2, а также 3 и 4 следует, что форма суперпозиционного сигнала Ханле существенно зависит от того, имеют ли g_a и g_b одинаковые либо разные знаки. В случае разных знаков суперпозиционный сигнал (кривые 1 и 2) отличается от линейного отклика (кривая 5) только большей крутизной вблизи нуля, т.к. эффекты Ханле основного и возбужденного состояний "работают" в одном направлении. В случае одинаковых знаков g_a и g_b экстремумы от основного и возбужденного состояний имеют противоположные знаки, что приводит к резкому изменению формы сигнала: появляются не два, а четыре четко выраженных (если g_a/γ заметно превышает g_b/Γ) экстремума, кривые 2 и 4. Меньшая от-

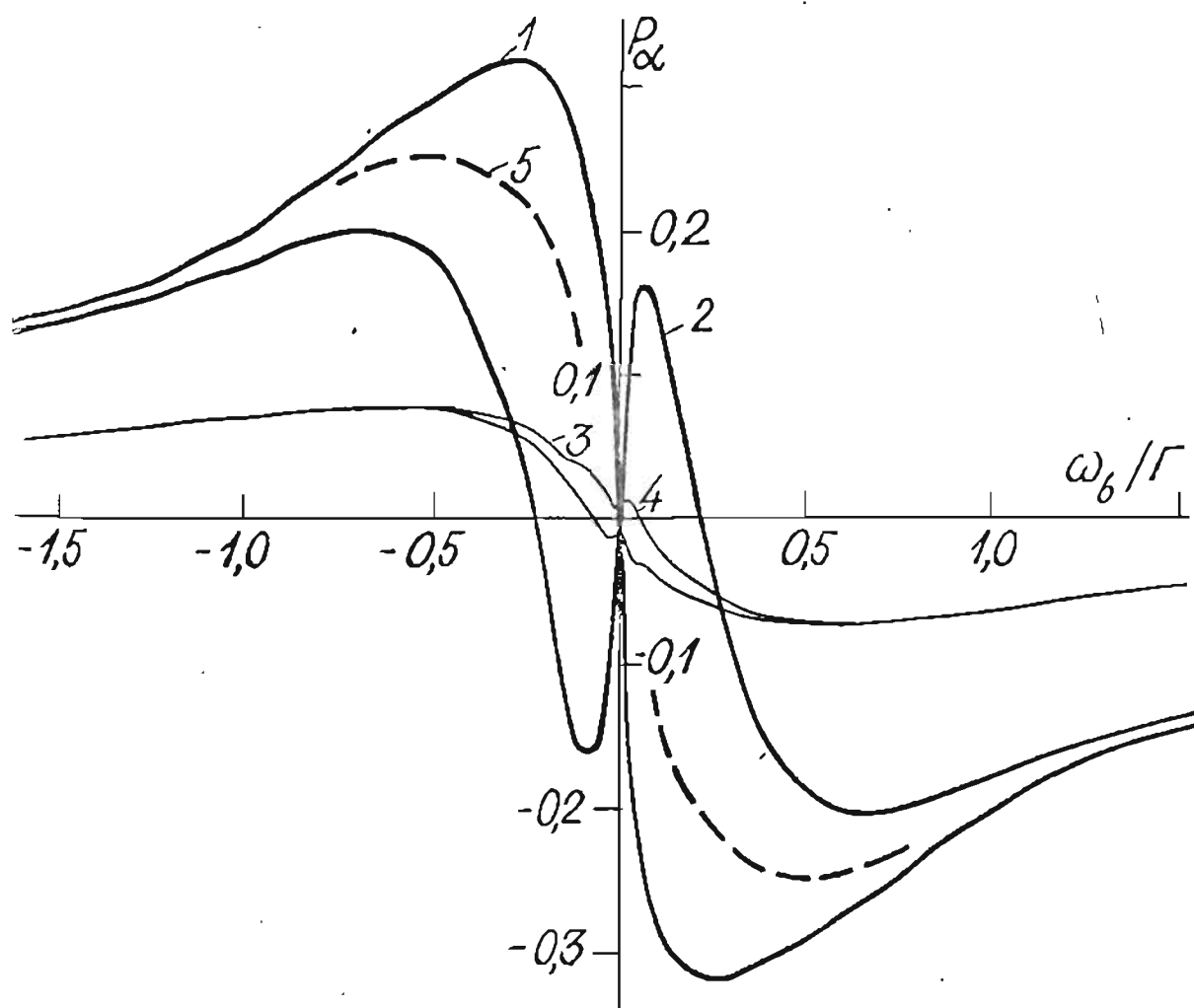


Рис. 3.2I. Суперпозиционные сигналы пересечения уровней "дисперсионной" формы (геометрия рис. 3.20а, $\alpha = \pi/4$). Кривые 1 и 2 - Q-переходы при разных и одинаковых знаках $g_a = 1,18 \cdot 10^{-5}$, $g_b = \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_x = \gamma = 3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_K = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Кривые 3 и 4 - P, R-переходы при разных и одинаковых знаках $g_a = 1,68 \cdot 10^{-4}$, $g_b = \pm 0,52$, $\gamma_x = \gamma = 2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_P = 3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_K \equiv \Gamma = 15,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

носительная амплитуда дополнительных экстремумов для P, R - переходов (кривая 4) связана в основном с меньшим значением χ . Небольшое нарушение монотонности изменения $P_\alpha^{(P,R)}(\omega_B/\Gamma)$ для кривой 3 связано с тем, что отношение g_a/γ^* к g_B/Γ больше, чем для $P_\alpha^{(Q)}$, кривая 1. Понятно, что если g_B/Γ пренебрежимо мало по отношению к g_a/γ^* , то значительно более узкая структура, связанная с основным состоянием, будет выделяться также и при разных знаках g_a и g_B .

Полученные результаты могут быть поняты из наглядных изображений прецессии анизотропного пространственного распределения $\vec{J}_\alpha(\nu, \varphi)$, см. рис. 3.17 и Прил. 4, где знаки g_a и g_B совпадают. Сначала с ростом ω_a/γ^* поворачивается распределение \vec{J}_a , вызывая "узкий" экстремум в геометрии наблюдения рис. 3.20а, когда $\alpha = \alpha_m$ (близко к $\pi/4$). При больших полях в ту же сторону поворачивается распределение \vec{J}_B , вызывая "широкий" экстремум. Разные знаки экстремумов связаны с тем, что преимущественные направления выстраивания \vec{J}_a и \vec{J}_B ортогональны. При еще больших полях $\omega_a/\gamma^* \gg 1$, $\omega_B/\Gamma \gg 1$, и распределение \vec{J}_a и \vec{J}_B изотропно в плоскости XY , отсюда $P_\alpha = 0$.

Итак, различие кривых 1 и 2, 3 и 4, рис. 3.21, дает полезную возможность сразу же установить соотношение знаков g_a и g_B . С этой целью нами проводились эксперименты на K_2 и Te_2 при наблюдении согласно рис. 3.20а. Для возбуждения использовались ОКГ ЛГ-38 (для K_2 , $\lambda = 632,8$ нм, ячейка флуоресценции типа рис. 1.4а) и ЛГ-402 (для Te_2 , $\lambda = 514,5$ нм и 488,0 нм, ячейка типа рис. 1.4г). Методика измерения поляризации - согласно п. 1.2.2 (второй вариант; оси поляризаторов перед входной щелью составляют угол $\pm \pi/4$ с \vec{E}).

Результаты для K_2 приведены на рис. 3.22. Случай рис.

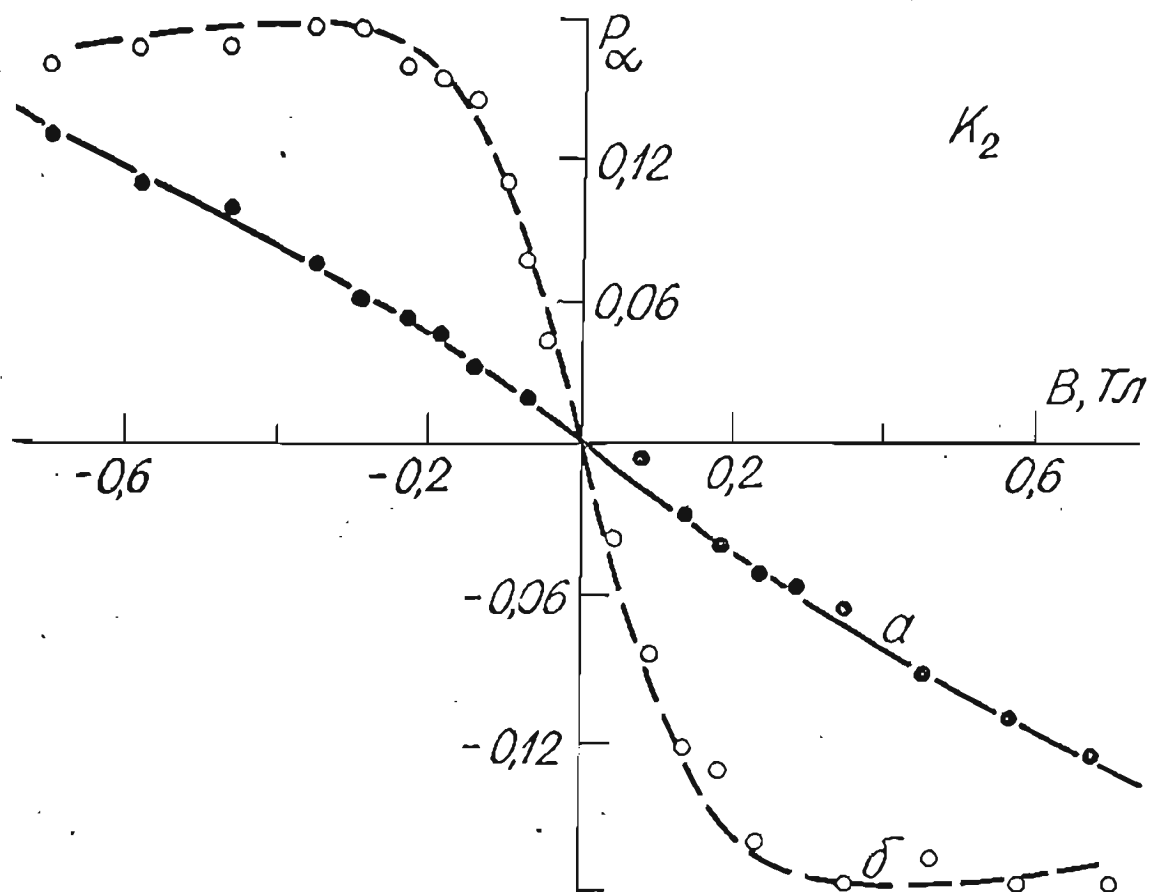


Рис. 3.22. Экспериментально зарегистрированные "дисперсионные" сигналы Ханле для K_2 , Q -переход $(X'\Sigma_g^+, 1, 73) \rightarrow (B'\Pi_u, 8, 73) \rightarrow (X'\Sigma_g^+, 16, 73)$: а - предельно слабая накачка ($\chi \ll 1$); б - эффективная накачка ($\chi \approx 3$).

3.22а соответствует линейному отклику ($T = 513$ К, возбуждение ослаблено). Точки хорошо описываются зависимостью (3.31), где $P^{(0)} = 0,5$, при $\Gamma = \tau_{sp}^{-1} = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ [145], $g_B = 1/J_B'(J_B' + 1) = 1,9 \cdot 10^{-4}$ согласно (3.30) при $J_B' = 73$. В случае рис. 3.22б $T = 453$ К, что уменьшает N_K и χ^* , но почти не меняет Γ , см. п. 1.5, мощность лазера - предельная, около 60 мВт; это подобно рис. 3.9б дает $\chi \approx 3$. Точки рис. 3.22б убедительно

показывают значительное сужение сигнала с большей крутизной возрастания $|P_{\pi/4}^{(Q)}|$, но без дополнительных экстремумов. Сравнение с расчетной кривой I, рис. 3.21 позволяет однозначно сказать, что проявляется эффект Ханле основного состояния, причем знаки g_a и g_b противоположны. А так как магнетизм $^1\Pi$ -состояния обусловлен орбитальным моментом электронов при $\Lambda = 1$, то g_b отрицателен, см. (3.30). Следовательно, фактор Ланде основного состояния ($^1\Sigma_g^+$, I, 73) положителен. Такой вывод согласуется с результатами для щелочных димеров, полученными М. Рамзаем с сотр. /21/ методом молекулярных пучков; для $Li_2(^1\Sigma_g^+)$ ими непосредственно определен знак фактора Ланде, оказавшийся положительным, т.е. обусловленным вращением ядер, см. также /232, 233/. Авторы /21/ на основании анализа значений g_a в ряду щелочных димеров сделали вывод, что и для них знаки g_a положительны.

Результаты для $AO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ -переходов в $^{130}Te_2$ приведены на рис. 3.23. Использовалась эффективная накачка ($P \approx 20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) в условиях эксперимента, близких к случаям рис. 3.11, 3.12 ($T = 600 \text{ К}$, $N_{Te_2} = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ по /162/), где зарегистрировано проявление сигнала Ханле основного состояния $^{130}Te_2 (^1XO_g^+, 6, 52)$. Из сравнения крупномасштабной структуры на рис. 3.23а,б видно, что факторы Ланде возбужденных КВ-уровней AO_u^+ -состояния с $\nu'_8 = 11$, $J'_8 = 53$ и 131 имеют противоположные знаки. Этот факт по аналогии с подобным явлением, обнаруженным в /234/ для $^{80}Se_2(BO_u^+)$, может свидетельствовать о наличии возмущений в $^{130}Te_2(AO_u^+)$, см. систему термов в Прил. I. Знак g_b для $(11, 131)$ такой же, как и для $K_2(B^1\Pi_u)$, см. рис. 3.22, т.е. отрицателен. Вопрос будет несколько подробнее рассмотрен в п. 3.6.

Обратимся к "узкой" структуре вблизи нуля для точек рис.

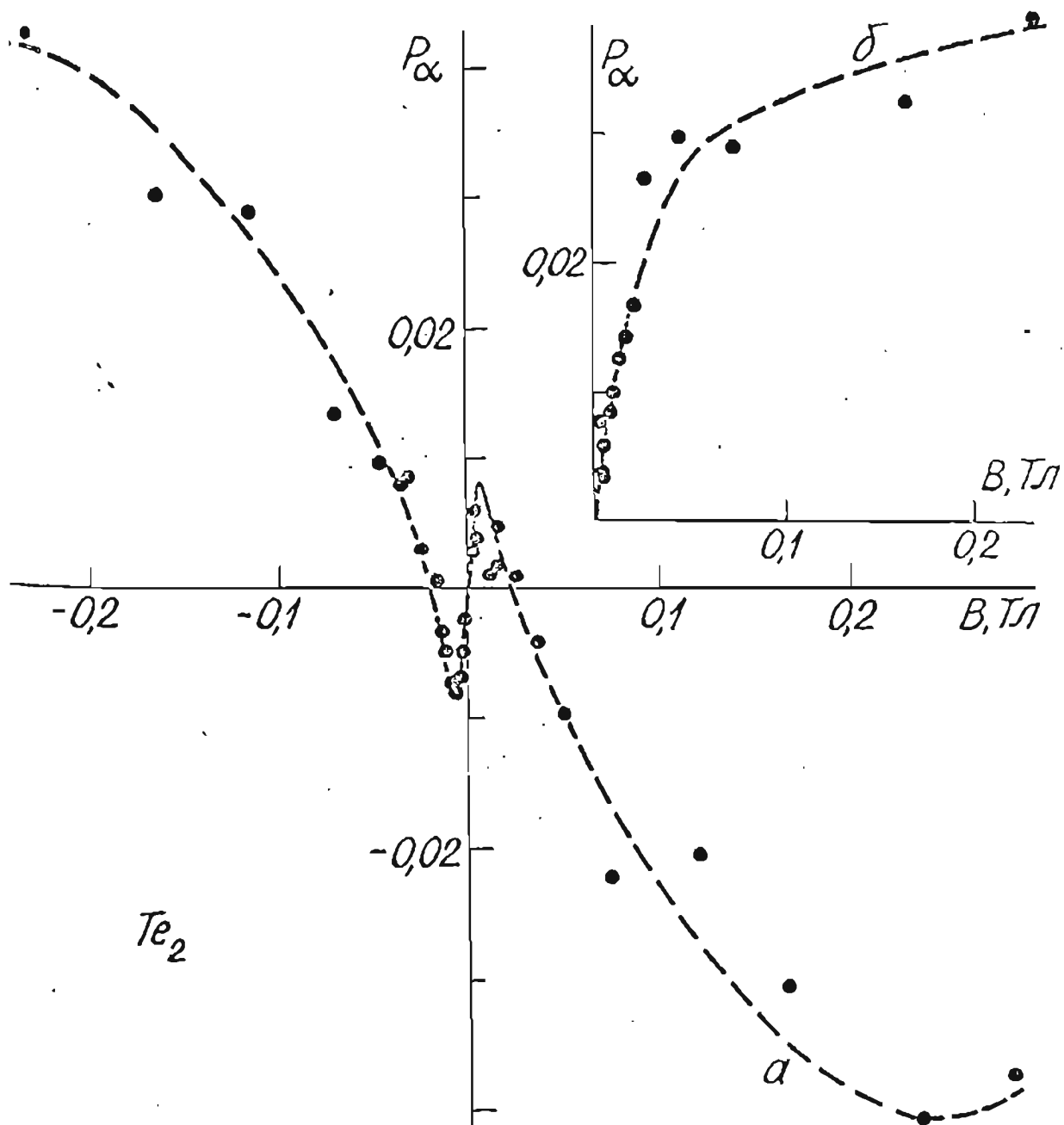


Рис. 3.23. Экспериментально зарегистрированные "дисперсионные" сигналы Ханле: а - $P1$ -возбуждение (I, I32) \rightarrow (II, I31), $\lambda_{\text{возд.}} = 488,0 \text{ нм}$; б - $R1$ - возбуждение (6, 52) \rightarrow (II, 53), $\lambda_{\text{возд.}} = 514,5 \text{ нм}$. Идентификация КВ-чисел по /168/.

3.23. Ход зависимости рис. 3.23б более крутой, чем ожидается для линейного отклика, см. штрих-пунктир, но без дополнитель-

ных экстремумов, отсюда знаки g_a и g_b различны. В зависимости же на рис. 3.23а отчетливо видны дополнительные "узкие" экстремумы, положение которых соответствует ширине сигнала Хан-ле нижнего состояния (χO_g^+ , 6, 53), см. рис. 3.12. Из сравнения с расчетной кривой 4 на рис. 3.21 следует, что знаки g_a и g_b одинаковы. Итак, из рис. 3.23а,б следует, что фактор Ланде основного состояния T_{e_2} отрицателен. Такой вывод согласуется с предположением о природе магнетизма $T_{e_2}(\chi O_g^+)$ в /224/, подробнее см. разд. 4.

Укажем, что для ЦП возбуждения удобной для получения сигналов пересечения дисперсионной формы является геометрия эксперимента, при которой наблюдение происходит под углом $\pi/2$ к возбуждающему лучу, рис. 3.24а. Это условие очень удобно в реализации. Вид сигналов для P , R -переходов численно моделировался нами в работе /230/ и приведен на рис. 3.24б,в; принято Γ_p/γ^* = 10/3, $\Gamma = 10^2\Gamma_p$, g_a/γ^* = 18 g_b/Γ . Зависимости $S_{\pi/2} = (I_7 - I_e)/(I_7 + I_e)$ от ω_a/Γ имеют "дисперсионный" вид, причем дополнительные экстремумы появляются при разных знаках g_a и g_b . Линейный отклик представлен пунктирной кривой, рис. 3.24г.

В заключение укажем, что, в отличие от "лоренцовских" сигналов, рис. 3.15 - 3.19, в сигналах пересечения "дисперсионной" формы численное моделирование показало отсутствие дополнительных резонансов (в том числе при очень эффективной накачке $\lambda \gg 1$) как при ЛП, так и при ЦП возбуждении.

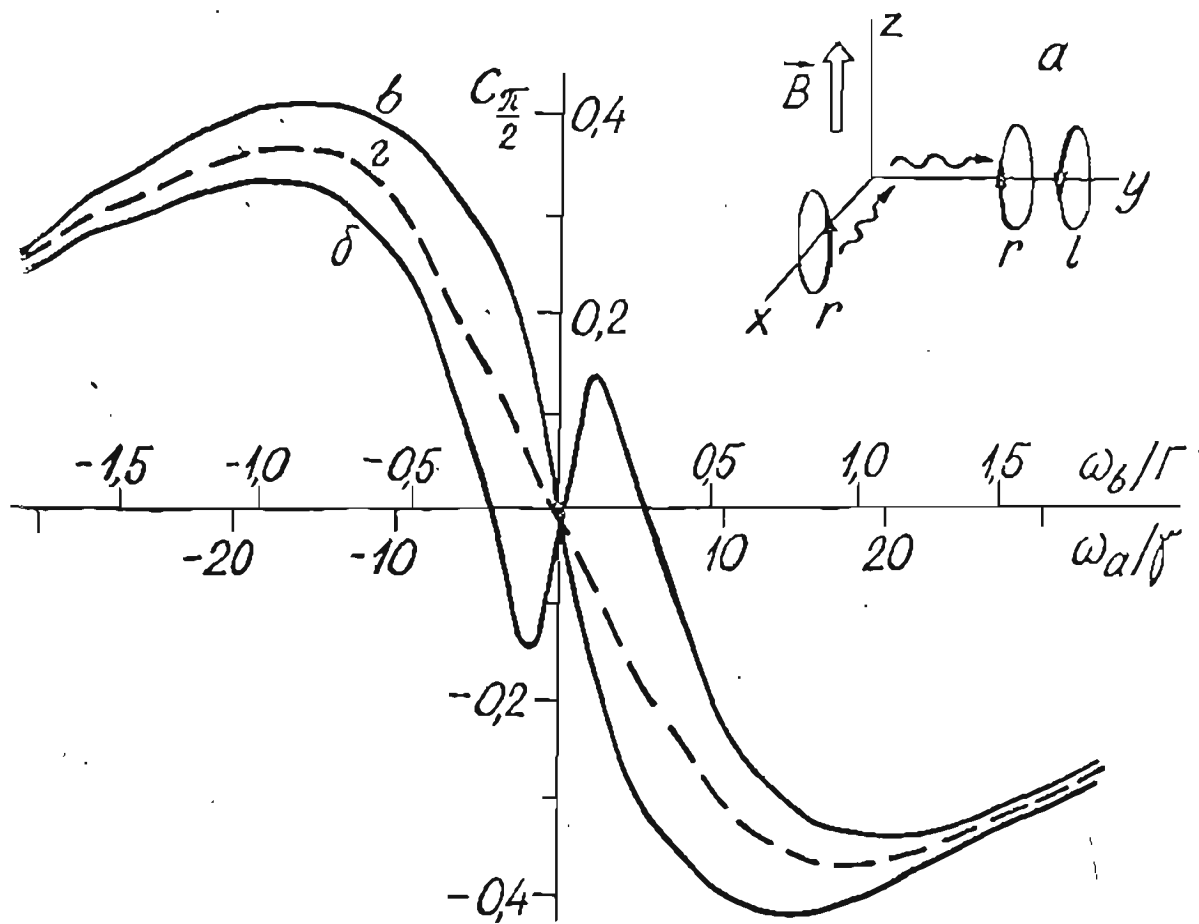


Рис. 3.24. Сигналы пересечения уровней при взаимно ортогональных направлениях ЦП возбуждения, наблюдения, магнитного поля: а - геометрия эксперимента, б - знаки g_a и g_b одинаковы, в - знаки g_a и g_b различны, г - линейный отклик.

3.4. Определение констант скорости и эффективных сечений столкновительной релаксации в основном электронном состоянии по эффекту Ханле

Обработка зарегистрированных при различных концентрациях частиц сигналов Ханле нижнего уровня позволяет определить скорость релаксации γ^* и перейти к эффективному сечению столкновительной релаксации, что было нами реализовано для $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ + Na, $K_2(X'\Sigma_g^+) + K$ /145,216 - 218/, а также для соударений $Te_2(XO_g^+)$ с Te_2 и Xe /219 - 221,223/.

3.4.1. Молекулы $Na_2(X'\Sigma_g^+)$ и $K_2(X'\Sigma_g^+)$

С целью изучения влияния соударений проведены измерения сигнала пересечения уровней основного состояния $Na_2(X'\Sigma_g^+, 2, 99)$ для $T = (538 - 589)K$, $N_{Na} = (0,81 - 1,6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ /127/; условия возбуждения описаны в п. 3.3.1 в связи с рис. 3.10. Вид сигналов Ханле для крайних значений температур приведен на рис. 3.25. Видно, что увеличение концентрации из-за роста приводит к уширению сигнала и уменьшению его амплитуды. Обработка по МШК с вариацией Γ_p и γ^* по методу, приведенному в п. 3.1.1, позволила определить зависимость γ^* от концентрации N_{Na} , рис. 3.26. Так как параметр накачки невелик ($\chi < 1$), можно использовать приближение (1.34) $\gamma^* = \gamma_0^* + \gamma_{col}^*$ и определить эффективное сечение релаксации при соударениях $Na_2(X'\Sigma_g^+, 2, 99) + Na$ как равное $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Величина константы скорости $K_2 = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (для $T = 563 K$). Данные в пределах погрешностей согласуются с приведенными в п. 1.4.2.

Подобным образом обрабатывались суперпозиционные сигналы

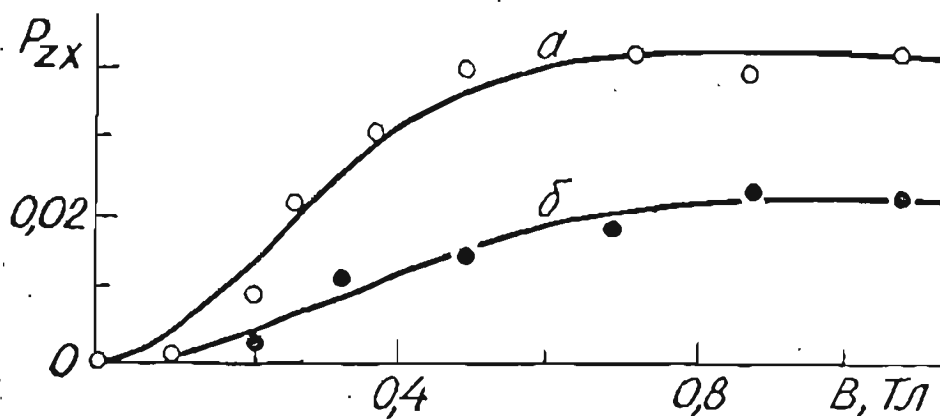


Рис. 3.25. Эффект Ханле Na_2 ($X^1\Sigma_g^+$, 2, 99), геометрия рис. 3.16: а - $T = 538$ К, $\gamma^* = 0,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; б - $T = 589$ К, $\gamma^* = 1,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

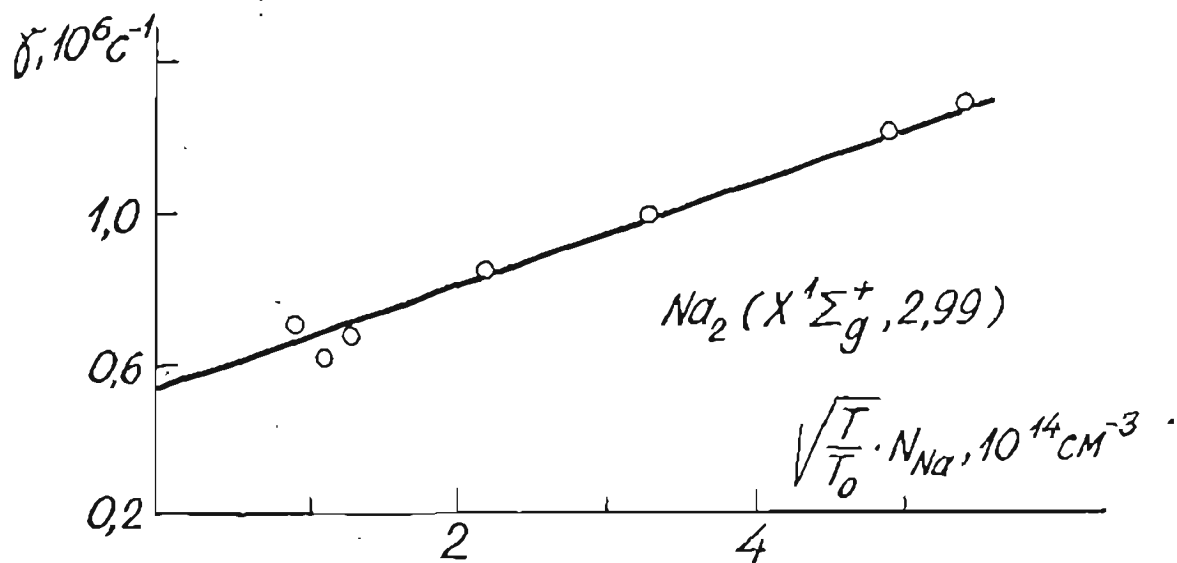


Рис. 3.26. Зависимость скорости релаксации γ^* от концентрации атомов натрия.

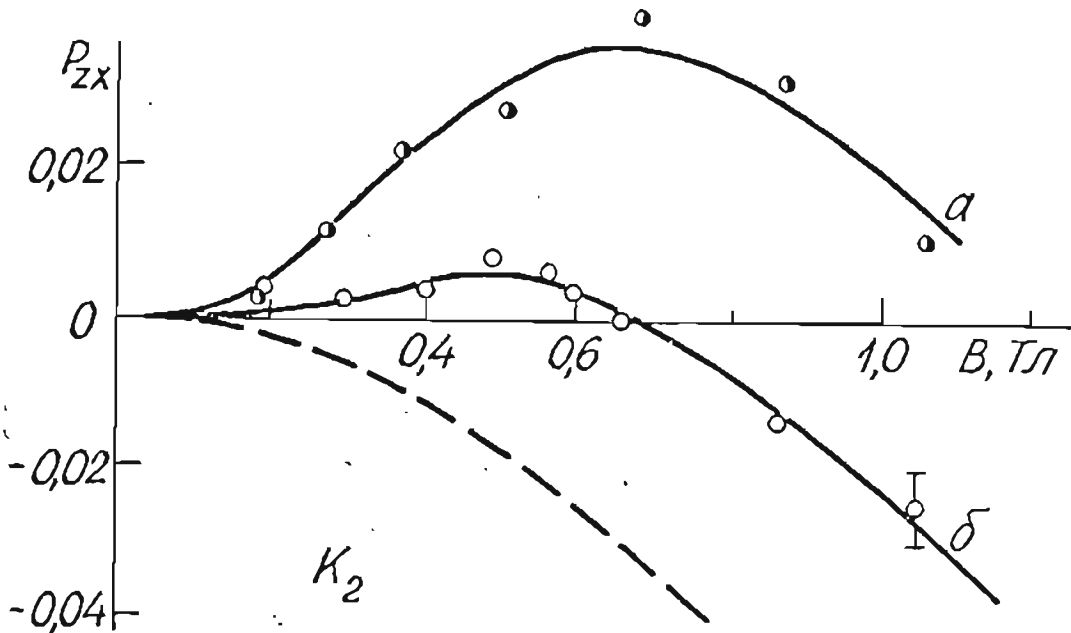


Рис. 3.27. Примеры графиков для определения γ^* из суперпозиционного сигнала Ханле для K_2 (геометрия рис. 3.16): а - 467 К, $\gamma^* = 0,7 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$; б - 499 К; $\gamma^* = 1,2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$. Пунктиром показан эффект Ханле верхнего уровня в линейном отклике.

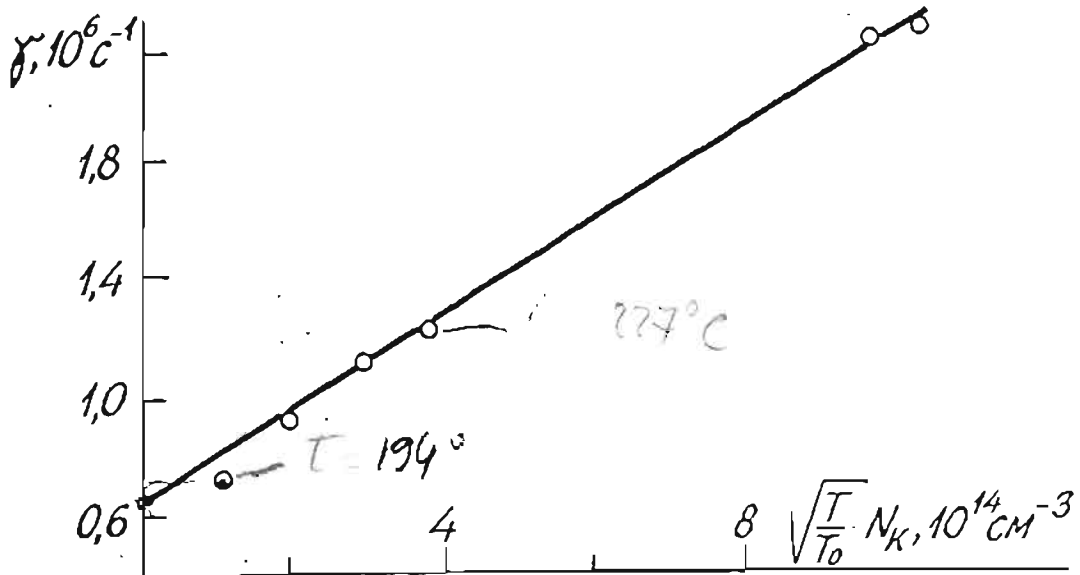


Рис. 3.28. Зависимость скорости релаксации γ^* для $K_2 (X^1\Sigma_g^+, I, 73) + K$ от концентрации атомов калия.

Ханле для K_2 , полученные для различных концентраций атомов K в условиях, приведенных в связи с рис. 3.9. Результаты приведены на рис. 3.27, 3.28. Зависимость γ^* от $N_K \sqrt{T/T_0}$ в диапазоне температур от $T_0 = 467$ К до 525 К, $N_K = (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$ хорошо описывается прямой и позволила определить эффективные сечения при соударениях K_2 ($X^1\Sigma_g^+$, I, 73) как $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Соответствующая константа скорости $K_2 = (1,55 \pm 0,30) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при $T = 467$ К. Полученные значения в пределах погрешностей согласуются с нашими данными, приведенными в п. 1.4.2, а также со значениями, полученными по кинетике переходного процесса в п. 2.3.2.

3.4.2. Молекула $Te_2(XO_g^+)$

Сигнал пересечения уровней основного состояния $^{130}Te_2(XO_g^+)$, особенно отчетливо проявляющийся в ЛИФ при возбуждении с $v_a'' = 6$, $J_a'' = 52$, рис. 3.12, использован нами для определения эффективного сечения релаксации при соударениях как с "собственными" молекулами Te_2 , так и с атомами примесного газа Xe . В первом случае сигналы Ханле регистрировались в зависимости от концентрации $N_{Te_2} = (0,8 - 25) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, диапазон температур от $T_0 = 584$ К до $T = 659$ К; $N_{Te_2}(T)$ определялось по [162], димеры Te_2 составляют около 99% частиц в парах. Полученные вариацией нелинейных параметров γ^* и Γ_p (остальные те же, что для рис. 3.12) значения γ^* в зависимости от $N_{Te_2} \sqrt{T/T_0}$ приведены на рис. 3.29а и позволяют определить эффективное сечение $\sigma_{tot}(Te_2 + Te_2) = (4 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$; константа скорости $K_2 = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 592 К.

Подобным образом, проводя измерения при различных концентрациях примесного газа Xe , определено эффективное сечение

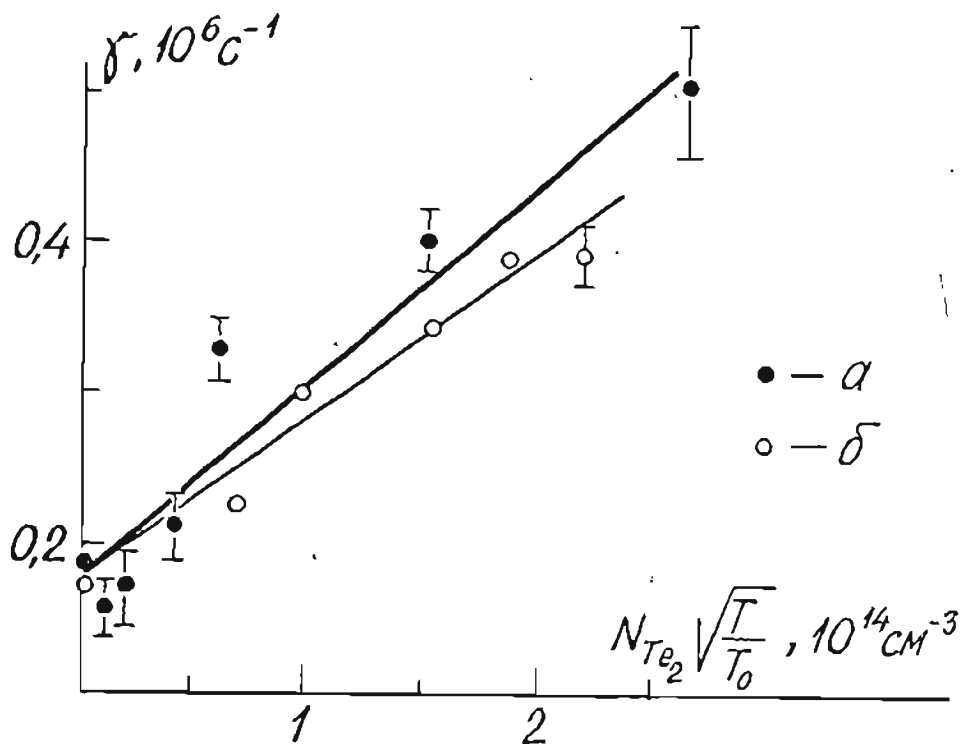


Рис. 3.29. Зависимость определенной из сигнала Ханле основного состояния Te_2 (XO_g^+ , 6, 52) скорости релаксации γ^* : а - от концентрации Te_2 ; б - от концентрации атомов Xe .

$\sigma_{\text{tot}}(\text{Te}_2 + \text{Xe}) = (2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ при $T = 592 \text{ К}$; константа скорости $K_7 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Итак, сигнал пересечения магнитных подуровней основного состояния позволяет, если известен его фактор Ланде g_a , определить скорость и эффективное сечение столкновительной релаксации. Данную величину, как и при использовании других методов ее определения, см. разд. 1 и 2, нельзя отнести к характеристике распада ПМ $\varphi_a^{\mathcal{H}}$ определенного ранга \mathcal{H} , т.к. световое поле связывает ПМ с разными \mathcal{H} между собой.

3.5. Одновременное определение фактора Ланде и скорости релаксации из эффекта Ханле основного состояния в "пролетных" условиях

В предыдущем подразделе фактически решалась задача определения из сигналов Ханле отношения скорости релаксации основного состояния γ к фактору Ланде g_a , т.е. γ/g_a . Переход к γ осуществлялся в предположении, что g_a известен, что, как указывалось, для диамагнитных состояний возможно лишь в редких случаях. Нами предложен способ [227], дающий возможность одновременно определить g_a и γ . Такую возможность дает проанализированная в разд. 2 ситуация, когда роль столкновений мала, и релаксация в основном состоянии связана со свободным термическим движением частиц через зону действия луча накачки. В таких "пролетных" условиях скорость релаксации γ_0 определяется геометрией зоны накачки, т.е. пространственным распределением мощности (профилем) лазерного луча, и в принципе может быть вычислена. Однако для реального, например, гауссового профиля картина весьма сложная, см. рис. 2.2. Только для луча прямоугольного профиля с равномерным распределением светового поля по круговому поперечному сечению радиуса можно аппроксимировать развитие релаксационного процесса экспонентой с показателем A , см. (2.4), $A \approx \gamma_0 = 0,854 v_p / \tau_0$, $v_p = \sqrt{2kT/m}$ - наиболее вероятная скорость молекул. Тогда выполняется (I.34)

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_{col} = \gamma_0 + \bar{v}_2 \sigma N_x, \quad \bar{v}_2 = \sqrt{8kT/\pi\mu}. \quad \text{Поэтому, если в эксперименте сформировать луч прямоугольного профиля, дающий в сечении однородно освещенный круг, то можно выразить определяемое из эффекта Ханле отношение } \gamma/g_a \text{ следующим образом}$$

$$\frac{\gamma^{\circ}}{g_a \sqrt{T}} = \frac{0,854}{g_a \tau_0} \sqrt{\frac{2K}{m}} + \frac{N_X \sigma \sqrt{8K}}{g_a \sqrt{\pi \mu}} \quad (3.33)$$

При такой записи линейная зависимость $\gamma^{\circ}/g_a \sqrt{T}$ от концентрации частиц N_X позволяет перейти к фактору Ланде g_a из ординаты при $N_X = 0$, а затем перейти к скорости релаксации γ° и сечению σ .

В эксперименте на K_2 использован He-Ne ОКГ, имеющий характерную ширину гауссового профиля около 3 мм (на e^{-2}). С помощью длиннофокусной рассеивающей линзы луч расширился примерно втрое, а центральная его часть выделялась диафрагмой диаметра $2\tau_0 = (2,5 - 4,0)$ мм. Контрольные измерения распределения мощности в сечении луча, проведенные сканированием световода, показали однородность в пределах 20%. Сигнал Ханле регистрировался в геометрии рис. 3.1а. Типичные данные эксперимента приведены на рис. 3.30а. Сплошная кривая соответствует расчету, проведенному ЭВМ-решением (3.16) - (3.18); по МК подгонялись нелинейные параметры γ°/g_a и $\Gamma\rho$. Следует отметить весьма хорошее соответствие расчетной кривой и эксперимента. Полученные таким образом значения $\gamma^{\circ}/g_a \sqrt{T}$ для температур $T = (437 - 459)$ К представлены на рис. 3.30б в зависимости от соответствующей концентрации атомов калия $N_K / 127$

$N_K = (2,3 - 6,8) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Усредненное по серии экспериментов для нескольких диаметров луча $2\tau_0$ значение фактора Ланде, определенное при аппроксимации данных по (3.33), составляет $g_a = (1,16 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$. Это значение близко к результату $1,18 \cdot 10^{-5}$, полученному в [21], который усреднен по термически равновесно заселенным КВ-уровням $\chi' \Sigma g^+$ -состояния.

Используя найденные из зависимости рис. 3.30б по (3.33) g_a , можно далее получить γ° , таким образом одновременно

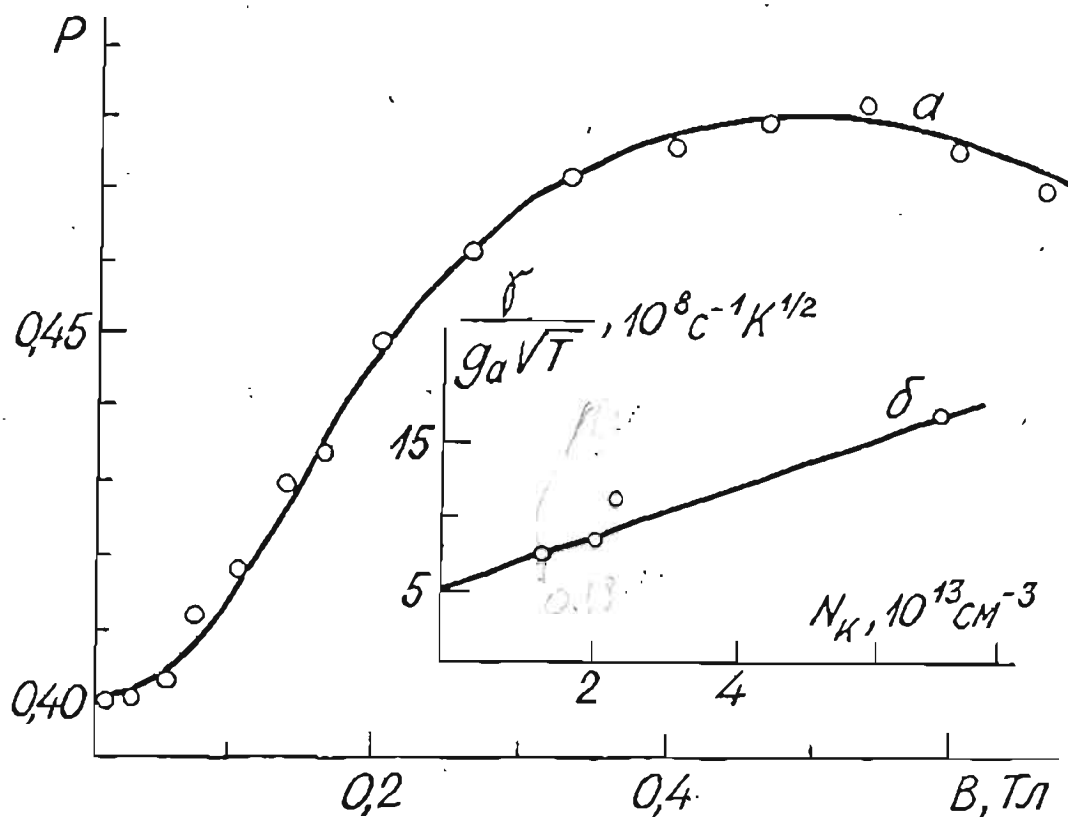


Рис. 3.30. а - сигнал Ханле K_2 ($\chi^1 \Sigma_g^+$, I, 73) для близкого к прямоугольному профилю луча накачки ($2r_0 = 3,0$ мм, $T = 437$ К); б - зависимость отношения $\frac{\gamma}{g_a \sqrt{T}}$ от концентрации атомов калия N_K .

определив обе эти величины. Для точек рис. 3.30б скорость релаксации $\gamma = (0,18 - 0,42) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

3.6. Результаты определения факторов Ланде, времен жизни и релаксационных констант электронновозбужденных состояний K_2 и T_{e_2} по эффекту Ханле

В конце данного раздела, как и в двух предыдущих разделах, приведем новую для данных объектов информацию, полученную нами в линейном отклике системы, т.е. в пределе слабого возбуждения, когда эффект основного состояния не проявляется. Реально такие исследования, дающие характеристики верхнего уровня, в частности, Γ/g_B , необходимы для извлечения информации из суперпозиционного сигнала Ханле верхнего и нижнего состояний. Это было особенно существенно для $^{130}Te_2$ в AO_{II}^+ - и BO_{II}^+ -состояниях, где информация об этих величинах полностью отсутствовала в литературе. Сигнал Ханле в линейном отклике позволил также определить спонтанное время жизни и релаксационные константы (сечения релаксации выстраивания) для $^{39}K_2(B'II_{II})$, $^{130}Te_2(AO_{II}^+, BO_{II}^+)$.

3.6.1. Молекула $K_2(B'II_{II})$

Целью проведенных экспериментов являлось: а - определить τ_{sp} именно для тех ЭВ-уровней, которые исследованы в данной работе (в литературе недостаточно полная информация, см. Прил. 2); б - измерить эффективное сечение релаксации выстраивания Q_2 при соударениях $K_2^* + K$ в дополнение к данным, полученным нами методом тушения ЛИФ в трехкомпонентных смесях, см. п. 1.5.1.

Эффект Ханле в линейном отклике зарегистрирован для $K_2(B'II_{II}, 8, 73)$, рис. 3.9, откуда определено $\tau_{sp} = (11,6 \pm 1,2)нс$. Однако для $J'_B = 73$ из-за малости $g_B = 1/J'_B(J'_B + 1)$,

см. (3.30), полуширина контура велика ($B_{1/2} \approx 2,6$ Тл), что затрудняет исследования. Более удобным для изучения является уровень с наименьшим J'_g . Таковым при использовании He-Ne либо Kr^+ ОКГ является КВ-уровень $U'_g = 6$, $J'_g = 18$ /124,125/. В этом случае требуемая величина магнитного поля ($B \leq 0,8$ Тл) вполне достижима в условиях приведенного эксперимента /144/.

Сигнал Ханле $P(B)$, приведенный на рис. 3.31, измерялся в традиционной геометрии эксперимента (рис. 3.1а) для ЛИФ с

$K_2 (B^1\Pi_u, 6, 18)$, $\lambda_{803\sigma} = 632,8$ нм и обрабатывался согласно

$$P(B) = \frac{P(0)}{1 + 4(\mu_0 g_B B / \hbar \Gamma_2)^2} + F, \quad (3.34)$$

где F - фон. Ввиду небольшой асимметрии сигнала $P(B)$ по $\pm B$, вызванной, очевидно, погрешностями юстировки, для обработки использовались усредненные по $\pm B$ значения. По МНК варьировался нелинейный параметр Γ_2 и два линейных параметра $P(0)$ и F . Полученные из сигналов Ханле в диапазоне температур $T = (470 - 607)$ К значения Γ_2/g_B в зависимости от $N_K \sqrt{T}$ (здесь \sqrt{T} вместо $\sqrt{T/T_0}$ для единообразия с аргументом рис. 1.26) приведены на рис. 3.31б. Полагая $\Gamma_2 = \Gamma_{sp} + Q_2 \bar{\nu}_2 N_K$, определено время жизни $\tau_{sp} = \Gamma_{sp}^{-1} = (10,4 \pm 1,0)$ нс и эффективное сечение релаксации выстраивания $Q_2(K_2^* + K) = (10 \pm 3) \cdot 10^{-14}$ см²; погрешности соответствуют одному стандартному отклонению.

Измеренные времена жизни τ_{sp} для (6,18) и (8,73) оказались совпадающими в пределах ошибок между собой. Они близки к имеющимся в литературе данным, Прил. 12, в том числе расчетным; в частности, совпадают с рассчитанным в недавней работе /125/ значением 10,6 нс для ряда КВ-уровней $K_2(B^1\Pi_u)$.

Величина сечения Q_2 подтвердила весьма большое значение $Q_0 \equiv Q_{tot} = 6,72 \cdot 10^{-14}$ см², полученное в п. 1.5.1 носящим несколько косвенный характер методом тушения для (8,73). Хотя известно,

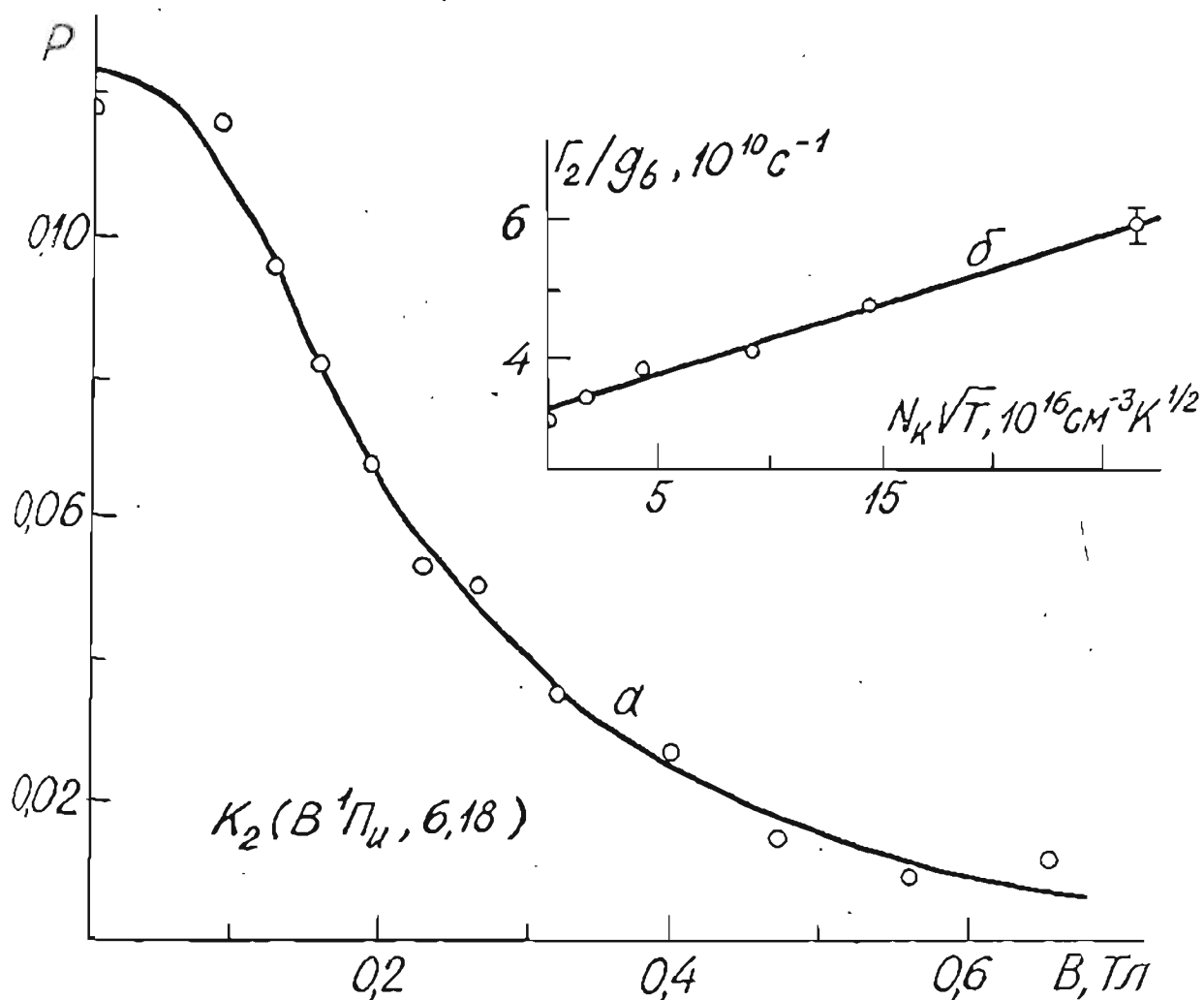


Рис. 3.31. а - зависимость степени поляризации $P(B)$ для ЛЮ с $K_2 (B^1 \Pi_u, 6, 18)$, регистрация на линии R_{12} , $T = 54 \text{ K}$, $\Gamma_2/g_6 = 3,86 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$; б- зависимость от $N_k \sqrt{T}$ скорости релаксации выстраивания Γ_2 , отнесенной к фактору Ланде уровня.

что $Q_2 \geq Q_0$ /4/, не следует считать, что эксперимент выявил различие между Q_2 и Q_0 , т.к., во-первых, они относятся к разным ν, J' , во-вторых, велика погрешность, и, наконец, результаты более точных измерений отношения Q_2/Q_0 по (I.40), см. рис. I.27, свидетельствуют о том, что оно близко к единице.

3.6.2. Молекула $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+ , BO_u^+)

Аналогичные описанным в предыдущем пункте измерения были проведены на $^{130}\text{Te}_2$ в диамагнитных возбужденных состояниях AO_u^+ и BO_u^+ /160/. Однако из-за $\Omega = 0$ определяемое по эффекту Хан-ле отношение Γ_2/g_B было использовано не для измерения времени жизни, а, наоборот, используя измеренное нами по кинетике распада ЛИФ время жизни, см. п. 2.4, табл. 2.2, определялся фактор Ланде ЖВ-уровня. Данные эксперимента приведены на рис.

3.32 и 3.33. Обработка сигналов по (3.34) позволила получить Γ_2/g_B в зависимости от $N_{\text{Te}_2} \sqrt{T/T_0}$ и экстраполировать к $\Gamma_{sp}/g_B = (\tau_{sp} g_B)^{-1}$. Для (AO_u^+ , II, 53) из рис. 3.326 $g_B \tau_{sp} = (0,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$ с, а для (BO_u^+ , 3, 25I) из рис. 3.336 $g_B \tau_{sp} = (1,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$ с. С учетом τ_{sp} для этих уровней из табл. 2.2 можно определить абсолютные величины факторов Ланде как g_B (AO_u^+ , II, 53) = $(0,52 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$,

g_B (BO_u^+ , 3, 25I) = $(30 \pm 6) \cdot 10^{-4}$. При этом, как было определено в п. 3.3.4, знак фактора Ланде для (AO_u^+ , II, 53) положителен. Проведение измерений сигнала "дисперсионного" типа для g_B (BO_u^+ , 3, 25I) показало, что $g_B < 0$. Подобным образом были определены факторы Ланде для других КВ-уровней \mathcal{V}_B' , \mathcal{J}_B' как в AO_u^+ , так и в BO_u^+ -состояниях, табл. 3.1. Полученные данные свидетельствуют о весьма значительных вариациях как абсолютной величины (изменения достигают порядка), так и знака g_B в пределах электронного терма. Такое сложное поведение g_B фактически не дает права говорить о характерных значениях фактора для данного электронновозбужденного терма. Это можно объяснить тем, что основной причиной возникновения магнитного момента состояния с $\Omega = 0$ является вызванное вращением смеси-

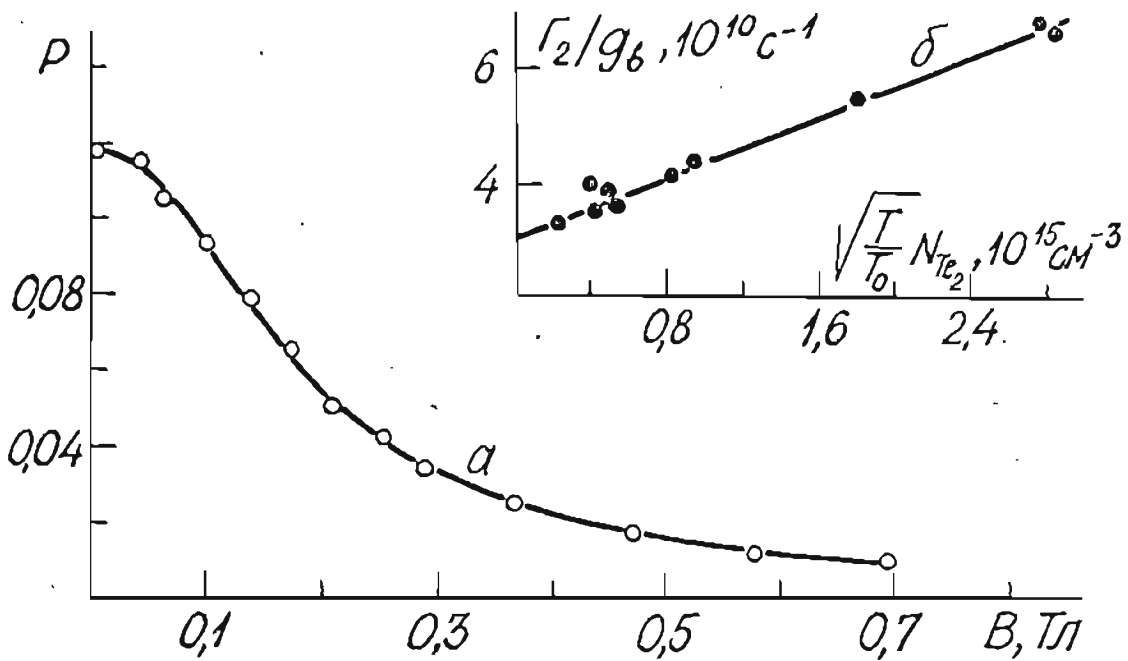


Рис. 3.32. а - сигнал Ханле для $^{130}\text{Te}_2$ (AOu^+ , II, 53),
 $T = 660$ К, $\lambda_{\text{возд.}} = 514,5$ нм; б - зависимость $\Gamma_2/g\beta$
от концентрации $^{130}\text{Te}_2$ в диапазоне $T = (660-730)$ К.

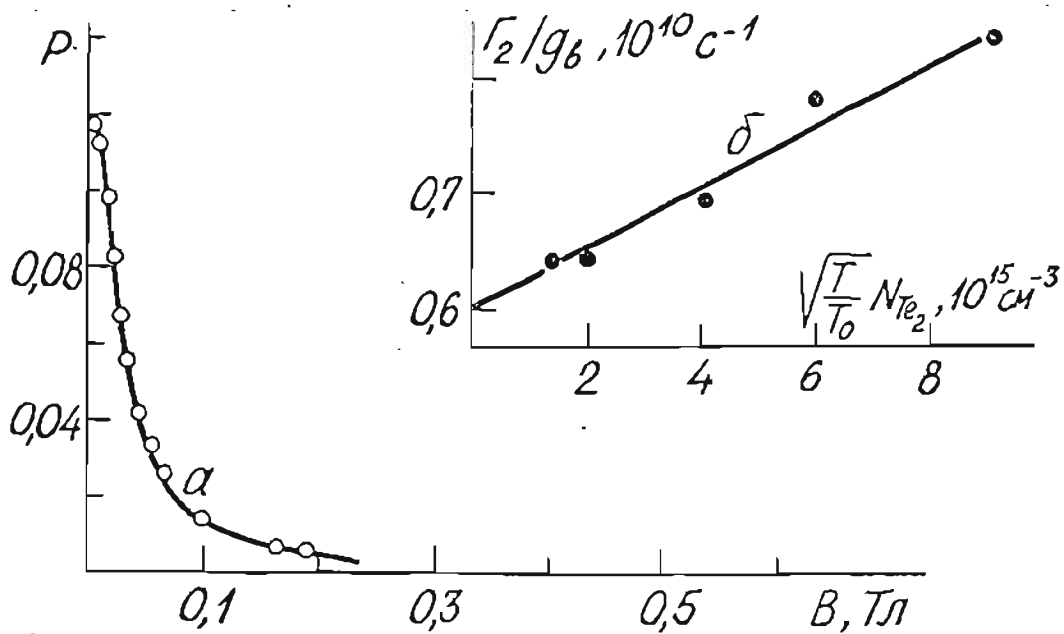


Рис. 3.33. а - сигнал Ханле для $^{130}\text{Te}_2$ (BOu^+ , 3, 251),
 $T = 700$ К, $\lambda_{\text{возд.}} = 488,0$ нм; б - зависимость Γ_2
от концентрации Te_2 в диапазоне $T = (700-760)$ К.

Таблица 3.1

Факторы Ланде $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+ , BO_u^+), определенные из сигналов Ханле в линейном отклике

Терм	Линия возбуждения, нм	v'_B , J'_B	Фактор Ланде g_B , 10^{-4}
AO_u^+	514,5	6, 87	-0,96
	514,5	11, 53	0,52
	488,0	11, 131	-0,45
	496,5	12, 133	0,02 *
	496,5	12, 139	-0,16
	476,5	13, 133	-0,2 *
	476,5	14, 89	-0,3 *
BO_u^+	496,5	0, 107	-200
	488,0	0, 179	-114
	488,0	1, 243	36
	457,9	3, 99	15
	488,0	3, 251	30
	441,6	5, 103	- 22
	457,9	5, 137	- 37
	488,0	7, 95	30

Характерные погрешности составляют (15 - 20)%. Для значений, отмеченных (*), оценен лишь порядок величины.

взаимодействие с другими состояниями, с $\Omega \neq 0$. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разд. 4. Здесь лишь укажем работы /198,234,235/ и обратим внимание на то, что структура термов Te_2 весьма сложна, см. /168/ и Прил. I. При этом имеются термы 1^+ (по правилам отбора взаимодействуют только $0^+ \rightarrow 1^+$), расположенные как

выше, так и ниже AO_u^+ и BO_u^+ -состояний, что влияет на знак g_B . Более того, возможны и другие термы, не приведенные на схеме Прил. I; таким образом, расчет $g_B(\nu_B', J_B')$ весьма сложен. С другой стороны, такие исследования очень перспективны, в частности, для выяснения характера возмущающих термов ввиду чрезвычайно большой чувствительности магнитного момента состояний с $\Omega = 0$ к возмущениям. Укажем для сравнения, что при этом время жизни ν' , J' -уровней, см. табл. 2.2 и ее обсуждение, практически не зависит от ν' , J' , что позволяет в целом считать τ_{sp} характерным для электронного терма (за исключением, возможно, особо сильных локальных возмущений). В дальнейшем представляется перспективным проведение более систематических измерений g_B для $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$ в широком диапазоне ν' , J' с применением сканируемого лазера, подобно тому, как это было сделано для $^{80}Se_2(BO_u^+)$ в /234/. Однако для Te_2 осуществить такой эксперимент значительно сложнее из-за более густого расположения КВ-уровней и недостаточной точности известных спектроскопических констант.

Зависимости рис. 3.32б, 3.33б дают также сечения релаксации выстраивания $Q_2(Te_2^* + Te_2)$. Для $(AO_u^+, II, 53)$ и $(BO_u^+, 3, 25I)$ получено одинаковое значение $(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Для случая $Te_2(AO_u^+)$ величина Q_2 в пределах погрешности совпадает с полученным в разд. 2 из кинетики ЛИФ значением $Q_0 = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, см. табл. 2.3. Здесь также, как и для $K_2(B'П_u)$, не следует считать значимым небольшое превышение Q_2 над Q_0 и руководствоваться более точным определением отношения Q_2/Q_0 , приведенным в разд. I, п. I.5.3.

Зависимости Γ_2/g_B , аналогичные рис. 3.32б, 3.33б, были получены /160/ также для соударений $Te_2^* + Xe$. Из них определены эффективные сечения $Q_2(Te_2^* + Xe)$, для $Te_2(AO_u^+, II,$

53) равные $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, а для Te_2 (BO_u^+ , 3, 251) равные $(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Соответствующие константы скорости процессов K_2 (при $T = 700 \text{ К}$) равны $(0,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $(0,33 \pm 0,08) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Заключение по третьему разделу

Зарегистрирован и исследован интерференционный сигнал пересечения магнитных подуровней в нулевом магнитном поле (эффект Ханле) в основном электронном состоянии двухатомных молекул в условиях создания когерентности при оптической накачке. Сигнал ЭВ-уровня основного состояния проявляется во флуоресценции наряду с эффектом Ханле ЭВ-уровня возбужденного состояния, на который происходит оптический переход. При этом образуется суперпозиционный контур Ханле обоих состояний, вид которого для конкретной геометрии эксперимента главным образом зависит от эффективности накачки (параметр $\Gamma_p / \gamma^2 = \chi$) и соотношения ширины контуров основного g_a / γ и возбужденного g_b / Γ состояний. При $g_a / \gamma \gg g_b / \Gamma$ и $\chi \geq 1$ имеет место ситуация, когда в определенном диапазоне внешнего магнитного поля проявляется только эффект основного состояния. При $\chi \ll 1$, т.е. в условиях линейного отклика, проявляется только эффект Ханле возбужденного уровня.

Приведено описание явления в предположении выполнения ПШД для систем с $J \gg I$ как в классическом аппарате, где эффект учитывается через прецессию $\vec{J}(v, \varphi)$ вокруг внешнего поля \vec{B} , так и в аппарате поляризационных моментов, где эффект связан с разрушением полем \vec{B} поперечных компонент ПМ φ_q^x , f_q^k с Q , $q \neq 0$.

Экспериментально эффект от основного состояния обнаружен в зависимости от B степени поляризации ЛИФ для различных двухатомных молекул: молекула йода J_2 (лишь качественно), молекулы K_2 и Na_2 в состоянии $X'\Sigma_g^+$, молекула Te_2 в состоянии XO_g^+ . Во всех случаях, за исключением $J_2(X'\Sigma_g^+)$, ширина сигнала основного состояния была заметно меньше, чем возбужденного, поэтому сначала проявлялся эффект Ханле основного, а при больших полях - возбужденного состояния.

Сочетание данных, полученных из экспериментов, с численным моделированием сигналов пересечения позволило выявить следующие особенности.

Для переходов P , R - типа в условиях, когда эффект от основного состояния проявился, а от возбужденного еще не вступил в силу, степень линейной поляризации ЛИФ превышает максимальную при линейном отклике величину $1/7$. Такая "поперечная реполяризация" возможна из-за того, что остающаяся анизотропия распределения угловых моментов основного состояния частично компенсирует деполяризацию из-за собственного вращения молекулы.

Установлено проявление ПМ основного состояния высокого ранга $\mathcal{K} > 2$, в частности, в виде дополнительного пика, за который при ПП возбуждении ответственен ПМ шестого ранга $\mathcal{K} = 6$; соответствующие эксперименты были проведены на $K_2(X'\Sigma_g^+)$. При ЦП возбуждении численное моделирование сигналов пересечения показало, что дополнительный пик также проявляется, но при значительно более сильной накачке и связан с проявлением через октупольный момент ($\mathcal{K} = 3$) моментов ранга $\mathcal{K} > 3$.

Исследованы особенности проявления эффекта Ханле основного состояния в сигналах "дисперсионного" типа, чувствительных к знакам факторов Ланде основного и возбужденного состояния. Эксперименты показали, что знак фактора Ланде g_a для $K_2(X'\Sigma_g^+)$

положителен (магнитный момент сонаправлен механическому), а для $Te_2(XO_g^+)$ - отрицателен.

Предложено использовать эффект Ханле основного состояния в "пролетных" условиях, когда релаксация обусловлена свободным термическим движением через луч накачки со специально сформированным однородным распределением мощности по круговому поперечному сечению известного диаметра, для одновременного определения фактора Ланде основного состояния и скорости релаксации. В эксперименте, осуществленном на $K_2(X'\Sigma_g^+, \nu_a'' = 1, J_a'' = 73)$, определена таким образом величина фактора Ланде, равная $g_a = (1,16 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$.

Из экспериментов по пересечению магнитных подуровней основного состояния получены значения констант скорости и эффективных сечений релаксации при соударениях $Na_2(X'\Sigma_g^+) + Na$, $K_2(X'\Sigma_g^+) + K$, $Te_2(XO_g^+) + Te_2$, $Te_2(XO_g^+) + Xe$. Сечения для Na_2 и K_2 близки к определенным другими методами в разд. I и разд. 2. Ввиду вклада в сигнал основного состояния ПМ различного ранга сечение определяется в предположении равенства их скоростей релаксации γ_x^* ; этот вопрос обсужден также в разд. I, разд. 2.

Поскольку в экспериментах регистрируется суперпозиционный сигнал основного и возбужденного уровней, для извлечения информации об основном состоянии необходимо знать параметры (фактор Ланде, скорость релаксации) возбужденного состояния. Это достигалось исключением "участия" основного состояния при слабой накачке, т.е. переходом к традиционно регистрируемым сигналам Ханле электронновозбужденного состояния. Такие эксперименты были проведены на молекуле $K_2(B'\Pi_u)$, где фактор Ланде легко рассчитывается, а измерялось спонтанное время жизни и сечение релаксации выстраивания при соударениях $K_2^* + K$.

Последнее близко к измеренному методом тушения ЛИФ в трехкомпонентных смесях, приведенному в разд. I. В экспериментах по парамагнитным электронновозбужденным состояниям $^{130}\text{Te}_2(\text{AO}_u^+, \text{BO}_u^+)$ из сигналов Ханле, используя определенные в разд. 2 по кинетике ЛИФ времена жизни, были для ряда ЭВ-уровней определены ранее неизвестные факторы Ланде (величина и знак). Установлено сложное поведение $g_B(\nu, J')$ - изменение величины и знака - для разных КВ-чисел. Получены эффективные сечения релаксации выстраивания при соударении Te_2^* с "собственными" молекулами Te_2 и с атомами примесного газа Xe , которые также близки к определенным в разд. I и 2.

4. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ НЕВЫРОЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОДУРОВНЕЙ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В предыдущем разделе зарегистрировано и исследовано явление интерференции вырожденных магнитных подуровней ЭКВ-уровня основного электронного состояния при их пересечении в нулевом магнитном поле. При снятии вырождения, например, внешним магнитным полем, также можно создать условия, при которых проявляется интерференция теперь уже в системе невырожденных магнитных подуровней. В настоящем разделе после краткого литературного обзора изложены эксперименты, обнаруживающие это явление в варианте квантовых биений в кинетике переходного процесса после импульсного оптического выстраивания нижнего уровня, а также при гармонической модуляции излучения накачки (резонанс биений). Объектами экспериментального изучения были димеры калия и теллура. Приведено описание процессов с использованием аппарата ПМ, а также классического подхода. Результаты использованы для прямого измерения факторов Ланде исследуемых ЭКВ-уровней основного электронного состояния.

4.1. Литературный обзор

В начале 60-х годов в работах Е.Б.Александрова /236/ и независимо Додда с сотр. /237/ обнаружены биения в излучении ансамбля атомов, обладающих в возбужденном состоянии близкими энергетическими уровнями, вследствие их интерференции. Это и родственные ему явления оптического проявления интерференции

невыврожденных состояний были предсказаны Подгорецким /238/, а также Доддом и Сириесом /239/. Реализация различных вариантов явления, их теоретическое описание, возможности применения в спектроскопии сверхвысокого разрешения изложены в ряде обзоров, в частности, /9,10,12,193,240,241/. Методы квантовых биений (КБ) превратились в развитую, информативную область "спектроскопии КБ", свободную от доплеровского уширения, позволяющую (в отличие от пересечения уровней) по частоте биений непосредственно определить расстояние между интерферирующими состояниями. Новый стимул спектроскопия КБ получила в сочетании с лазерными источниками возбуждения ввиду удобства их модуляции при высокой спектральной плотности энергии возбуждения.

Рассмотрим вкратце сущность явления КБ в излучении применительно к оптическим переходам. В простейшем случае имеется одно нижнее состояние $|0\rangle$, связанное оптическим переходом с двумя состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ с энергиями E_1 и E_2 таким образом, что возбуждается суперпозиция состояний, описываемая волновой функцией $\Psi(t-t_0)$, т.е.

$$|\Psi(t-t_0)\rangle = C_1|1\rangle e^{i\omega_1(t-t_0)} + C_2|2\rangle e^{i\omega_2(t-t_0)}, \quad (4.1)$$

$$\omega_{1,2} = E_{1,2}/\hbar, \quad \omega_1 - \omega_2 \equiv \omega_{12} \ll \omega_1, \omega_2.$$

Здесь t_0 - момент возбуждения, C_1 и C_2 - амплитуды, зависящие от условий возбуждения. Вероятность $P_{\hat{V}}(t, t_0)$ оптического перехода из $|\Psi\rangle$ в некоторое конечное состояние $|3\rangle$ под действием возмущения \hat{V} будет содержать модуляционный (интерференционный) член, содержащий частоту КБ

$$P_{\hat{V}}(t, t_0) \sim |\langle 3|\hat{V}|\Psi\rangle|^2 = \{A + B \cos[\omega_{12}(t-t_0)] + \alpha_0\}. \quad (4.2)$$

Для реализации наблюдения КБ необходимо, чтобы интерференционный член не исчез при усреднении по ансамблю атомов.

При фиксированной частоте расщепления ω_{12} и начальной фазе α_0 (связанной с поляризацией излучения) для этого необходимо обеспечить синхронизацию фаз (аргумента гармонической функции), т.е. моментов возбуждения t_0 . Для возбуждения, которое от времени не зависит, это возможно лишь при $\omega_{12} = 0$, т.е. при пересечении уровней. Такой случай, следовательно, может быть назван интерференцией вырожденных состояний (биения с "нулевой частотой"); его исследованию в условиях оптической накачки двухатомных молекул посвящен предыдущий раздел. Рассмотрим конкретные варианты реализации интерференции невырожденных состояний ансамбля частиц.

"Свободные" КБ после возбуждения импульсом длительностью $\Delta t \ll \Gamma^{-1}$, наиболее наглядно демонстрируют сущность явления, так как проявляются в излучении уже после прекращения возбуждения и обусловлены только свойствами самой системы. Именно этот вид биений наблюдался в виде наложения гармонической составляющей на кинетику флуоресценции в первых экспериментах /236,237/ на парах ртути и кадмия. Биения связаны с интерференцией уровней $m_j = \pm 1$ состояния 3P_1 при импульсном возбуждении резонансными линиями тех же атомов. В дальнейшем были реализованы другие виды когерентного импульсного возбуждения: при столкновении пучок - фольга, электронным ударом. Новые возможности появились с использованием импульсных перестраиваемых лазеров, чаще всего на красителях с накачкой от импульсного азотного лазера. Впервые возможности такой методики продемонстрированы на $Yt(^3P_1)$ в /242/. "Магнитные" КБ в системе зеемановских подуровней при лазерном возбуждении наблюдались на Ba и Cd в /243/. Для атомных систем ограничимся этими работами, отсылая для более полной информации к приведенным выше обзорам. Для дальнейшего еще важно упомянуть, что существует также возмож-

ность наблюдения КБ после импульсной оптической накачки основного состояния, реализованная для атомов. Так, в работе /244/ создавалась когерентность в $Na(3^2S_{1/2})$; эффект КБ регистрировался по пробному лучу в варианте поляризационной спектроскопии, т.е. пропусканием через ячейку, находящуюся между скрещенными поляризаторами.

Перейдем к двухатомным молекулам. Первый эксперимент по наблюдению "свободных" КБ возбужденного состояния в двухатомных молекулах был осуществлен в группе А.Шавлова /245/ на ЭКВ-уровне молекулы йода $^{127}J_2(B^3\Pi_{0_u^+})$ и использован для определения фактора Ланде. Значительно позднее методом КБ изучен магнетизм возбужденных состояний Br_2 /246/. Образцом высокой эффективности сочетания спектроскопии КБ и селективного возбуждения ЭКВ-уровней (α', ν', J') со сканированием по ν', J' можно считать уже упоминавшуюся в разд. 3 работу Ж.Гедара и др. /234/, в которой детально изучен магнетизм и возмущения в $^{80}Se_2(BO_u^+)$. КБ в возбужденном состоянии реализованы также в /247/ на SO_2 , /248/ на NO_2 , /249/ на свободных радикалах OH . Таким образом, "свободные" КБ после импульсного возбуждения ЛИФ в последнее время начинают применяться к исследованию возбужденных состояний малых молекул. В то же время в литературе отсутствуют работы, в которых метод был бы применен к их основному состоянию. Такую возможность дает исследованная в предыдущем разделе ситуация, когда при оптической накачке "опустошением" создается когерентность между магнитными подуровнями ЭКВ-уровня (α'', ν'', J'') основного состояния α'' . После прекращения импульсной накачки в кинетике переходного процесса термализации нижнего уровня (см. разд. 2) следует ожидать проявления КБ в системе зеемановских подуровней, расщепленных внешним магнитным полем. Реализация этого метода, осу-

ществленная нами в /108,250,251/, описана в первой части настоящего раздела.

Существуют и другие способы создания и наблюдения в оптических переходах интерференции при когерентной суперпозиции состояний в условиях установившегося процесса /10/. Наиболее важным и распространенным является резонанс биений (РБ), возникающий когда частота гармонической модуляции (по амплитуде) возбуждения ω совпадает с частотой расщепления состояний ω_{12} . При этом интенсивность спонтанного излучения будет модулирована с частотой ω_{12} , в то время как вне резонанса модуляция исчезает, если $\omega_{12} \gg \Gamma$. Впервые явление РБ в излучении было зарегистрировано Е.Б.Александровым /252/, а позднее наблюдалось также в работе А.Корни и Г.Сириеса /253/ в парах кадмия $Cd(5^3P_1)$ для $m_j = \pm 1$. Теория явления разработана в /254 - 256/. Здесь следует заметить, что подобное явление РБ практически имело место уже в эксперименте Белла и Блума /257/ при оптической ориентации основного состояния Rb , когда сигнал наблюдался по изменению поглощения самого ориентирующего луча.

Явление РБ имеет определенные преимущества перед широко используемым магнитным резонансом, так как может быть осуществлено в линейном отклике, не вызывая уширения и сдвига сигнала световым полем. С появлением лазерных источников применение РБ в атомной спектроскопии расширилось. Это связано с простотой осуществления модуляции лазерного луча, в том числе при работе в режиме синхронизации мод /258/.

Перейдем к двухатомным молекулам. Здесь метод РБ в ЛИФ эпизодически использовался для изучения магнетизма возбужденных состояний. По-видимому, одной из первых была работа Лемана и др. на молекуле йода $J_2(B^3\Pi_{0u^+})$, см. /205/. В том же году той же группой с помощью РБ были измерены факторы Ланде ряда ЭКВ-уров-

ней для $^{80}\text{Se}_2(B1_u)$ при возбуждении $\lambda = 472,7$ нм Ar^+ - ОКГ, см. /208/. Позднее они же /235/ расширили количество изученных КВ-уровней того же объекта. Проведенные исследования относятся к возбужденным состояниям и получены в линейном отклике. До выполнения экспериментов в рамках настоящего исследования, первые результаты которых опубликованы в /119,222/, эффект РБ основного электронного состояния молекул зарегистрирован не был. Изложению полученных при решении этой задачи результатов посвящена вторая часть данного раздела.

4.2. Квантовые биения в кинетике переходного процесса при импульсной оптической накачке

Пусть осуществляется рассматриваемый в предыдущих разделах цикл оптической накачки по схеме рис. 1.2 (см. также рис. 1.13), причем используется импульсное излучение накачки длительностью T , после которого в ЛИФ наблюдается переходный процесс термализации нижнего уровня по методике, описанной в разд. 2. Если теперь на систему накладывается внешнее магнитное поле (например, ортогональное вектору \vec{E} при ЛП возбуждении, рис. 4.1), то в определенных условиях можно ожидать, что на фоне возрастания ЛИФ при восстановлении заселенности исходного уровня (α'' , ν_a'' , J_a'') должна проявиться гармоническая составляющая (т.е. КВ) с частотой, соответствующей расщеплению его когерентных магнитных подуровней $\Delta M_a''$. Это можно наглядно связать с прецессией созданного светом анизотропного распределения угловых моментов основного состояния J_a , см. рис. 1.7, 1.8, вокруг поля \vec{B} , ортогонального вектору \vec{E} и направлению возбуждения. При такой прецессии распределение "переходит в себя" с частотой $2\omega_a$, одновременно "заполня-

ясь" до изотропного ввиду релаксации со скоростью γ^e . Здесь важно, что КБ реализуются в области линейного отклика, когда излучение накачки заменяется пробным (область 3 на рис. 2.1б, разд. 2). Такие линейные КБ свободны от искажений из-за сильного светового поля и в этом смысле подобны "свободным" биениям в возбужденном состоянии (понятно, что здесь возбуждение не может быть прекращено полностью, т.к. необходим пробный луч). Предлагаемая методика дает возможность одновременно определить величину расщепления $\Delta M_a''$ -уровней (т.е. по сути фактор Ланде) и скорость релаксации для ЭКВ-уровня основного электронного состояния.

Проведенное качественное рассуждение ниже конкретизируется рассмотрением в аппарате ПМ для двух предельных случаев: коротких $T \ll \gamma^{-1}$ и длительных $T \gg \gamma^{-1}$ импульсов накачки. Затем приводятся результаты проведенных экспериментов. Изложение основано на материале публикаций /108,250,251,259/.

4.2.1. Теоретическое описание

Пусть в момент времени $t' = t'_0$, рис. 4.1а, происходит внезапное ослабление излучения накачки, и мы следим за интенсивностью ЛИФ I_i в цикле $a \rightarrow b \rightarrow c$ (рис. 1.13) заданного направления и поляризации, рис. 4.1б. I_i выражается через ПМ возбужденного состояния f_Q^K согласно (3.18) для определенной поляризации наблюдения \vec{e}'_i . Будем считать, что скорость распада Γ_K для ПМ f_Q^K много больше $\gamma_x \equiv \gamma^e$. В этом случае, уже проанализированном в п. 2.2.2, можно считать, что изменения $f_Q^K(t')$ и соответственно $I_i(t')$ в области $t' > t'_0$ управляются более медленной зависимостью ПМ нижнего состояния $\varphi_Q^x(t' - t'_0) \equiv \varphi_Q^x(t)$, где $t \equiv t' - t'_0$, т.е. мы мо-

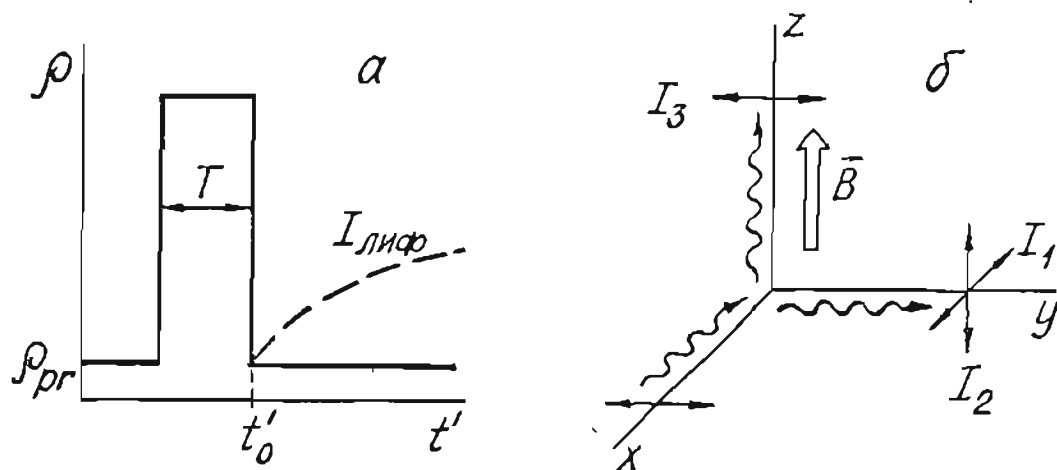


Рис. 4.1. Импульсная накачка (а) и геометрия эксперимента (б) при наблюдении КБ в кинетике переходного процесса; геометрия соответствует рис. 3.1.

нем для f_Q^K воспользоваться стационарным решением (3.166).
С учетом (3.17) получаем

$$\begin{aligned}
 f_Q^K(t) &= \frac{\Gamma_P}{\Gamma_K - iQ\omega_B} \sum_{x\alpha} K_{F^{x\alpha}} \left\{ \Phi^{(x)} \otimes \varphi^{(\alpha)} \right\}_Q^K = \\
 &= \frac{\Gamma_P}{\Gamma_K - iQ\omega_B} \sum_{\alpha, q} (-1)^\Delta \frac{\Pi_{\alpha\alpha}}{\Pi_K} \sum_x C_{1\Delta}^{x0} C_{x0}^{x0} C_{xQ-q}^{KQ} x^{(4.1)} \\
 &\times \Phi_{Q-q}^x(\vec{e}) \varphi_q^\alpha(t) \equiv \frac{\Gamma_P}{\Gamma_K - iQ\omega_B} \sum_{\alpha, q} K_{D_q^\alpha} \varphi_q^\alpha(t) ,
 \end{aligned}$$

где $\Delta = J'_B - J''_a$, вектор \vec{e} характеризует поляризацию возбуждения; последнее выражение введено с целью сокращенного обозначения. Все коэффициенты в правой части объяснены выше (п. 1.3.4 и 3.2.2) и затабулированы /4, II5, II7/, см. также табл. 1.4.

В переходной области $t > 0$, $t \sim \gamma^{-1}$ (область 3 рис. 2.16)

созданные действием светового поля ПМ ${}_s\varphi_q^{\mathcal{K}}$ релаксируют из-за соударений со скоростью $\gamma_{\mathcal{K}}^{\mathcal{K}}$ и в магнитном поле с частотой ω_q , поэтому (нормировка $\varphi_0^0 = 1$)

$$\varphi_q^{\mathcal{K}}(t) = \sigma_{\mathcal{K}0} - (\sigma_{\mathcal{K}0} - {}_s\varphi_q^{\mathcal{K}}) \exp[-(\gamma_{\mathcal{K}}^{\mathcal{K}} - iq\omega)t]. \quad (4.2)$$

Используя (3.18), (4.1), (4.2), выразим $I_i(t)$ через ${}_s\varphi_q^{\mathcal{K}}$.

Для того, чтобы выражения не были слишком громоздкими, примем $\Gamma_K \equiv \Gamma$ и $\gamma_{\mathcal{K}}^{\mathcal{K}} \equiv \gamma^{\mathcal{K}}$ для всех K , \mathcal{K} (правомерность такого допущения неоднократно обсуждалась в п. 1.2), а также $\omega_q \ll \Gamma$, т.е. пренебрежем магнитным расщеплением верхнего состояния. В

этих условиях получим выражения для I_1 , I_2 , I_3 , где

Γ_{p2} соответствует β_{p2} (см. рис. 4.1)

$$I_1 = \frac{\Gamma_{p2}}{105\Gamma} \left[7 - e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} (7 - 7{}_s\varphi_0^0 + 10{}_s\varphi_0^2 - 3{}_s\varphi_0^4) - 3\sqrt{70} e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} \operatorname{Re}({}_s\varphi_4^4 e^{4i\omega_q t}) \right], \quad (4.3)$$

$$I_2 = \frac{\Gamma_{p2}}{105\Gamma} \left\{ 7 - e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} (7 - 7{}_s\varphi_0^0 - 5{}_s\varphi_0^2 + 12{}_s\varphi_0^4) - \sqrt{2} e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} [5\sqrt{3} \operatorname{Re}({}_s\varphi_2^2 e^{2i\omega_q t}) + 6\sqrt{5} \operatorname{Re}({}_s\varphi_2^4 e^{2i\omega_q t})] \right\}, \quad (4.4)$$

$$I_3 = \frac{\Gamma_{p2}}{105\Gamma} \left\{ 21 - e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} (21 - 21{}_s\varphi_0^0 + 30{}_s\varphi_0^2 - 9{}_s\varphi_0^4) - 6\sqrt{2} e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} \times [5\sqrt{3} \operatorname{Re}({}_s\varphi_2^2 e^{2i\omega_q t}) - \sqrt{5} \operatorname{Re}({}_s\varphi_2^4 e^{2i\omega_q t})] + 3\sqrt{70} e^{-\gamma^{\mathcal{K}}t} \operatorname{Re}({}_s\varphi_4^4 e^{4i\omega_q t}) \right\}. \quad (4.5)$$

Формулы (4.3) - (4.5) есть точные выражения, позволяющие при обычной для ЛП возбуждения и наблюдения геометрии в случае переходов Q -типа, где эффект биений наиболее выражен, проследить за одновременным проявлением в ЛИФ осцилляций в магнитном поле \vec{B} и затухания созданных сильным световым полем ПМ основного состояния ${}_s\varphi_q^{\mathcal{K}}$. Выражения выполняются для любой формы и длины возбуждающего светового импульса; необходимое условие - обрыв или ослабление до линейной по поглощению величины светового поля в момент времени $t = 0$. I_1 , I_2 , I_3 определяют

обычно наблюдаемые в этих условиях сигналы, в том числе сигнал, пропорциональный полной интенсивности $I_{\Sigma} = I_1 + I_2 + I_3$, в которой также проявляются КБ в отличие от случая свободных биений в возбужденном состоянии. Из (4.3) видно, что в I_1 проявляются только биения с частотой $4\omega_0$, связанные с гексадекапольным моментом ${}_S Y_4^4$. Это в принципе позволяет выделить в чистом виде, причем в области линейного поглощения, КБ, связанные с ПМ четвертого ранга. В свою очередь в I_2 проявляются только биения с частотой $2\omega_0$, однако они связаны с релаксацией как ${}_S Y_2^2$, так и ${}_S Y_2^4$, см. (4.4). В I_3 проявляются КБ как на частоте $2\omega_0$, так и $4\omega_0$, см. (4.5). Отметим, что в полной интенсивности I_{Σ} моменты ранга $\mathcal{H} = 4$ исчезают. Выражения (4.3) - (4.5) легко позволяют учесть возможность различных скоростей релаксации $\gamma_{\mathcal{H}}$ ПМ ранга \mathcal{H} , для чего следует внести в множитель $e^{-\gamma_{\mathcal{H}} t}$ индекс \mathcal{H} , соответствующий рангу следующего за ним ПМ.

Из-за комплексности (в общем случае) ПМ ${}_S Y_2^2$ и ${}_S Y_2^4$ их осцилляции в (4.4), (4.5) происходят с одной частотой $2\omega_0$, но с разными фазами, так как для $\mathcal{H} = 2, 4$

$$\operatorname{Re}({}_S Y_2^{\mathcal{H}} e^{2i\omega_0 t}) = [(\operatorname{Re} {}_S Y_2^{\mathcal{H}})^2 + (\operatorname{Im} {}_S Y_2^{\mathcal{H}})^2] \cos(2\omega_0 t + \psi_{\mathcal{H}}), \quad (4.6)$$

где фаза

$$\operatorname{tg} \psi_{\mathcal{H}} = \operatorname{Im} {}_S Y_2^{\mathcal{H}} / \operatorname{Re} {}_S Y_2^{\mathcal{H}}. \quad (4.7)$$

А теперь перейдем к задаче нахождения входящих в (4.3) - (4.5) ПМ ${}_S Y_2^{\mathcal{H}}$ для двух предельных случаев: когда время действия накачки $T \ll \gamma^{-1}$ (возбуждение δ - импульсом) и когда накачка, длившаяся долго, т.е. $T \gg \gamma^{-1}$, внезапно выключается.

Начнем с первого случая. Для предельно короткого импульса, действующего в момент времени t'_0 , будем считать, что скорость накачки $\Gamma_p = G\delta(t' - t'_0)$. Будем решать дифференциальное

уравнение (3.16а) без учета обратных спонтанных и вынужденных переходов разложением по степеням параметра $G < 1$. Интересующие нас ${}_s \varphi_q^{(1)\alpha}$, входящие в (4.3) - (4.5), являются решением (3.16а) в точке $t' = t'_0$. В первом приближении ПМ ${}_s \varphi_q^{(1)\alpha}$ находятся из

$$\frac{d {}_s \varphi_q^{(1)\alpha}}{dt} = -G \delta(t' - t'_0) {}_q \mathcal{D}_0^\alpha \varphi_s^{(0)\alpha} \delta_{\alpha 0} - \varphi_s^{(1)\alpha} + i q \omega_a {}_s \varphi_q^{(1)\alpha}, \quad (4.8)$$

с начальными условиями ${}_s \varphi_q^{(1)\alpha}(t \rightarrow \infty) = \varphi_q^{(0)\alpha} \delta_{\alpha 0}$, где $\varphi_q^{(0)\alpha}$ имеет смысл заселенности нижнего уровня, не измененной действием светового поля, ${}_q \mathcal{D}_0^\alpha$ определено в (4.1). Аналогичным образом решались уравнения для следующих приближений. С точностью до слагаемых $\sim G^3$, решение имеет вид ($\varphi_q^{(0)\alpha}$ нормирован на единицу)

$$\begin{aligned} {}_s \varphi_0^0 &= 1 - G/3 + G^2/5 - G^3/7, \\ {}_s \varphi_0^2 &= G/15 - 2G^2/35 + G^3/21, \\ {}_s \varphi_2^2 &= \sqrt{6} G/30 - \sqrt{6} G^2/35 + \sqrt{6} G^3/42 \\ {}_s \varphi_0^4 &= G^2/105 - G^3/77, \quad {}_s \varphi_2^4 = \sqrt{10} G^2/315 - \sqrt{10} G^3/231, \\ {}_s \varphi_4^4 &= \sqrt{70} G^2/360 - \sqrt{70} G^3/462. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Результаты расчета приведены на рис. 4.2. Кривые рассчитаны подстановкой (4.9) в (4.3) - (4.5) и демонстрируют проявление биений с частотой $2\omega_a$ в I_2 , I_3 и биений только с частотой $4\omega_a$ в I_1 . Видно, что хотя биения с частотой $4\omega_a$ весьма слабы, они все же проявляются при использованном в расчетах значении $G = 0,5$ в сигнале I_1 , в то время как практически незаметны на фоне КБ с частотой $2\omega_a$ в сигнале I_2 .

Перейдем к другому частному случаю, когда достаточно сильная для выстраивания основного состояния накачка, действующая

в течение времени T , значительно превышающего длительность переходного процесса, внезапно (по сравнению с характерным временем релаксации γ^{-1}) выключена в момент времени t_0' (рис. 4.1). В этом случае входящие в (4.2) ПМ в присутствии сильного светового поля ${}_s\varphi_q^{\omega}$ создаются в стационарных условиях. Они могут быть рассчитаны численным решением системы уравнений (3.16) в предположении $d{}_s\varphi_q^{\omega}/dt = 0$. Результаты численного решения на ЭВМ, проведенного для геометрии рис. 4.1б при $\Gamma_p/\gamma^2 = 10/3$ с учетом φ_q^{ω} до $\omega = 8$ приведены на рис. 4.3. Изображены зависимости от отношения ω_a/γ^2 действительных величин ${}_s\varphi_0^{\omega}$ (см. рис. 4.3а), а также модулей $Mod {}_s\varphi_q^{\omega}$ (рис. 4.3б) и фаз ${}_s\psi_q^{\omega}$ (рис. 4.3в) для комплексных ПМ ${}_s\varphi_q^{\omega}$ с $q \neq 0$. Приведенная на рис. 4.3 информация позволяет восстановить кинетику интенсивностей в переходном процессе, используя (4.3) – (4.5).

Из рис. 4.3 видно, что поперечные компоненты ${}_s\varphi_q^{\omega}$ с $q \neq 0$ спадают до нуля с увеличением ω_a/γ^2 . А так как именно они определяют амплитуду гармонических биений, см. выражения (4.3)–(4.5), то возможность наблюдать КБ имеется только при $\omega_a \sim \gamma^2$. Действительно, при $\omega_a \ll \gamma^2$ переходный процесс закончится за время, меньшее периода биений, а при $\omega_a \gg \gamma^2$ стремится к нулю их амплитуда. Так, до $\sim \Gamma_p/\gamma^2$ амплитуда составляющей с частотой $2\omega_a$ в интенсивности содержит фактор $\Gamma_p / (\gamma^2 + 4\omega_a^2)^{1/2}$, см. /251/, отсюда реально можно зарегистрировать примерно один период колебаний, что резко ухудшает возможность использования длительного импульса накачки для определения частоты биений. Заметим, что ${}_s\varphi_2^2$, ${}_s\varphi_2^4$ и ${}_s\varphi_4^4$ имеют разные фазы колебаний (см. кривые для фаз ${}_s\psi_q^{\omega}$ на рис. 4.3в), причем соотношения фаз зависят от ω_a/γ^2 .

Таким образом, как и следовало ожидать, наиболее благоприятно

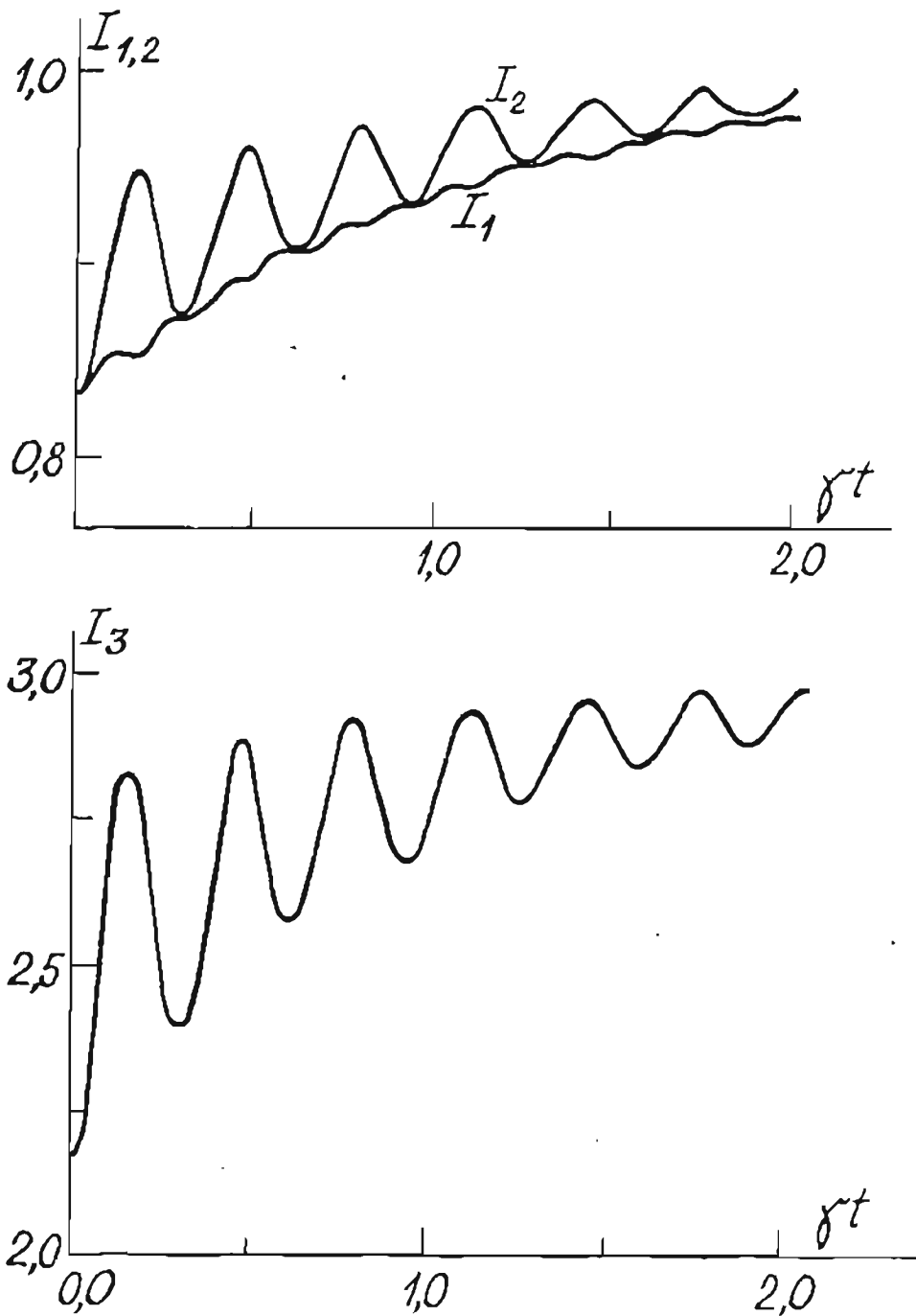


Рис. 4.2. Сигналы биений в кинетике переходного процесса при накачке коротким импульсом для различных направлений и поляризации наблюдения ЛИФ (геометрия указана на рис. 4.1б), рассчитанные для $G = 0,5$, $\omega_0/\gamma = 10$ по (4.3) – (4.5), (4.9).

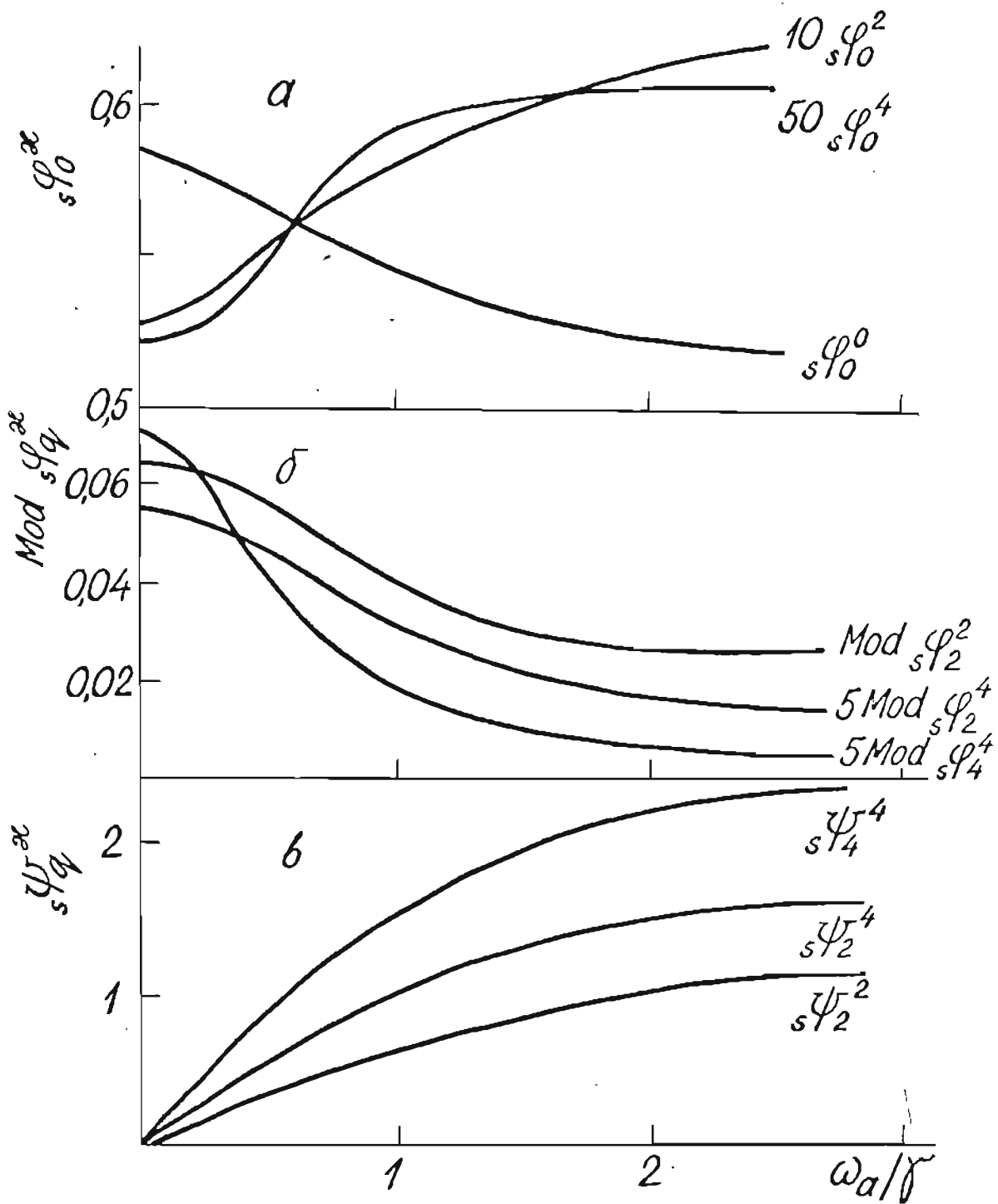


Рис. 4.3. Зависимость создаваемых накачивающим излучением ПМ основного состояния $s\varphi_q^z$ от $\omega a / \gamma$: а - продольные компоненты $s\varphi_0^z$, б - модули поперечных компонент $Mod s\varphi_{q \neq 0}^z$, в - фазы поперечных компонент $\psi_{q \neq 0}^z$.

ятым для проявления КБ основного состояния в кинетике является накачка коротким импульсом, когда когерентность интерферирующих подуровней по ансамблю обеспечивается фиксированным моментом возбуждения. Однако использование внезапного обрыва накачки (т.е. "длинного" импульса) при не полностью снятом вырождении (когда $\omega_a \sim \gamma^2$) также не исключает возможности зарегистрировать эффект биений (порядка одного периода, см. подробнее в /251/).

4.2.2. Экспериментальная регистрация

Первый эксперимент по регистрации КБ основного состояния молекул в кинетике был проведен нами на Na_2 ($X^1\Sigma_g^+$, $\nu_a'' = 3$, $J_a'' = 43$) и описан в /251/. Возбуждение производилось Ar^+ - ОКГ типа "Спектра-Физикс 171", $\lambda = 488,0$ нм в одночастотном режиме генерации, кинетика ЛИФ регистрировалась на линии Q_{13} по методу, описанному в п. 2.3.1, при тех же условиях возбуждения, т.е. "длинным" импульсом $T = 30$ мкс (с помощью модулятора МЛ-3, требующего управляющего напряжения до 600 В, имевшийся нестандартный высоковольтный генератор, рис. 2.5, не позволял получить режим коротких импульсов). Поэтому в связи со сказанным выше условия когерентности были неблагоприятны, и полученный результат позволил после специальной обработки лишь качественно выявить наличие слабой модуляции на уровне шумов. Убедительно наблюдать биения и определить их частоту удалось с использованием коротких импульсов; эксперименты описаны в /108,250/. Перейти к коротким импульсам, близким к $T \ll \gamma^{-1}$, стало возможным при использовании электрооптического модулятора МЛ-102 со значительно меньшим просветляющим напряжением (управление генератором импульсов Г5-15 с амплитудой до 100 В

дало глубину модуляции около 0,85). В качестве объекта были выбраны димеры калия K_2 , где использовалось, как и во многих предыдущих экспериментах, выстраивание уровня ($X^1\Sigma_g^+$, 1,73) с помощью $He-Ne$ -ОКГ на 632,8 нм (тип ЛГ-38, мощность около 60 мВт, условия эксперимента типичны для оптической накачки в предыдущих разделах). Для сохранения достаточной эффективности накачки использовались импульсы возбуждения длиной $T \sim (1 - 2)$ мкс. Регистрация кинетики описана в п. 2.3.1. При обработке учитывался фон, коррекция на форму импульса возбуждения, а также "переполнение" каналов, см. п. 2.3.2.

Типичный пример зарегистрированных сигналов приведен на рис. 4.4. На рис. 4.4а представлена часть импульса возбуждения, на рис. 4.4б - кинетика интенсивности ЛИФ I_3 (геометрия рис. 4.1б) в отсутствие внешнего магнитного поля ($B = 0$). Сплошная линия соответствует моноэкспоненциальной аппроксимации (см. п. 2.3.2) для $\gamma^* = 0,25 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Сигнал рис. 4.4в получен при наложении поля $\vec{B} \parallel Oz$, $B = 0,816$ Тл; создание и измерение магнитного поля описано в начале п. 3.3.1. Выбор I_3 связан с тем, что ожидается максимальная амплитуда КБ с частотой $2\omega_a$ при втрое большей интенсивности, а влияние КБ с $4\omega_b$ пренебрежимо мало; сказанное следует из (4.3) - (4.5) и рис. 4.2. Из рис. 4.4в видно, что на фоне монотонного возрастания интенсивности появляется гармоническая составляющая, которая должна соответствовать КБ с частотой $2\omega_a$. Для более наглядной демонстрации биений на рис. 4.4г приведена разность сигналов рис. 4.4в и 4.4б, следуя (4.5), со сглаживанием методом среднего значения с окном шириной 20 каналов.

Перейдем к процедуре извлечения информации из зарегистрированных сигналов. Предварительно остановимся на выполнении принятых при расчетах приближений. Выражения (4.3) - (4.5) выпол-

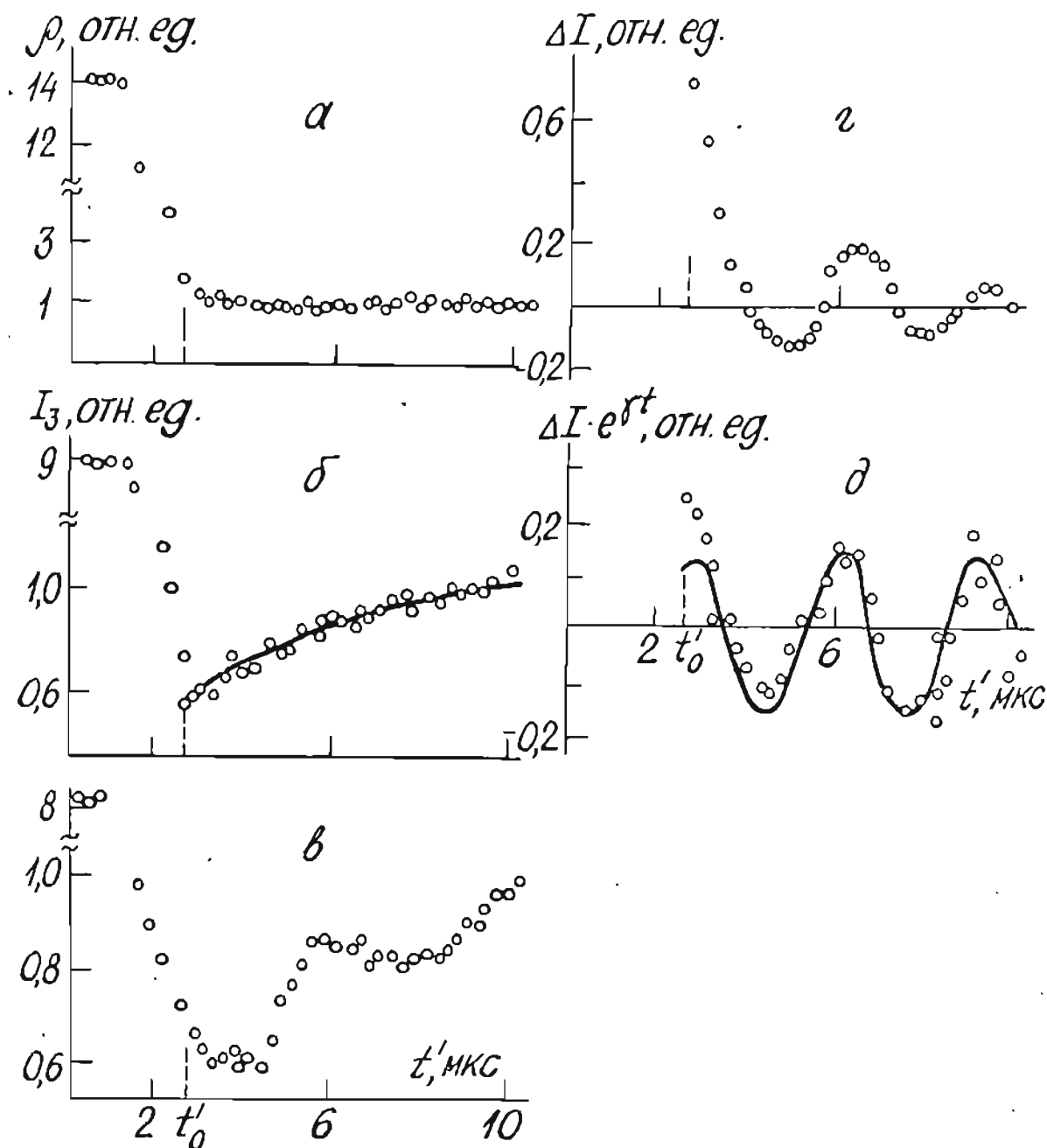


Рис. 4.4. Экспериментально зарегистрированные сигналы КБ на K_2 ($X^1 \Sigma_g^+$, 1,73), температура 44 К, регистрация на линии Q_{16} : а - оптический импульс накачки, б - кинетика ЛИФ без магнитного поля, в - кинетика ЛИФ при $B = 0,816$ Тл, г - разностный сигнал (после сглаживания), д - разностный сигнал с компенсацией затухания амплитуды биений. Представлен каждый пятый канал АИ-256-6. Сигналы б, в нормированы на I в конце временного интервала.

няются хорошо, т.к. $\Gamma_k \approx \Gamma_{sp} = 8,62 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ для $K_2(B'П_u)$, см. п. 3.6.1, отсюда $\Gamma_k \gg \gamma^*$, и действительно можно пренебречь вынужденными переходами. Однако (4.9) выполняются хуже, так как длина импульса накачки $T = 1,8 \text{ мкс}$ не слишком мала по сравнению с $\gamma^{*-1} = 4 \text{ мкс}$, и, кроме того, трудно оценить для данного эксперимента погрешность, даваемую решением (4.8) с точностью до δ^3 . Если бы удалось добиться $T \ll \gamma^{*-1}$, то подстановка (4.9) в (4.5) позволила бы из эксперимента получить как величины ω_Q и γ^* , так и значения параметра накачки δ , а также определить вклад каждого ПМ в сигнал. В нашем случае можно ставить лишь задачу определения частоты биений ω_Q и скорости релаксации γ^* . Пренебрегая КБ с $4\omega_Q$, представим сигнал ЛИФ в виде

$$I(t) = I(\infty) - C_1 e^{-\gamma^* t} + C_2 \cos(2\omega_Q t + \psi) e^{-\gamma^* t}, \quad (4.10)$$

где C_i - константы, ψ - фаза, введенная из-за конечной длины импульса накачки. Получение значения частоты $2\omega_Q$ в условиях зашумленного сигнала и проявления малого количества периодов за характерное время затухания их амплитуды γ^{*-1} является непростой задачей. Здесь мы использовали для этого разностный сигнал между значениями для $B \neq 0$ и $B = 0$ (см. рис. 4.4б и 4.4в), исправленный на затухание умножением на $e^{\gamma^* t}$ с известным нам из рис. 4.4б значением γ^* . Вид такого сигнала приведен на рис. 4.4д; здесь сглаживание не применялось. Такая процедура дает то преимущество, что частоту ω_Q можно определить минимизацией только одного нелинейного параметра, предварительно записав $\cos(2\omega + \psi)$ через сумму тригонометрических функций аргументов, после чего фаза ψ входит в виде линейных сомножителей. Рассчитанная кривая приведена на рис. 4.4д. При обработке оказалось нецелесообразным использовать все полученные зна-

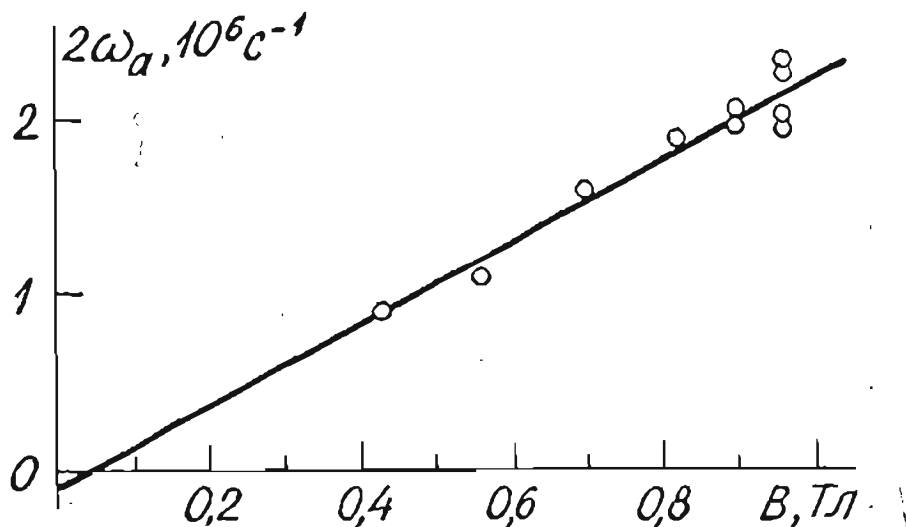


Рис. 4.5. Зависимость частоты квантовых биений $2\omega_a$ от магнитного поля.

чения $I(t)$, так как из-за экспоненциального спада амплитуды биений последние каналы практически не несут информации о гармонической составляющей, а лишь увеличивают погрешность. Выбор оптимального числа каналов проводился путем анализа поведения суммы квадратов отклонений по критерию наиболее резкого минимума в ее зависимости от ω_a .

Полученные таким образом значения $2\omega_a$ приведены на рис. 4.5 для различных значений магнитного поля. Проведенная минимизацией прямая в пределах погрешности проходит через начало координат, чего и следовало ожидать. Наклон прямой дает значение фактора Ланде для ЖВ-уровня K_2 ($X'\Sigma_g^+$, I, 73), равное $g_a = (1,30 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$ при доверительной вероятности 0,95; обсуждение этого значения в конце п. 4.4.2. Значительная погрешность в настоящей работе вызвана недостаточной величиной

отношения ω_a/γ^* , повысить которую путем увеличения напряженности магнитного поля не позволил использованный нами магнит; следует увеличить также отношение сигнала к шуму. Преодоление этих экспериментальных трудностей делает предлагаемый метод достаточно точным для изучения магнетизма основного состояния молекул, так как он сочетает селективность по колебательно-вращательным подуровням с отсутствием нелинейных искажений сигнала. При уменьшении статистического разброса можно надеяться обнаружить также биения с частотой $4\omega_a$, для чего следует использовать сигнал I_1 , см. (4.3), рис. 4.1б и рис. 4.2.

4.3. Описание резонанса биений в системе магнитных подуровней основного электронного состояния молекул

Как уже указывалось в обзорном п. 4.1, представляет интерес распространить на основное состояние двухатомных молекул метод резонанса биений (РБ) при гармонически модулированной по амплитуде оптической накачке. Нами показано в /119,222/, что здесь также можно использовать развиваемый в настоящем исследовании подход, при котором в цикле оптической накачки "опустошением" рис. 1.2, 1.13, световым полем создается когерентность между M_a'' -подуровнями нижнего уровня $(\alpha'', \nu_a'', J_a'')$. Явление РБ между M_a'' снова можно понять из наглядных представлений о прецессии анизотропного распределения \vec{J}_a , см., например, рис. 1.7, 1.8 вокруг поля $\vec{B} \perp \vec{E}$: т.к. распределение переходит в себя с частотой $2\omega_a$ (ω_a - частота прецессии), то при модуляции возбуждения с той же частотой $\omega_{mod} = 2\omega_a$ устанавливается синфазная "подкачка". При этом мы воз-

буждаем преимущественно тогда, когда моменты направлены вдоль \vec{E} , и усредненное из-за вращения распределение \bar{J}_a вновь становится анизотропным, в данном случае выстроенным (нечто похожее на "стробоскопический" эффект). Поскольку в отличие от КБ в переходном процессе, рассмотренных в предыдущем подразделе, эффект РБ здесь наблюдается в присутствии накачивающего светового поля, что вызывает уширение и сдвиг положения резонанса, точность извлечения информации во многом зависит от корректности теоретического описания. Изложению этого вопроса и посвящен настоящий подраздел. Вначале приводится описание в аппарате ПМ в приближении, позволяющем получить аналитические выражения. Большая точность описания достигалась при численных расчетах в изложенном далее классическом, или \mathcal{U} , \mathcal{F} -представлении.

4.3.1. Описание в аппарате поляризационных моментов

Описание РБ в аппарате ПМ требует решения системы (3.16) в условиях, когда накачка гармонически модулирована с частотой $\omega_{mod} \equiv \omega$ и глубиной ε , т.е. скорость поглощения меняется как $\Gamma_p = \Gamma_{p0} (1 - \varepsilon \sin \omega t)$. В общем случае возможно численное ЭВМ-решение системы дифуравнений, получение которого достаточно трудоемко, а результаты труднообозримы. Здесь приводится приближенное решение, изложенное в /119/, см. также /120/.

Будем считать, что частота модуляции $\omega \ll \Gamma_k$, т.е. процесс по отношению к возбужденному состоянию можно считать установившимся, $df_q^k/dt = 0$. Далее ищем решение для f_q^k и φ_q^{2e} в виде ряда подобно тому, как это описано в п. 1.3.4. В нулевом приближении (его называют также первым приближением,

т.к. оно содержит Γ_p/Γ_k ; мы его здесь и в п. I.3.4 называем нулевым в том смысле, что оно не содержит параметра накачки $\chi = \Gamma_p/\gamma$, имея по нему "нулевой" порядок) в нижнем состоянии имеется только заселенность $\varphi_0^{(0)}$, поэтому соответствующее выражение $f_Q^{(0)}$ получается подстановкой $\varphi_0^{(0)}$ в (4.I).

Для нахождения следующего приближения (мы считаем $\varphi_q^\chi = \varphi_q^{(0)\chi} + \varphi_q^{(1)\chi} + \dots$) нужно знать $\varphi_q^{(1)\chi}$, что достигается подстановкой $\varphi_0^{(0)}$ в первое слагаемое (3.I6a). Пренебрегая в (3.I6a) вторым и третьим слагаемым, т.е. вынужденными и обратными спонтанными переходами, и имея в виду, что член с λ_q^χ в эту поправку вклада не вносит, т.е. $\lambda_q^{(1)\chi} = 0$, получаем

$$\frac{d\varphi_q^{(1)\chi}}{dt} = -\Gamma_{p0}(1 - \varepsilon \sin \omega t)^{\chi} A^{\chi 0} \Phi_0^\chi(\bar{\varepsilon}) \varphi_0^{(0)} - \gamma_\chi^\chi \varphi_q^{(1)\chi} + iq\omega_a \varphi_q^{(1)\chi} \quad (4.II)$$

Видно, что от суммы по χ , χ' в правой части (3.I6a) остался только один член. Уравнение (4.II) полностью аналогично выражению (25) в работе М.Дьяконова /II7/, и его решение дается выражением (26) той же работы

$$\varphi_q^{(1)\chi}(t) = -\Gamma_{p0} A^{\chi 0} \Phi_q^\chi \varphi_0^{(0)} \left\{ \frac{\gamma_\chi^\chi - iq\omega_a}{\gamma_\chi^2 + q^2\omega_a^2} - \frac{\varepsilon [(\gamma_\chi^\chi + i\omega_a)^2 + \omega^2] [(\gamma_\chi^\chi - iq\omega_a) \sin \omega t - \omega \cos \omega t]}{[\gamma_\chi^2 + (\omega - q\omega_a)^2][\gamma_\chi^2 + (\omega + q\omega_a)^2]} \right\} \quad (4.I2)$$

и содержит член $\gamma_\chi^2 + (\omega \pm q\omega_a)^2$, дающий резонансное увеличение амплитуды модуляции ПМ на частоте ω при $\omega = \pm q\omega_a$, которое, однако, исчезает при усреднении по промежутку времени $\Delta t \gg \omega^{-1}$. Повторное действие светового поля на $\varphi_q^{(1)\chi}(t)$ дает первую нелинейную добавку к ПМ верхнего состояния $f_Q^{(1)K}(t)$. Прежде чем ее вычислить, уточним, что в эксперименте нами измерялась усредненная по времени интенсивность ЛИФ, определяемая

усредненными по времени $\overline{f_Q^K}$. Для $\overline{f_Q^{(1)K}}$ получаем

$$f_Q^{(1)K} = - \frac{\Gamma_{p0}^2}{\Gamma_K - iQ\omega_b} \sum_{\chi\chi'} K_F^{\chi\chi'} A^{\chi'\chi''} \sum_{\xi\varphi'} C_{\chi\xi}^{KQ} \Phi_{\xi}^{\chi}(\vec{e}) \Phi_{\varphi'}^{\chi'}(\vec{e}') V_{\chi\varphi'} Y_0^{(1)}, \quad (4.13)$$

где обозначено

$$V_{\chi\varphi} = \frac{\gamma_{\chi}^2 + iq\omega_a}{\gamma_{\chi}^2 + q^2\omega_a^2} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{[(\gamma_{\chi}^2 + iq\omega_a)^2 + \omega^2](\gamma_{\chi}^2 - iq\omega_a)}{[\gamma_{\chi}^2 + (\omega - q\omega_a)^2][\gamma_{\chi}^2 + (\omega + q\omega_a)^2]}. \quad (4.14)$$

Можно увидеть, что при этом происходящий в основном состоянии эффект РБ переносится на верхний уровень b и становится тем самым наблюдаемым в ЛИФ $b \rightarrow c$, в том числе при стационарной регистрации. Напомним, что в линейном отклике РБ возбужденного состояния исчезает при усреднении по времени /10/. Таким образом, мы имеем "выпрямление" сигнала, когда остается эффект РБ, пропорциональный $\overline{\varepsilon^2 \sin^2 \omega t} = \frac{1}{2} \varepsilon^2$, см. (4.14).

Усредненная по времени интенсивность ЛИФ в этом приближении находится подстановкой $\overline{f_Q^K} = f_Q^{(0)K} + f_Q^{(1)K}$ в (1.25) либо (3.18) для определенной геометрии наблюдения и типа перехода; выражения для входящих в (4.13) $K_F^{\chi\chi'}$, $A^{\chi'\chi''}$ даны в табл. 1.4, а Φ_{ξ}^{χ} - в /4, II7/.

Рассмотрим вначале случай ЛП возбуждения, геометрия рис. 3.1а. Перед тем, как привести выражения для степени поляризации (именно нормированная величина - степень поляризации либо циркулярности регистрировалась в эксперименте), удобно ввести линейные комбинации $V_{\chi\varphi}$ из (4.14), позволяющие перейти к действительным значениям и ограничиться положительными индексами q

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{xq} &= \frac{1}{2}(V_{xq} + V_{x-q}), \\ E_{xq} &= \frac{\omega_8}{2iq\Gamma_2}(V_{xq} - V_{x-q}). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Для Q -перехода из (4.12) - (4.15), (3.18) можно получить для степени поляризации

$$\begin{aligned} \rho^{(1)Q} &= \frac{1}{1+4(\omega_8/\Gamma_2)^2} \cdot \frac{3}{1+5\Gamma_2/\Gamma_0} \left\{ 1 - \right. \\ &\left. - \frac{3\Gamma_{p0} \left[\left(\frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} - 1 \right) \mathcal{D}_{20} + \left(\frac{8\Gamma_2}{\Gamma_0} + 1 \right) \mathcal{D}_{22} - \left(60 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 12 \right) E_{22} \right]}{21 \left(5 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 1 \right) - \Gamma_{p0} \left[\left(35 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 7 \right) \mathcal{D}_{00} + \left(7 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 5 \right) \mathcal{D}_{20} + \left(21 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 6 \right) \mathcal{D}_{22} \right]} \right\}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

При $\Gamma_2 = \Gamma_0 \equiv \Gamma$, $\omega_8 = 0$, т.е. без учета магнетизма верхнего уровня β , (4.16) значительно упрощается

$$\rho^{(1)Q} \Big|_{\substack{\Gamma_2 = \Gamma_0 \\ \omega_8 = 0}} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{9\Gamma_{p0} \mathcal{D}_{22}}{42 - \Gamma_{p0} (14\mathcal{D}_{00} + 4\mathcal{D}_{20} + 9\mathcal{D}_{22})} \right]. \quad (4.17)$$

Подобные выражения для P , R -переходов имеют вид

$$\begin{aligned} \rho^{(1)P,R} &= \frac{1}{1+4(\omega_8/\Gamma_2)^2} \cdot \frac{3}{1+20\Gamma_2/\Gamma_0} \left\{ 1 + \right. \\ &\left. + \frac{3\Gamma_{p0} \left[9 \left(\frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 3 \right) \mathcal{D}_{20} - \left(33 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 3 \right) \mathcal{D}_{22} + \left(160 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 8 \right) E_{22} \right]}{21 \left(20 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 1 \right) - \Gamma_{p0} \left[\left(140 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 7 \right) \mathcal{D}_{00} + \left(7 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + 8 \right) \mathcal{D}_{20} + \left(21 \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} - 3 \right) \mathcal{D}_{22} \right]} \right\}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\rho^{(1)P,R} \Big|_{\substack{\Gamma_2 = \Gamma_0 \\ \omega_8 = 0}} = \frac{1}{7} \left[1 + \frac{12\Gamma_{p0} (\mathcal{D}_{20} - 3\mathcal{D}_{22})}{147 - \Gamma_{p0} (49\mathcal{D}_{00} + 5\mathcal{D}_{20} + 6\mathcal{D}_{22})} \right]. \quad (4.19)$$

Выражения (4.16) - (4.19) записаны в виде суммы двух слагаемых $\rho = \overset{(1)}{\rho} + \overset{(0)}{\Delta\rho}$. Первое из них $\overset{(0)}{\rho}$ рассчитано в нулевом приближении по Γ_p/δ^2 и в (4.16), (4.18) описывает эффект Ханле возбужденного уровня, а в (4.17) и (4.19) просто равно 1/2 и 1/7. Второе слагаемое содержит включенный в V_{xq} через

$D_{жф}$, $E_{жф}$ см. (4.14), (4.15), резонансный член, описывающий эффект РБ нижнего уровня в первом приближении по Γ_p/γ^2 в виде экстремума при частоте модуляции $\omega = 2\omega_a$, т.е.

$|q| = 2$, когда частично восстанавливается разрушенный поперечным магнитным полем ПМ \mathcal{U}_2^2 . Понятно, что резонансы на частоте $4\omega_a$, как и нелинейный сдвиг частоты РБ в этом приближении не могут проявиться. Сдвиг из-за $\omega_\beta \neq 0$ обсужден нами в /120/.

Приведем выражение для ЦП возбуждения P, R -перехода (геометрия рис. 3.19; принято $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_0 \equiv \Gamma$, $\omega_\beta = 0$, т.к. полная формула очень громоздка)

$$C_{\left. \begin{array}{l} \Gamma_k \equiv \Gamma \\ \omega_\beta = 0 \end{array} \right\}}^{(1)} = \frac{5}{7} \left\{ 1 - \frac{\Gamma_{p0}(214\mathcal{D}_{20} + 1008\mathcal{D}_{11} + 216\mathcal{D}_{20})}{5[1764 - \Gamma_{p0}(1176\mathcal{D}_{00} + 16\mathcal{D}_{20} + 504\mathcal{D}_{11} + 450\mathcal{D}_{22})]} \right\} \quad (4.20)$$

Как уже указывалось в п. 1.3.4, приближение, принятое в (4.16) - (4.20) является довольно грубым, см., например, рис. 1.14 - 1.16, и, строго говоря, выполняется лишь для $\Gamma_p/\gamma^2 \ll 1$. Однако их использование в реальных условиях проводимых экспериментов для определения расщепления ω_a приводило лишь к сравнительно небольшим погрешностям, см. ниже.

4.3.2. Описание в классическом ($\mathcal{U}\mathcal{U}$) -представлении

Получить выражения для ПМ в следующем приближении практически невозможно из-за громоздкости выкладок (частично такая попытка сделана в /120/), поэтому следует прибегнуть к машинному счету кинетических уравнений при гармоническом возбуждении. Это удобнее осуществить в классическом аппарате. Здесь использованы два подхода. Первый из них, изложенный в /260/, ограничен случаем ЛП возбуждения без учета вынужденных переходов

дов и заключается в рассмотрении поведения поглощающих диполей $\vec{p}(\nu, \varphi)$ для переходов Q -типа, когда $\vec{p} \parallel \vec{J}$ /1/, см. также п.1.3.2. Будем иметь в виду геометрию рис. 3.1а. Рассмотрим вероятность dP того, что молекула, образовавшаяся в момент времени t'' с направлением \vec{J} , характеризуемым углами ν и φ , в момент времени t' поглотит падающее поле, просуществует на верхнем уровне β до момента t и в этот момент высветится. До t' угол φ меняется из-за прецессии вокруг магнитного поля \vec{B} со скоростью ω_Q , а после - со скоростью ω_β . Вероятность dP является произведением вероятности P_Q того, что молекула просуществует в нижнем состоянии a от t'' до t' , затем в промежутке от t' до $t'+dt'$ поглотит квант и просуществует в верхнем состоянии до момента t , т.е.

$$dP = P_\beta(t, t') dP_{a\beta s}(t') P_Q(t', t'') \quad (4.21)$$

Определим все три вероятности в геометрии рис. 3.1а. Согласно табл. 1.2 $dP_{a\beta s} \sim \sin^2 \nu \sin^2 \varphi$, поэтому скорость поглощения $\tilde{\Gamma}_p$, учитывающая угловую зависимость, равна

$$\tilde{\Gamma}_p(t') = \Gamma_{p0} (1 - \varepsilon \sin \omega t') \sin^2 \nu \sin^2 [\varphi_0 + \omega_Q (t' - t'')] \quad (4.22)$$

Отсюда вероятность $P_Q(t', t'')$ есть

$$P_Q(t', t'') = \exp \left[-\gamma (t' - t'') - \int_{t'}^{t''} \tilde{\Gamma}_p(\tau) d\tau \right] \quad (4.23)$$

Вероятность поглощения $dP_{a\beta s}$ за время dt' для молекулы, находящейся на уровне a

$$dP_{a\beta s}(t') = \tilde{\Gamma}_p(t') dt' \quad (4.24)$$

Если для верхнего уровня β учесть только переходы в состояния, не совпадающие с исходным уровнем a , то

$$P_{\beta}(t, t') = \exp[-\Gamma(t - t')] . \quad (4.25)$$

К моменту времени t угол φ определяется как

$$\varphi = \omega_{\beta}(t - t') + \omega_{\alpha}(t' - t'') + \varphi_0 , \quad (4.26)$$

Компоненты интенсивности излучения с поляризацией вдоль X или Y , рис. 3.1, с точностью до несущественного для нас множителя согласно приведенным при выводе (3.14) выражениям для $C^{f\ell}$, равны

$$\begin{aligned} dI_x &= dP \sin^2 \nu \cos^2 \varphi , \\ dI_y &= dP \sin^2 \nu \sin^2 \varphi . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Для перехода к ансамблю частиц необходимо проинтегрировать по ν , φ , t' , t'' . Усредняя по времени наблюдения t в течение одного периода модуляции (так как эксперименты проводились в стационарном режиме регистрации), получим

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} I_x \\ I_y \end{aligned} \right\} &= \int_0^{2\pi/\omega} dt \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^t dt'' \int_{t''}^t dt' \int_{-1}^1 P_{\beta}(t, t') \tilde{\Gamma}_{\rho}(t') P_{\alpha}(t', t'') \sin \nu d\nu \times \\ &\quad \times \begin{aligned} &\sin^2 \nu \cos^2 \varphi \\ &\sin^2 \nu \sin^2 \varphi \end{aligned} . \end{aligned} \quad (4.28)$$

Дальнейшее сводится к машинному счету (4.28). Так как экспериментальные измерения интенсивности и степени поляризации необходимо проводить с точностью порядка четырех значащих цифр, расчет должен быть по крайней мере столь же точным. Это делает практически непригодными методы Монте-Карло. Поэтому нами использовались традиционные методы интегрирования, причем предварительно выполнялись аналитические вычисления. Машинный счет был реализован на ЭВМ типа БЭСМ-6 и ЕС-1060. Он потребовал значительных затрат машинного времени. Результаты расчета степени поляризации $P^Q = (I_x - I_y)/(I_x + I_y)$ приведены на рис. 4.6. в

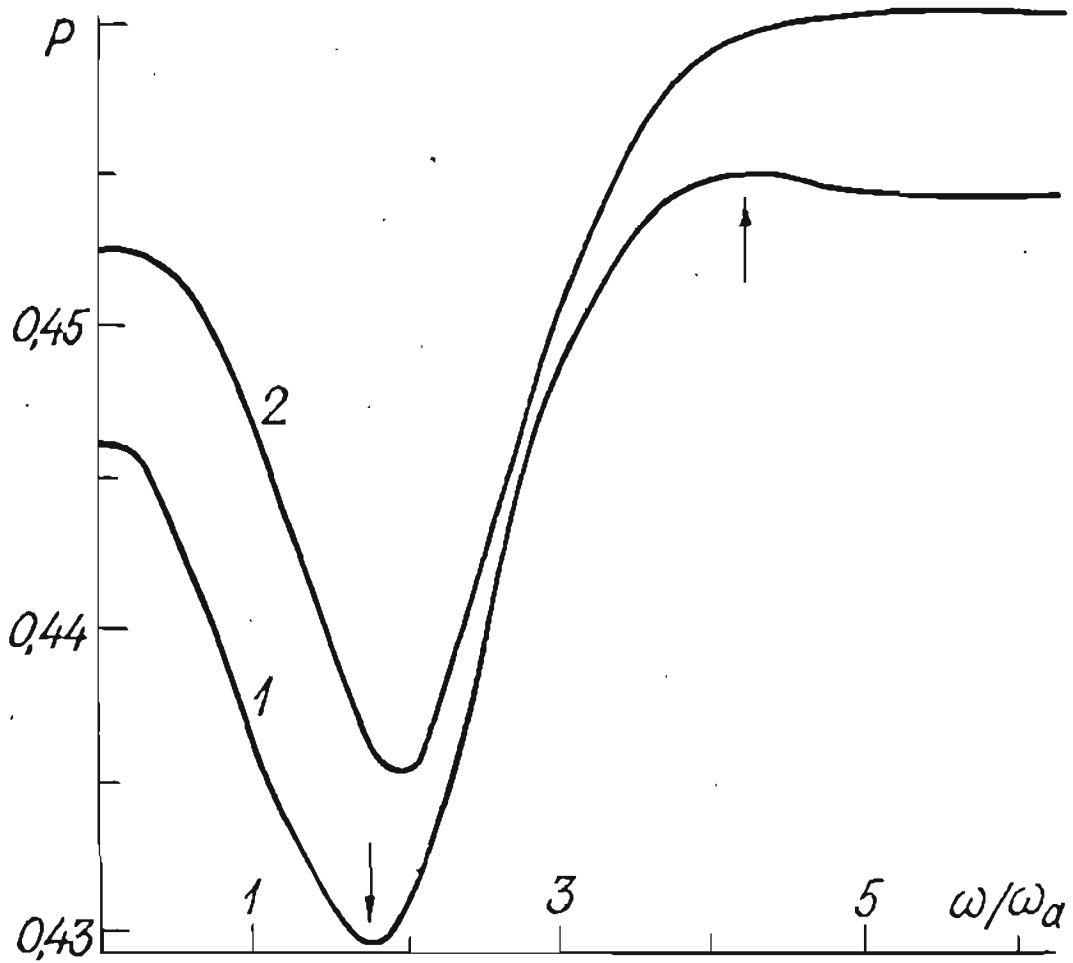


Рис. 4.6. Зависимость степени поляризации от отношения частоты модуляции ω к частоте ларморовой прецессии в нижнем состоянии ω_d .

зависимости от отношения частоты модуляции ω к частоте прецессии ω_D . Параметры выбраны типичными для экспериментов, реализованных нами на $K_2(X'\Sigma_g^+, I, 73)$ /261,262/, а именно: $\Gamma_{p0} = 1,2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\mathcal{J}^e = 0,2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\Gamma_K \equiv \Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\omega_D = 0,675 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\xi = 0,8$. Кривая I рассчитана без учета прецессии в возбужденном состоянии ω_B (полагая $\omega_B = 0$); виден резонанс (минимум) вблизи $\omega/\omega_D = 2$, а также небольшой максимум вблизи $\omega/\omega_D = 4$ (см. стрелки), отражающий, по-видимому, резонанс гексадекапольного момента с $\mathcal{K} = 4$. Учет $\omega_B = 10,9 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$ для $K_2(B^1\Pi_u, 8, 73)$ привел к большому смещению положения РБ на $\omega/\omega_D = 2$ и сглаживанию максимума.

Как уже указывалось, проведенное рассмотрение трудно применить к ЦП переходам; кроме того, форма решения (4.28) в виде многократных интегралов требует больших машинных ресурсов, и затрудняет подгонку к данным эксперимента. С этой точки зрения систему (3.16) для случая гармонически модулированного возбуждения удобнее решать с использованием разложения в двумерный ряд Фурье классической матрицы плотности в \mathcal{U}, \mathcal{Y} -представлении /103,263/ (разложение в одномерный ряд Фурье по \mathcal{Y} оказалось удачным для стационарного возбуждения в магнитном поле, см. п. 3.2.1).

Тогда

$$\sigma_\alpha(\nu, \varphi) = \sum_{k, \ell} \sigma_\alpha^{k, \ell}(\nu) e^{ik\varphi + i\ell\omega t} \quad (4.29)$$

В результате подстановки (4.29) в (3.16) для $\sigma_\alpha^{k, \ell}(\nu)$ получается система алгебраических уравнений такого же типа, как и при численном решении дифференциальных уравнений методом конечных разностей, что позволяет использовать для этого извест-

ные итерационные методы, например, метод Зейделя /264/. При решении количество членов с k , l выбиралось обеспечивающим достаточную точность (для используемых параметров было достаточно включить $|k|$, $|l| \leq 10$). Найденные решения для

$\sigma_{\beta}^{k,l}$ подставлялись в (3.5) для вычисления интенсивности и степени поляризации или циркулярности ЛИФ (в них вклад дает только гармоника с $l = 0$ из-за того, что в эксперименте регистрируется усредненная по времени интенсивность). Интегралы вычислялись методом Н.Коробова /265/.

Результаты расчетов для Q -перехода при ЛП возбуждении приведены на рис. 4.7 - 4.9 с целью более детально, чем на рис. 4.6, проанализировать влияние на форму РБ параметров накачки и релаксации. Кривые рис. 4.7 рассчитаны при значениях параметров $\Gamma_{p0}/\gamma^2 = 100/3$, т.е. при очень эффективной накачке, когда амплитуда РБ может быть весьма значительной. Для рис. 4.7 принято, что магнитным расщеплением возбужденного состояния можно пренебречь ($\omega_{\beta} = 0$), а $\omega_a = (3 - 100) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. При этом сигналы РБ имеют минимум вблизи $\omega/\omega_a = 2$, что соответствует частичному восстановлению выстраивания ансамбля. С уменьшением ω_a из-за уменьшения отношения ω_{min}/γ^2 (ω_{min} - частота в минимуме) наблюдается сдвиг положения резонанса влево. Кроме того, как и на рис. 4.6, заметно появление небольшого максимума вблизи $\omega/\omega_a = 4$ (стрелка рис. 4.7). Отметим, что при $\omega_a = 10^8 \text{ с}^{-1}$ имеем $P_Q = 0,5$ вне сигнала РБ, несмотря на эффективное оптическое выстраивание нижнего состояния, которое должно приводить к уменьшению P , см. разд. I. Это связано с действием при $\omega_a \gg \gamma^2$ эффекта Ханле основного состояния, см. разд. 3, который восстанавливает степень поляризации до ее значения 0,5 при слабом возбуждении $\Gamma_{p0}/\gamma^2 \rightarrow 0$, см. рис. 3.7.

На рис. 4.8 принято $\omega_{\beta} = 10^8 \text{ с}^{-1}$, а частота расщепления

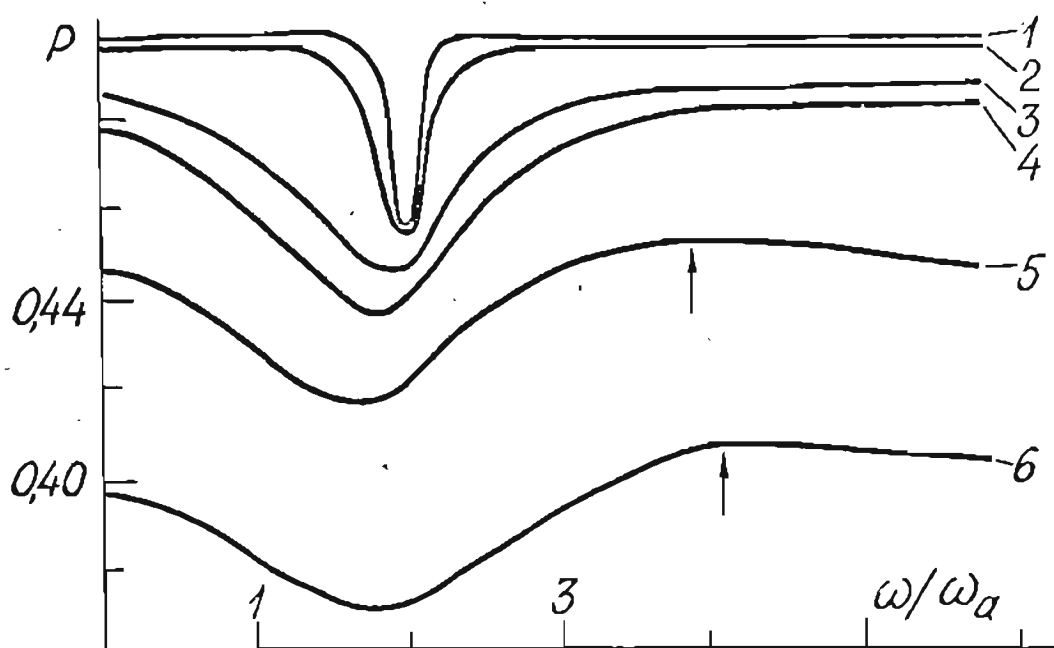


Рис. 4.7. Сигналы РБ, рассчитанные для $\varepsilon = 0,8$, $\omega_g = 0$, $\gamma = 3 \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$, $\Gamma_{p0}/\gamma = 100/3$ при различных ω_a , равных: 1 - 10^8с^{-1} , 2 - $3 \cdot 10^7 \text{с}^{-1}$, 3 - 10^7с^{-1} , 4 - $8 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, 5 - $5 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, 6 - $3 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$.

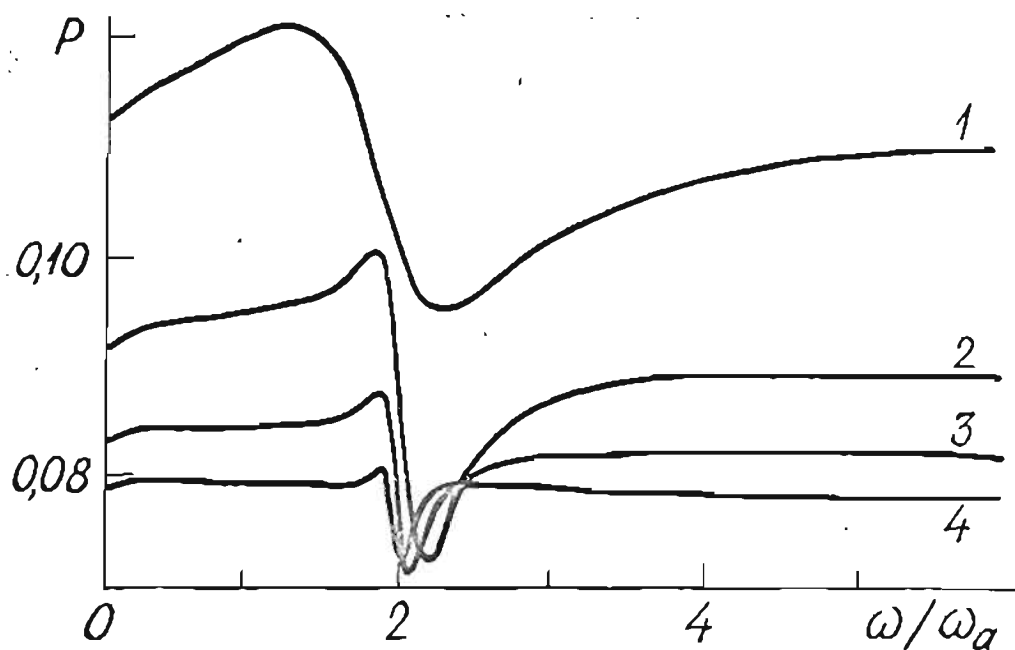


Рис. 4.8. Сигналы РБ, рассчитанные для $\omega_g = 10^8 \text{с}^{-1}$ при различных ω_a , равных: 1 - 10^7с^{-1} , 2 - $3 \cdot 10^7 \text{с}^{-1}$, 3 - 10^6с^{-1} , 4 - 10^9с^{-1} ; остальные параметры совпадают с рис. 4.7.

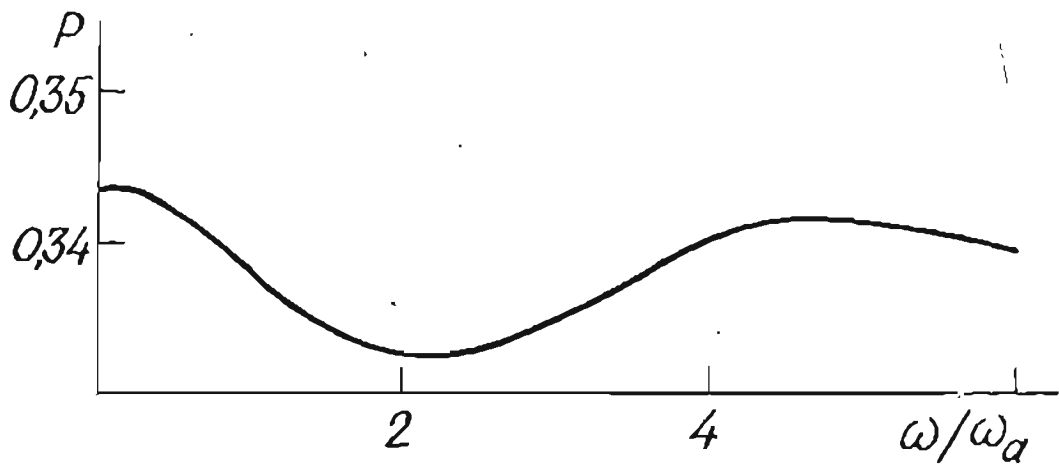


Рис. 4.9. Сигнал РБ, иллюстрирующий проявление максимума вблизи $\omega/\omega_a = 4$ (параметры расчета в тексте).

нижнего состояния ω_a менялась от 10^7с^{-1} до 10^9с^{-1} . С уменьшением ω_a одновременно уменьшается $\omega_{\text{min}}/\gamma$ и увеличивается влияние магнетизма возбужденного состояния β , которое из-за эффекта Ханле состояния α вызывает смещение положения минимума в сторону больших частот. Небольшие по сравнению с рис. 4.7 значения P также связаны с деполяризацией из-за эффекта Ханле состояния β . На рис. 4.8 в отличие от рис. 4.7 не проявляется максимум вблизи $\omega/\omega_a = 4$. Однако при другом наборе параметров, соответствующих эксперименту на K_2 ($\omega_a = 0,675 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\omega_\beta = 10,88 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, что соответствует полю $B = 0,67 \text{Тл}$, $\Gamma_{\rho 0} = 4,5 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$), дополнительный максимум вновь становится заметным, см. рис. 4.9. Интересно, что в условиях рис. 4.9 сдвиги, заметные на рис. 4.7 и 4.8, в известной мере компенсируют друг друга. Отметим, что резонансов при более высоких частотах в расчетах выявить не удалось.

Структура кривых при P , R -переходах в условиях ЛП возбуждения в основном схожа с кривыми для Q -типа перехода, однако не удается подобрать такие параметры, чтобы проявился резонанс при $\omega/\omega_0 = 4$. Кривые, рассчитанные при возбуждении ЦП светом и регистрации ЦП компонент (геометрия рис. 3.19) для случая P , R -типов переходов, обнаруживают два резонанса: вблизи частот $\omega/\omega_0 = 1$ и $\omega/\omega_0 = 2$, что соответствует частичному восстановлению ориентации и выстраивания нижнего уровня. Сигналы РБ также испытывают нелинейные сдвиги.

Из проведенных расчетов следует, что если явление нелинейного РБ использовать для определения магнитного момента уровня, то выгодно работать при больших "добротностях" ω_{min}/γ , когда по положению резонанса можно сразу определить фактор Ланде. Однако, так как основные состояния димеров, как правило, диамагнитны, могут оказаться трудно доступными нужные магнитные поля. Следует также иметь ввиду, что при столь больших значениях магнитного поля нельзя пренебречь магнетизмом верхнего состояния β , из-за которого в результате пересечения уровней (эффект Ханле), см. разд. 3, степень поляризации либо циркулярности снижается, т.е. уменьшается амплитуда сигнала, см. рис. 4.8 и 4.9.

4.4. Наблюдение резонанса биений основного состояния двухатомных молекул и определение фактора Ланде

Перейдем к изложению результатов экспериментального исследования РБ на ЭВ-уровнях основного состояния (α'', ν'', J'') . Такой сигнал был обнаружен нами на димере теллура $Te_2(XO_2^+)$ при ЦП и ЛП возбуждении R , P -переходов, см. /217/. В последующих работах настоящего исследования изучение РБ было продолжено

как на этом же объекте /119,120,266,267/, так и на димерах каллия $K_2(X'\Sigma_g^+)$ при ЛП возбуждении Q -переходов /261-263/. При этом на K_2 зарегистрировано также проявление РБ вблизи $\omega/\omega_2 = 4$, интерпретируемого как интерференция между подуровнями с $|\Delta M''| = 4$.

4.4.1. Молекула $Te_2(XO_g^+)$

Условия эксперимента на димерах теллура $^{130}Te_2(XO_g^+, v'', J'')$ были типичны для создания эффекта оптического выстраивания и ориентации отдельного ЭВ-уровня основного электронного состояния на этом объекте, см. п. 3.3.1, п. 3.3.2, п. 3.4.2. Использовалось R -возбуждение $(XO_g^+, 6, 52) \rightarrow (AO_u^+, II, 53)$ линией 514,5 нм Ar^+ -ОКГ "Спектра-Физикс I7I". Луч лазера с помощью электрооптического модулятора МЛ-3 гармонически модулировался по амплитуде. МЛ-3 управлялся генератором ГЗ-4I; глубина модуляции $\mathcal{E} = 0,7 - 0,8$ на частоте $\nu = (0,15 - 1,0)$ МГц. Степень поляризации либо циркулярности измерялась по методике, изложенной в п. 1.2.2 (первый способ). В эксперименте оказалось удобнее менять частоту модуляции $\nu = \omega/2\pi$ при постоянном магнитном поле (принимались меры для сохранения строго постоянного уровня генератора ГЗ-4I). Для устранения влияния дрейфа температур либо других параметров до и после каждого измерения $P(\omega)$ или $C(\omega)$ измерялись $P(\omega^0)$, $C(\omega^0)$ на заранее выбранной опорной частоте модуляции ω^0 . Порядок измерения точек рандомизировался.

Зарегистрированная при температуре 630 К зависимость $P_{PR}(\omega)$ приведена на рис. 4.10 при создаваемом катушками Гельмгольца магнитном поле $B = 0,0465$ Тл. Сравнительно небольшое число точек связано с длительным накоплением для уменьшения статраз-

броса. На рис. 4.10 хорошо виден сигнал РБ при интерференции состояний с $|\Delta M''| = 2$ вблизи $\omega/\omega_a = 2$. Сплошная кривая проведена по (4.18), полагая $\Gamma_2 = \Gamma_0 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $g_8/\Gamma = 0,35 \cdot 10^{-10}$, $\gamma = 3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ согласно полученным в п. 2.4, п. 3.4.2 и п. 3.6.2 данным; варьировались параметры Γ_0 и ω_a .

Рис. 4.11 демонстрирует изменения степени циркулярности $\Delta C(\omega)$ при $B = 0,0926 \text{ Тл}$, в которых в виде минимума вблизи $\omega = \omega_a$ проявляется сигнал РБ при интерференции между $|\Delta M''| = 1$ в оптически ориентированной системе. Сплошная кривая получена по (4.20) при тех же параметрах, что и на рис. 4.10. Вторым минимумом, заметным на кривой рис. 4.11, соответствует РБ в выстраивании; он был нами замечен на уровне шумов в специальных измерениях вблизи $\omega = 2\omega_a$ и имел очень небольшую амплитуду.

На рис. 4.12 приведены определенные из обработки экспериментов ω_a в зависимости от поля B . Точки хорошо ложатся на прямую, идущую в начало координат, что позволяет определить фактор Ланде ЭВ-уровня $T_{e2} (\chi O_g^+$, 6, 52) как $g_a = (1,68 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$. Погрешность включает также ошибку при измерении магнитного поля (см. п. 3.3.1). Некоторую погрешность может внести недостаточная точность используемого приближения в (4.18), (4.20). С целью уточнения результата позднее была проведена обработка данных путем ЭВМ-расчета с использованием классического описания, п. 4.3.2. В результате минимизации получены небольшие различия $\omega_a/|g|$ от точек рис. 4.12, что привело к уточненной величине $g_a = (1,56 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$.

Определенные из эксперимента значения g_a вполне согласуются с расчетом, который в наиболее простом варианте дает

$$g_a = -4B''/\lambda'' \quad (4.30)$$

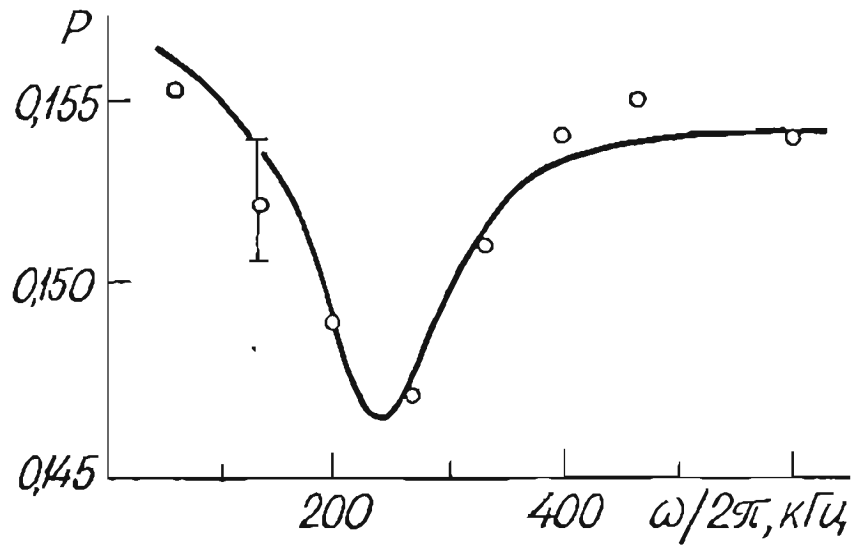


Рис. 4.10. Сигнал РВ Te_2 (XO_9^+ , 6, 52) при ЛП возбуждении (геометрия рис. 3.1а) на линии P_2 серии ЛИФ с Te_2 (AO_4^+ , II, 53).

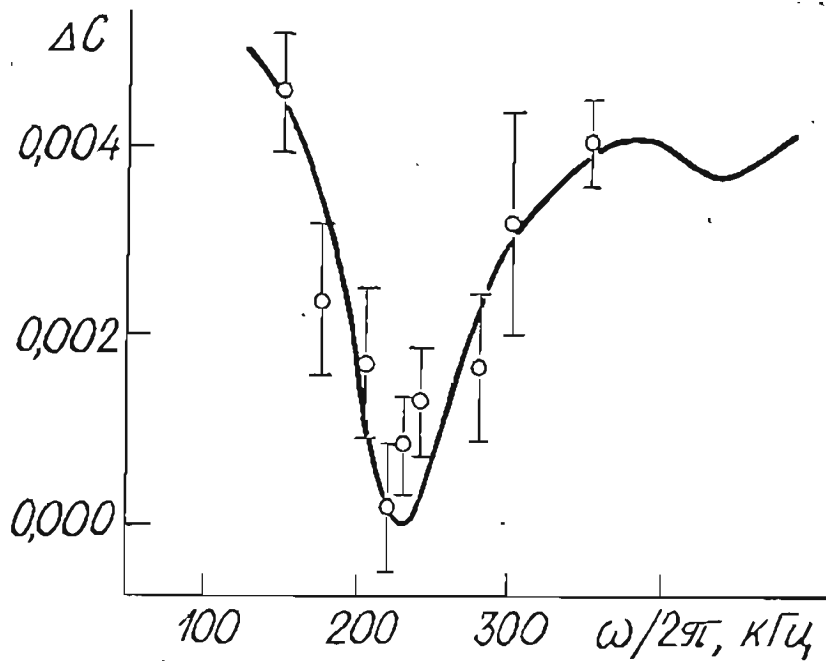


Рис. 4.11. Сигнал РВ, зарегистрированный на Te_2 (XO_9^+ , 6, 52) при ЦП накачке (геометрия рис. 3.19а).

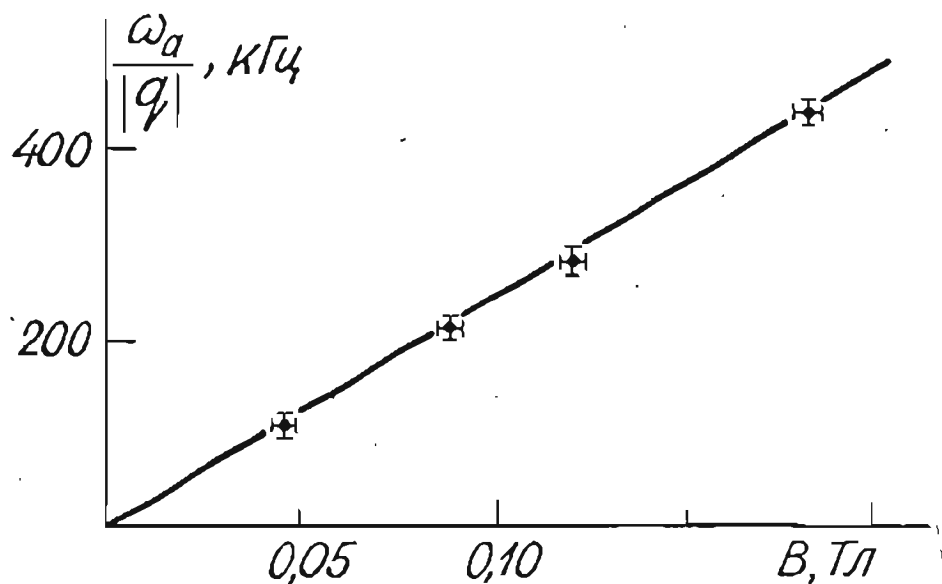


Рис. 4.12. Зависимость от магнитного поля определенных из сигналов РБ значений $\omega_a/|q|$ ($|q| = 2$ для $B = 0,0465$ Гл и $|q| = 1$ для остальных значений B).

откуда $g_a \approx -1,61 \cdot 10^{-4}$, если принять вращательную константу $B'' = 0,03967$, а λ - удвоение $2\lambda'' = 1975 \text{ см}^{-1}$ /166/. РБ дает только абсолютную величину g_a , его знак определен из дисперсионного сигнала Ханле, п. 3.3.2, как отрицательный в согласии с предсказанием теории.

Выражение (4.30) выполняется при условии $2B''J'' \ll \lambda''$ и поэтому должно хорошо работать для $^{130}\text{Te}_2$ ($\chi 0_g^+$, 6, 53) т.к. $2B''J''/\lambda'' \approx 0,004$. Оно получено в /224,234/ в предположении, что смещение 0_u^+ -терма в поле \vec{B} дается

$$\Delta E_B = |\langle 1^+ | H_{ND} + H_z | 0^+ \rangle|^2 / \alpha (E_1 - E_0),$$

$$H_z = \mu_0 (\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B}, \quad (4.31)$$

$$H_{ND} = -2B'' \vec{J} \vec{S}$$

где H_Z - зеемановский гамильтониан, H_{ND} - недиагональная часть вращательного гамильтониана, $H_R = B''(\vec{J} - \vec{S})^2$, α - коэффициент /268/. Выражение для g_a , пригодное для произвольных $B''J''/\lambda''$, имеет вид /235/

$$g_a = -2 \left[\frac{\sin^2 \nu/2}{J''(J''+1)} + \frac{2 \sin \nu/2 \cos \nu/2}{\sqrt{J''(J''+1)}} \right], \quad (4.32)$$

$$\operatorname{tg} \nu = 2B''\sqrt{J''(J''+1)}/(\lambda'' - B'')$$

Можно предположить, что (4.30), (4.32) хорошо выполняются для основного термина χO_g^+ в Te_2 , т.к. кроме 1^+ -терма, вблизи нет других возмущающих состояний, см. Прил. I. Это обстоятельство подтверждается проведенным экспериментом по РБ. По-видимому, определенное значение фактора Ланде можно считать характерным для электронного состояния $Te_2(\chi O_g^+)$ в отличие от гораздо более сложной ситуации для электронновозбужденных AO_u^+ - и BO_u^+ -систем, см. п. 3.6.2. Отметим, что до экспериментов настоящей работы была известна лишь попытка исследовать магнитный момент Te_2 в основном состоянии путем масспектрометрических измерений профиля пучка Te_2 в неоднородном магнитном поле, предпринятая Д.Меши и А.Серси /269/; никаких количественных данных в этой работе получено не было, авторы лишь отмечают наличие очень небольшого магнетизма димеров теллура.

4.4.2. Молекула $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$

Условия экспериментов по регистрации РБ на димерах калия $^{39}K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$, I, 73) были типичны для создания оптического выстраивания на этом уровне и описаны в предыдущих разделах. Условия модуляции и регистрации близки к описанным в п. 4.4.I;

отличием являлось использование модулятора типа МЛ-102 и двухканального варианта регистрации, п. 1.2.2. Геометрия эксперимента соответствовала рис. 3.1а.

Результаты эксперимента приведены на рис. 4.13, 4.14. На рис. 4.13 видны два резонанса. Первый из них (минимум) как по знаку эффекта, так и по положению минимума вблизи $\omega = 2\omega_a$ соответствует интерференции состояний с $|\Delta M''| = 2$. Второй резонанс просматривается в виде небольшого максимума на примерно вдвое большей частоте модуляции. Другой знак эффекта и его частота позволяют интерпретировать максимум вблизи $\omega = 4\omega_a$ как интерференцию между $|\Delta M''| = 4$, или резонанс гексадекапольного момента φ_q^4 (его вклад в интенсивность ЛИФ имеет другой знак, чем φ_q^2 , см. п. 1.3.4). Сплошная кривая рис. 4.13 соответствует (4.16) для $\gamma^2 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, позиция минимума $\omega_{min} = 2,075 \omega_a$ отличается от $2\omega_a$ из-за влияния эффекта Ханле возбужденного состояния. Эксперименты при большем поле $B = 0,715 \text{ Тл}$ дали весьма похожую зависимость с ожидаемым сдвигом частоты. Усредненное по серии подобных экспериментов значение фактора Ланде $g_a = \hbar \omega_a / B \mu_0$ оказалось равным $(0,99 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$. Понятно, что приближение (4.16) не может описать резонанс на $\omega = 4\omega_a$ (сплошная линия на рис. 4.13 обрывается и пунктир просто соединяет экспериментальные точки). РБ на $\omega = 4\omega_a$ предсказывают результаты классического расчета, рис. 4.9.

В дальнейшем эксперименты были продолжены с целью провести более детальное сравнение со свободным от приближений численным расчетом, выполненном в классическом аппарате, п.4.3.2. В связи с приведенными там соображениями это могло бы позволить более адекватно провести минимизацию и тем самым уточнить значение фактора Ланде. Для этого желательно достаточно точно

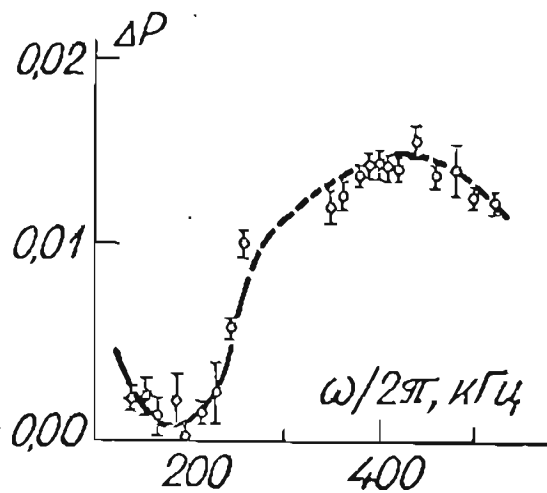


Рис. 4.13. Сигнал РБ $^{39}\text{K}_2$ ($\chi^1\Sigma_g^+$, I, 73) в виде зависимости изменения степени линейной поляризации $\Delta P = P(\omega) - P(\omega^0)$ ЛДФ от частоты модуляции $\omega/2\pi$; $B = 0,675$ Тл, $T = 460$ К. Двойным кружком отмечена опорная точка $P(\omega^0)$.

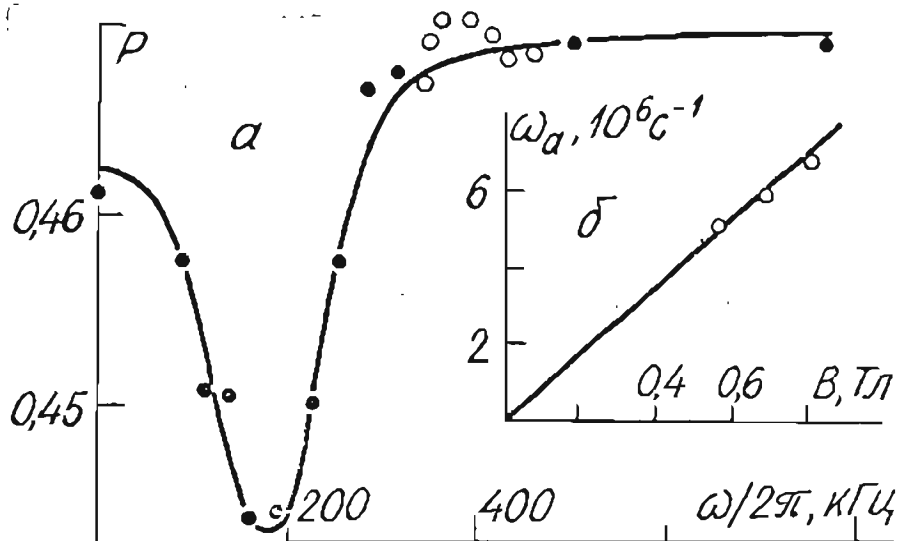


Рис. 4.14. а - сигнал РБ $^{39}\text{K}_2$ ($\chi^1\Sigma_g^+$, I, 73) в степени поляризации $P(\omega)$ при $B = 0,589$ Тл, сплошная кривая соответствует расчету при $\gamma^* = 0,131 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\omega_a = 0,352 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\Gamma = 86,2 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\omega_g = 9,843 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, $\Gamma_{p0} = 0,813 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$; б - зависимость ω_a от магнитного поля B .

измерять не только изменения степени ΔP , как на рис. 4.13, но и абсолютные значения $P(\omega)$, см. рис. 4.14. При этом необходимо возможно более корректно учесть паразитную деполяризацию, возникающую в оптическом тракте, см. п. 1.2.2. С целью определения входящей в (1.1) поправки C снимался сигнал Хан-ле $P(B)$, см. разд. 3, аппроксимация которого расчетной зависимостью позволяла подгонкой получить значение C непосредственно в условиях эксперимента. Значения C составляли около 1,05. Типичный зарегистрированный сигнал $P(\omega)$ приведен на рис. 4.14а. Экспериментальные точки в целом описываются расчетной кривой, полученной по методу, изложенному в разд. 4.3.2; варьировались Γ_{p0} , γ^* , ω_a . Следует, однако, отметить, что дополнительные измерения в специальном эксперименте со значительно меньшим шагом вблизи $\omega \approx 4\omega_a$ (кружки на рис. 3.14а) также выявили наличие небольшого максимума. Такой максимум не предсказывается расчетной кривой при данном наборе параметров. Однако он появляется и в расчетах, но при несколько других параметрах, см. рис. 4.9, и имеет большую ширину. Напомним, что похожая ситуация выявлена в п. 3.3.3 при анализе дополнительной узкой структуры в интерференции вырожденных состояний, когда при одном наборе параметров также не удалось одновременно количественно описать узкий пик и основную кривую, см. рис. 3.17.

Там же приводится возможное объяснение этого факта.

Кривые, подобные рис. 4.14а, сняты при трех различных значениях магнитного поля. Найденные из них значения ω_a , рис. 4.14б, дают значение фактора Ланде $g_a = (1,01 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ для $^{39}K_2$ ($X^1\Sigma_g^+$, 1, 73), которое оказалось очень близким к предварительному результату, приведенному выше в связи с рис. 4.13. Здесь ошибка включает погрешность измерения B . Опреде-

ленное значение g_a несколько меньше приводимого Н.Рамзаем с сотр. /21/ $g = 1,18 \cdot 10^{-5}$, которое получено методом радиочастотного резонанса в молекулярных пучках для всего термически заселенного при $T=645$ К состояния $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$. Для их экспериментов максимум распределения приходится на $J''=63$. Пока трудно сказать, насколько значимо это различие. Следует отметить, что методом РБ g_a определено с большей точностью, чем из квантовых биений в кинетике, п. 4.2, где получено $(1,30 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$, а также чем из эффекта Ханле в пролетных условиях, разд. 3.5, где $g_a = (1,16 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$.

Природа магнетизма основного $\chi^1\Sigma_g^+$ -состояния в водородоподобных щелочных димерах обсуждается в /21/, /232/ в классической модели преобладания магнитного момента, создаваемого "ионным" током при вращении ядер над моментом, создаваемым вращением электронной оболочки из-за "проскальзывания"; см. по этому вопросу также /233/. Более детальный расчет для конкретных КВ-уровней, по-видимому, может быть проведен с учетом смешивания термина $\chi^1\Sigma_g^+$ с парамагнитными терминами.

Заключение по четвертому разделу

Из приведенного обзора следует, согласно литературным данным, что интерференция невырожденных подуровней не была зарегистрирована для основного электронного состояния двухатомных молекул. В то же время распространение интерференционных методов (биения в кинетике, резонанс биений) на ЭКВ-уровни основного состояния важно для прямого измерения магнитных моментов непарамагнитных состояний.

В настоящем исследовании с использованием изложенных в

предыдущих разделах методов создания и регистрации оптического выстраивания и ориентации "опустошением" обнаружены и исследованы основные виды интерференционных сигналов при снятом вырождении: квантовые биения (КБ) в кинетике при импульсной накачке и резонанс биений (РБ) при гармонически модулированной накачке.

КБ проявляются в кинетике возбуждаемой пробным лучом ЛИФ после прекращения импульса накачки. В этом случае на фоне монотонного возрастания интенсивности (изложенный в разд. 2 метод кинетики переходного процесса) при наложении внешнего магнитного поля возникает гармоническая составляющая с частотой расщепления когерентных зеемановских подуровней. Важной особенностью является проявление КБ в области "линейного" отклика, когда накачивающее излучение ослаблено до пробного. Приведено описание сигналов КБ в аппарате поляризационных моментов. Показано, что в случае ЛП возбуждения при определенной геометрии эксперимента проявляются биения только с частотой $2\omega_a$ (соответствующие интерференции между $|\Delta M''| = 2$), либо с частотой $4\omega_a$ (интерференция между $|\Delta M''| = 4$, или осцилляции гексадекапольного момента \mathcal{Y}_q^4). Экспериментально КБ в кинетике обнаружены и исследованы на димерах калия $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$ для $\nu'' = 1$, $J'' = 73$, неоднократно использованного в качестве объекта исследования в предыдущих разделах. При включении магнитного поля $B = (0,4 - 1,0)$ Тл на экспоненциальной подложке зарегистрированы осцилляции с частотой $2\omega_a$. По зависимости частоты КБ от магнитного поля определен фактор Ланде состояния $g_a = (1,30 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$.

Резонанс биений ЭКВ-уровня основного состояния осуществлен при выстраивании либо ориентации гармонически модулированным с частотой ω излучением накачки, когда скорость поглоще-

ния $\Gamma_p = \Gamma_{p0}(1 - \varepsilon \sin \omega t)$. Если частота модуляции ω совпадает с частотой $q\omega_a$ расщепления зеемановских подуровней внешним магнитным полем, то разрушенная полем когерентность частично восстановится, и наблюдается интерференционный сигнал РБ. Эффект носит нелинейный по световому полю характер, т.к. наблюдается в условиях действия накачивающего луча, одновременно создающего когерентность и переносящего ее в возбужденное состояние. При этом происходит "выпрямление" сигнала, что делает возможным стационарную по времени регистрацию. Описание РБ приведено как в терминах ПМ, где разложением в ряд по параметру накачки получены приближенные аналитические выражения, так и с использованием классического описания в \mathcal{U} , \mathcal{Y} -представлении, дающего большую точность численного расчета. Проведено численное моделирование ожидаемых сигналов РБ для различных параметров системы, проанализирован сдвиг положения резонанса. Расчеты предсказывают проявление РБ не только на частотах ω_a и $2\omega_a$, но и на $\omega = 4\omega_a$ (при ЛП возбуждении, Q-переход).

Экспериментально сигнал РБ основного состояния обнаружен на ЭВ-уровне димеров теллура $^{130}\text{Te}_2$ ($\chi^1 O_g^+$, 6, 52) как при ориентации ($\omega = \omega_a$), так и при выстраивании ($\omega = 2\omega_a$); возбуждение P, R-типа. Затем были проведены исследования РБ на другом объекте - димерах калия $^{39}\text{K}_2$ ($\chi^1 \Sigma_g^+$, I, 73) при ЛП возбуждении Q-типа, в которых обнаружен кроме РБ на $\omega = 2\omega_a$ также предсказанный при расчетах РБ на частоте $4\omega_a$ (гексадекапольный резонанс). Из экспериментов определены значения фактора Ланде, равные $(1,56 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ для $^{130}\text{Te}_2$ ($\chi^1 O_g^+$, 6, 52) и $(1,01 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ для $^{39}\text{K}_2$ ($\chi^1 \Sigma_g^+$, I, 73). Значение g_a для K_2 определено методом РБ с меньшей

погрешностью, чем из КБ в кинетике (настоящий раздел) и по эффекту Ханле (разд. 3).

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ КОНСТАНТ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ ПЕРЕХОДА И КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ

Ряд данных излагаемой работы, в частности, релаксационные константы, получены различными методами, описанными в предыдущих разделах. Представляется целесообразным дать сводку полученных величин, сравнить их между собой, а в тех случаях, когда это удалось реализовать, хотя бы с весьма простым оценочным расчетом.

Другой задачей настоящего раздела является детализация полученной в работе информации о радиационных константах исследованных молекул K_2 и Te_2 . Подобно атомным системам /270, 271/, важно от времени жизни уровня перейти к значениям сил осцилляторов и коэффициентов Эйнштейна для отдельных переходов. Для двухатомных молекул такие данные имеются лишь для очень небольшого числа систем, см. монографии и обзор /18,33,272/, так как их получение связано с изучением распределения интенсивностей в молекулярных спектрах, требует надежных значений ФФК и

τ -центроид для определения зависимости силы перехода от межъядерного расстояния $S_p(\tau_{v'v''})$ в приближении т.н. τ -центроиды $\tau_{v'v''}$. Если известны значения τ_{sp} , коэффициентов Эйнштейна $A_{v'v''}^{J'J''}$ с разрешенной КВ-структурой, а также скорость релаксации в основном состоянии γ^* , то можно использовать оптическое выстраивание основного состояния в сочетании с измерением абсолютной интенсивности линии резонансной серии ЛИФ в качестве метода определения абсолютной концентрации молекулярной компоненты в парах. Предлагаемый важный для приложений метод также

изложен в настоящем разделе.

5.1. Сводка и анализ полученных данных о релаксационных константах основного и возбужденного состояния

В табл. 5.1 приведена совокупность релаксационных констант основного электронного состояния, полученных в настоящей работе методами оптической накачки и пересечения уровней. Основная часть данных содержится в обзоре /123/. Указан конкретный метод определения и раздел, в котором он описан. Значения температур, для которых приведены константы скорости, даны в тексте соответствующих разделов. Сводка полученных данных для электронно-возбужденных состояний приведена в табл. 5.2. В этом случае измерения проводились в ситуации, когда характеристики основного состояния не проявляются, т.е. в линейном отклике. Характерная величина сечений достаточно велика и составляет в большинстве случаев $\sim 10^{-14} \text{ см}^2$, однако для соударений $K_2 (B^1\Pi_u)$, $NaK (D^1\Pi)$ с атомами K сечение еще больше и приближается к 10^{-13} см^2 .

Следует отметить, что в табл. 5.1, 5.2 значения, полученные различными методами, совпадают в пределах погрешности измерений. Так, сечения соударений $Te_2 (A^1O_u^+)$, II, 53 с атомами примесного газа Xe измерены тремя различными методами. Это же относится к соударениям $K_2 (X^1\Sigma_g^+)$, I, 73 с K , табл. 5.1; наименьшую погрешность, как и следовало ожидать, дает метод кинетики переходного процесса.

В пределах точности измерений не выявлены различия между сечениями для различных КВ-уровней, принадлежащих одному электронному терму молекулы.

В табл. 5.2 не оговаривается соответствие сечениям релак-

Таблица 5.1

Суммарные эффективные сечения и константы скорости релаксационных процессов для
основного электронного состояния

Молекула	КВ-уровень $v'' \quad J''$	Партнер соуд.	Эф. сечение $\sigma_{tot}, 10^{-14} \text{ см}^2$	Константа скорости k_2 , $10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Метод измерения	Раздел работы
1	2	3	4	5	6	7
K_2 ($X^1\Sigma_g^+$)	I 73	He	$0,52 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,08$	Кинетика	2.3.2
	"	Ne	$1,06 \pm 0,18$	$0,79 \pm 0,15$	"	"
	"	Ar	$1,54 \pm 0,12$	$0,90 \pm 0,08$	"	"
	"	Kr	$1,59 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,04$	"	"
	"	Xe	$1,55 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,08$	"	"
	"	K	$3,3 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,4$	"	"
	"	K	2 ± 1	$1,4 \pm 0,7$	Степень поляризации и абс. инт.	1.4.2
	"	K	$2,5 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,6$	Эф. Ханле	3.4.1

Таблица 5.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Na_2 ($\chi^1\Sigma_g^+$)	3 43	Na	$1,1 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,4$	Степень поляр. и абс. интенс.	1.4.2
	14 49	Na	$1,8 \pm 0,8$	$1,7 \pm 0,8$	"	"
	2 99	Na	$1,2 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,5$	"	"
	2 99	Na	$2,0 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,8$	"	"
NaK ($\chi^1\Sigma^+$)	5 67	Ar	$1,0 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,2$	Кинетика	2.3.3
Te_2 (χO_g^+)	6 52	Te_2	4 ± 1	$1,4 \pm 0,3$	Эф. Ханле	3.4.2
	"	Xe	$2,8 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	"	"

Таблица 5.2

Суммарные эффективные сечения и константы скорости релаксационных процессов для электронновозбужденных состояний

Молекула	Электр. терм	ν' J'	Партнер соуд.	Эф. сечение $Q_{tot}, 10^{-14} \text{ см}^2$	Константа скорости $K_1, 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Метод измерения	Раздел работы
1	2	3	4	5	6	7	8
K_2	$B^1\Pi_u$	8 73	He	$0,87 \pm 0,07$	$1,50 \pm 0,12$	Тушение	1.5.1
		"	Ne	$1,26 \pm 0,12$	$1,10 \pm 0,13$	"	"
		"	Ar	$1,36 \pm 0,13$	$0,91 \pm 0,07$	"	"
		"	Kr	$1,76 \pm 0,14$	$0,95 \pm 0,07$	"	"
		"	Xe	$1,95 \pm 0,33$	$0,95 \pm 0,16$	"	"
		"	K	$6,42 \pm 0,72$	$4,5 \pm 0,5$	"	"
		6 18	K	10 ± 3	$6,5 \pm 2,2$	Эф. Ханле	3.6.1
NaK	$D^1\Pi$	17 94	He	$1,37 \pm 0,04$	$2,46 \pm 0,07$	Тушение	1.5.2
		"	Ne	$2,13 \pm 0,05$	$1,88 \pm 0,04$	"	"
		"	Ar	$2,19 \pm 0,06$	$1,53 \pm 0,04$	"	"

Таблица 5.2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
NaK	D'П	I7 94	Kr	$2,57 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,03$	Тушение	I.5.2
		"	Xe	$3,12 \pm 0,08$	$1,66 \pm 0,08$	"	"
		"	K	$9,00 \pm 0,50$	$6,34 \pm 0,35$	"	"
Te ₂	AO _u ⁺	II 53	He	$0,30 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,09$	Кинетика	2.4
		"	He	$0,3 \pm 0,1$	$0,56 \pm 0,17$	Тушение	I.5.3
		"	Xe	$1,4 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,08$	Кинетика	2.4
		"	Xe	$1,3 \pm 0,2$	$0,52 \pm 0,08$	Эф. Ханле	3.6.2
		"	Xe	$1,0 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,08$	Тушение	I.5.3
		"	Te ₂	$1,6 \pm 0,3$	$0,53 \pm 0,10$	Кинетика	2.4
		"	Te ₂	$2,1 \pm 0,4$	$0,69 \pm 0,13$	Эф. Ханле	3.6.2
Te ₂	BO _u ⁺	0 107	He	$0,4 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,18$	Тушение	I.5.3
		"	Xe	$1,0 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,08$	"	"
		3 251	Xe	$0,7 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,08$	"	"
		"	Xe	$0,8 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,08$	Эф. Ханле	3.6.2
		"	Te ₂	$2,1 \pm 0,3$	$0,71 \pm 0,11$	"	"

Таблица 5.2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Te_2	AO_4^+	12 133 \pm 2 12 139 \pm 2	Te_2 Te_2	0,53 \pm 0,12 0,53 \pm 0,17	1,6 \pm 0,4 1,6 \pm 0,6	Кинетика "	2.4. "

саци ПМ определенного ранга (выстраивания Q_2 либо заселенности Q_0), на что указывалось в соответствующих разделах работы. Как указано в п. I.5, это оправдано результатами проведенных в специальных экспериментах измерений отношения Q_2/Q_0 , которое оказалось близким к единице с точностью до погрешности измерений, т.е. около (3 - 7)%.

Из проведенного в п. I.3.I анализа следует, что приведенные в табл. 5.1, 5.2 релаксационные константы имеют смысл суммарных по отношению к различным элементарным процессам. В связи с этим весьма сложным представляется детальный теоретический расчет с решением динамической задачи взаимодействия частиц для каждого элементарного процесса с последующим суммированием и усреднениями по ансамблю, см. об этом, например, монографии /96,97/. Так, для соударений димер-атом с переходом энергии поступательного движения во вращательную и колебательную необходимо определить гиперповерхности потенциальной энергии системы из трех атомов, т.е. знать адиабатические термы, между которыми происходят переходы. Далее можно либо решать последовательную квантовую задачу, либо выявить области неадиабатичности, где включать переходы. Каждый этап здесь представляет непростую самостоятельную проблему и, кроме того, дает вклад лишь конкретного элементарного процесса.

Сказанное обуславливает поиски упрощенных модельных представлений, одним из которых является статистическая теория реакции (СТР), см., например, /273/. В СТР не решается динамическая задача и не требуется знания потенциальных поверхностей. Для СТР важно, чтобы сама вероятность неадиабатического перехода была велика (что имеет место в ситуациях, при которых получены данные табл. 5.1, 5.2). Предполагается, что относительная поступательная энергия достаточна для преодоления центробежного

барьера в эффективной потенциальной энергии сталкивающихся частиц. В рамках СТР в процессе столкновения вначале происходит "захват" с образованием комплекса, за время жизни которого успевают произойти переходы между различными степенями свободы. Это в наших случаях и понимается под столкновительной релаксацией в результате бимолекулярной реакции $A_2 + X \rightarrow A_2' + X'$ в термических условиях. Приблизительно можно принять, что сечение релаксации есть произведение сечения захвата на вероятность того, что произошла реакция, которую примем равной единице (в этом смысле определяется верхняя граница сечения).

Для определения сечения захвата необходимо конкретизировать вид эффективной потенциальной энергии, являющейся результатом одновременного действия потенциала притяжения и центробежного потенциала. Гамильтониан сталкивающихся частиц в системе центра масс запишем в виде

$$H = \frac{\mu \dot{R}^2}{2} + U_{eff} \quad , \quad (5.1)$$

$$U_{eff} = \frac{L^2}{2\mu R^2} + U(R) \quad .$$

Здесь R - расстояние между A_2 и X , рис. 5.1, $U(R)$ - зависящий от R потенциал взаимодействия, L - момент количества движения системы, равный $\mu v_\perp b$, b - прицельный параметр. В этом случае (5.1) содержит потенциальный барьер высотой E_c , рис. 5.1, возникающий при конкуренции притяжения $U(R)$ на больших расстояниях и центробежного отталкивания $L^2/2\mu R = E b^2/R^2$, если $U(R)$ убывает быстрее, чем R^{-2} . Анализ траекторий частицы X в зависимости от ее относительной кинетической энергии на $R \rightarrow \infty$, т.е. $E = \mu v_\infty^2/2$ /106/ показывает, что при $E > E_c$ возможно проникновение частиц во внут-

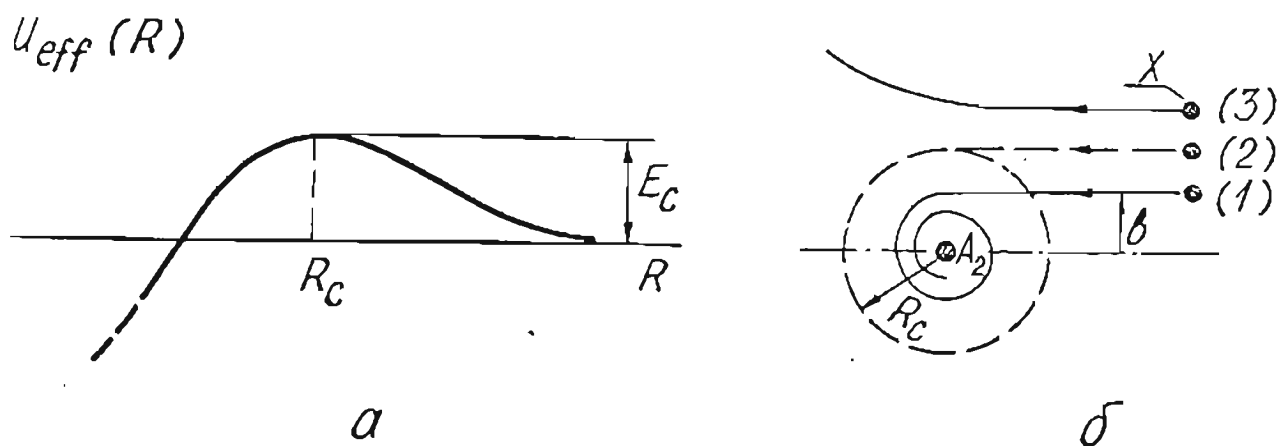


Рис. 5.1. а - потенциал сталкивающихся частиц; б - различные траектории: (1) - происходит захват, (2) - граничная траектория, (3) - захват не происходит.

ренную область $U_{eff}(R)$ в результате прохождения над барьером. Траектория тогда имеет вид спирали, которая закручивается до некоторого минимального радиуса (т.е. "захват"), а затем вновь раскручивается, приводя к разлету частиц. Параметры граничной траектории (2), разделяющей спиральное (1) и неспиральное (3) движение, находятся из условия $U_{eff}(R_c, b_c) = E$ в максимуме барьера, рис. 5.1, т.е.

$$U_{eff}(R_c, b_c) = E, \tag{5.2}$$

$$\left. \frac{\partial U_{eff}}{\partial R} \right|_{R=R_c} = 0.$$

Решение (5.2) дает $b_c(E)$ и позволяет перейти к сечению захвата $\sigma_c = \pi b_c^2 W$, где W - вероятность того, что произошла реакция; далее принято $W = I$ (верхняя граница). С другой стороны, полагая, что при $E < E_c$, т.е. $b > b_c$, реакция не

происходит, мы в этом смысле можем занижить сечение. Сказанное означает весьма приближенный, оценочный характер величины σ_c .

Для определения b_c и σ_c нужно выбрать $U(R)$ на больших расстояниях: для рассматриваемого случая $A_2 + X$ выбран ван-дер-ваальсовский потенциал $U(R) = -c/R^6$. Постоянную c удобно определить по формуле Слэтера-Кирквуда [274]

$$c = \frac{3\beta_m \beta_a e \hbar}{2\sqrt{m_e} \left(\sqrt{\frac{\beta_m}{n_1}} + \sqrt{\frac{\beta_a}{n_2}} \right)}, \quad (5.3)$$

где β_m , β_a - поляризуемости сталкивающихся частиц (молекулы и атома), e , m_e - заряд и масса электрона, n_1 , n_2 равны числу внешних электронов в атоме или димере ($n_1 = 2$ для K_2 , Na_2 , $n_2 = 1$ для K , Na , $n_2 = 2$ для He , $n_2 = 6$ для атомов остальных инертных газов).

Система (5.2) переходит в

$$\begin{aligned} -\frac{c}{R_c^6} + E \frac{b_c}{R_c} &= E, \\ \frac{b_c}{R_c^7} - 2E \frac{b_c^2}{R_c^3} &= 0. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ее решение дает

$$b_c^2 = \frac{3c}{E} R_c^{-4}, \quad (5.5)$$

откуда легко получить

$$\sigma_c(E) = (3\pi/\sqrt{4})^3 \sqrt{c/E} \approx 5,98 \sqrt{c/E}. \quad (5.6)$$

Далее проводилось усреднение по E в предположении максвелловского распределения, соответствующего температуре T , что дает

$$\langle \sigma_c(E) \rangle = \int_0^{\infty} \sigma_c(E) \exp(-E/kT) (kT)^{-2} E dE \approx \quad (5.7)$$

$$\approx 5,98 \sqrt[3]{c/kT} \Gamma(5/3) \approx 5,4 \sqrt[3]{c/kT} .$$

Конкретные вычисления по (5.7), (5.3) произведены нами, см. /41,123/, для $Na_2(\chi^1\Sigma_g^+)$ и $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$ при соударениях с Na , K , He , Ne , Ar , Kr , Xe . Использовались значения поляризуемостей β_a , β_m для атомов, взятых из монографии /274/, а для молекул в $\chi^1\Sigma_g^+$ -состоянии - из экспериментальных данных, приведенных в работе Р.Молофа с сотр./275/ (см. также обсуждение этих значений и сравнение с расчетом в недавно опубликованной теоретической работе /276/, где расчет отличается от эксперимента не более, чем на 18% для K_2).

Рассчитанные таким образом сечения захвата σ_c для соударений димеров в основном состоянии приведены в табл. 5.3 для характерных температур, имевших место в экспериментах, описанных в соответствующих разделах настоящей работы. Для $K_2 + K$, $Na_2 + Na$ выбраны средние значения диапазона температур; согласно (5.6) σ_c мало меняется в пределах диапазона.

Представляет интерес провести подобный расчет сечений захвата Q_c для электронновозбужденных состояний $K_2(B^1\Pi_u)$, $Na_2(B^1\Pi_u)$. Для них нет прямых данных о поляризуемости, однако из-за слабой зависимости сечения ($\sim \sqrt[3]{\beta_m}$) допустимо использовать простую оценку поляризуемости в возбужденном состоянии β_m^* , предложенную В.Грушевским (ИИС ЛГУ им. П.Стучки), согласно которой $\beta_m^* = \beta_m (\Delta E_i / \Delta E_i^*) (\tau_e^* / \tau_e)^2$, где ΔE_i , τ_e и ΔE_i^* , τ_e^* - энергия ионизации и равновесное межъядерное расстояние соответственно для основного и возбужденного электронного терма. Рассчитанные таким образом Q_c также при-

Таблица 5.3

Рассчитанные значения сечений захвата при соударениях $A_2 + X$ для основного состояния димеров (σ_c) и электронновозбужденного $B^1\Pi_u$ -состояния (Q_c); данные эксперимента σ_{tot} , Q_{tot} из табл. 5.1, 5.2 даны для удобства сравнения.

$A_2 + X$	эффективные сечения, 10^{-14} см^2			
	для $A_2(X^1\Sigma_g^+)$		для $A_2(B^1\Pi_u)$	
	σ_c	σ_{tot}	Q_c	Q_{tot}
$K_2 + He$	0,52	$0,52 \pm 0,05$	0,53	$0,87 \pm 0,07$
$K_2 + Ne$	0,66	$1,06 \pm 0,18$	0,68	$1,26 \pm 0,12$
$K_2 + Ar$	1,02	$1,54 \pm 0,12$	1,05	$1,36 \pm 0,13$
$K_2 + Kr$	1,17	$1,59 \pm 0,07$	1,20	$1,76 \pm 0,14$
$K_2 + Xe$	1,36	$1,55 \pm 0,12$	1,41	$1,95 \pm 0,33$
$K_2 + K$	2,43	$\left\{ \begin{array}{l} 3,3 \pm 0,5 \\ 2,5 \pm 0,5 \\ 2 \pm 1 \end{array} \right.$	2,63	$6,42 \pm 0,72$
$Na_2 + Na$	1,60	(1,1 - 2,0)	1,75	5,23 *

)* - по данным /20/.

ведены в табл. 5.3 (см. /277/).

Из сравнения с данными эксперимента видно, что для соударений с атомами инертных газов R сечения захвата на (20 - 50)% меньше (совпадение для $\sigma_c(K_2 + He)$ можно считать случайным). При этом отношения сечений с различными атомами R практически совпадают с экспериментом. Интересно также, что как измеренные

сечения, так и сечения захвата при соударениях $K_2 + R$ очень слабо различаются для основного $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $V^1\Pi_u$ состояний. В сечениях захвата, рассчитанных по (5.3) - (5.7), это связано со слабой зависимостью от поляризуемости. По-видимому, тот факт, что измеренные сечения $\sigma_{tot}(K_2 + R)$ и $Q_{tot}(K_2^* + R)$ также близки друг к другу в пределах погрешности, является доводом в пользу того, что релаксация происходит в процессе образования и распада столкновительного комплекса. Подобное заключение сделано также в недавней работе А.Маккаффри с сотр. /278/, где обнаружено усиление эффективности вращательных переходов, индуцированных столкновениями Na_2 с атомами инертного газа при уменьшении средней энергии столкновений, что хорошо согласуется с существованием долгоживущего столкновительного комплекса. В таком процессе ожидается слабая зависимость сечения захвата от температуры $\sigma_c, Q_c \sim 1/\sqrt{T}$, см. (5.7), которая могла внести в определяемое методом тушения в трехкомпонентных смесях с экстраполяцией по T сечение $Q_{tot}(K_2^* + R)$, см. п. I.5.I, погрешность не более (3 - 4)% в связи с небольшим диапазоном температур. Эксперименты по определению $\sigma_{tot}(K_2 + R)$ для основного $X^1\Sigma_g^+$ - состояния проводились прямым методом кинетики при одной температуре $T = const$, см. п. 2.3.2, для которой и рассчитаны σ_c из табл. 5.3. Нами не делалось попытки экспериментально измерить ожидаемую слабую температурную зависимость сечения из-за ограниченных возможностей сканирования температуры для данного типа ячеек флуоресценции.

Для соударений с собственным атомом $A_2 + A$ ситуация наоборот резко отличается для основного и возбужденного состояний. Если для $Na_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ сечения σ_c близки

к измеренным, то для $K_2(B^1\Pi_u)$ и $Na_2(B^1\Pi_u)$ данные эксперимента в несколько раз превышают Q_C , табл. 5.3. Это может указывать на значительный, если не определяющий вклад процессов, происходящих на больших расстояниях R , чем величина R_C , определяемая в модели захвата с ван-дер-ваальсовским потенциалом взаимодействия. В этом случае расчет должен, по-видимому, содержать детальное решение динамической столкновительной задачи с суммированием по всем каналам, дающим вклад в Q_{tot} , как упоминалось выше. Определенные шаги в этом направлении сделаны в работе /279/, где рассчитано Q_{el}^a (см. п. I.3.I) переноса энергии на возбужденные атомарные уровни Na и K в модели диполь-дипольного взаимодействия, а также с учетом обменного взаимодействия. Рассчитанные сечения имеют величину около 10^{-14} см^2 и сильно зависят от КВ-чисел димера A_2^* . Такой процесс однако является только одним из каналов, вносящих вклад в Q_{tot} , см. п. I.3.I.

В известной мере модель захвата помогает понять также выявленную в экспериментах, см. п. I.5, малую эффективность "чисто деполаризующих" соударений, при которых должна заметно измениться ориентация вектора \vec{J} без изменения КВ-чисел уровня. Действительно, такой канал имеет очень небольшой статвес из-за большого (для $J, J'' \gg 1$) числа "открытых" каналов распада с изменением ν', ν'', J', J'' , см. также обсуждение этого вопроса в п. I.3.I. Обсуждение тенденции к сохранению момента (а именно, его ориентации) \vec{J} при столкновениях содержится в работах /280, 281/.

5.2. Определение силы электронного перехода из измеренных времен жизни и распределения интенсивностей

Долгое время принималось, что ФФК достаточно удовлетворительно описывают распределение интенсивности в колебательной структуре резонансной серии двухатомных молекул в согласии с грубым адиабатическим приближением Борна-Оппенгеймера /17/. Однако, начиная с первых работ Р.Николса с сотр. /282/ и затем особенно убедительно на базе большого экспериментального материала в монографиях /18,33/, обзоре /283/ показана необходимость учета зависимости момента электронного перехода от межъядерного расстояния из-за связи между электронным и колебательным движением. Наиболее распространенным является учет такой зависимости в т.н. τ -центроидном приближении, по которому электронную и колебательную части момента перехода можно разделить, вводя согласно

$$\tau_{v'v''} = \frac{\int \Psi_{v'} \tau \Psi_{v''} d\tau}{\int \Psi_{v'} \Psi_{v''} d\tau} \quad (5.8)$$

некоторое "среднее межъядерное расстояние" $\tau_{v'v''}$ для перехода $v' \rightarrow v''$.

В предыдущих разделах (разд. 2 и 3) настоящей работы изложен ряд результатов по определению времени жизни τ_{sp} для КВ-уровней димеров теллура $Te_2(AO_u^+, BO_u^+)$ по кинетике распада, см. п. 2.4, табл. 2.2, и димеров калия $K_2(B^1\Pi_u)$ по эффекту Ханле, см. п. 3.6.1. Здесь мы изложим выполненный в сочетании с измерениями распределения интенсивностей резонансной серии ЛИФ переход от τ_{sp} к таким важным радиационным характеристикам, как зависимость силы электронного перехода от межъядерно-

го расстояния $S_e(\tau_{v',v''})$, а также к коэффициентам Эйнштейна $A_{v''J''}^{v'J'}$ для переходов с разрешенной КВ-структурой; результаты приведены в /133,187/.

В τ -центроидном приближении интенсивности ЭКВ-переходов могут быть записаны /18/ как

$$I_{v''J''}^{v'J'} = \frac{64\pi^4 S_e(\tau_{v',v''})}{3h(2-\delta_{0,\lambda})(2S+1)} Q_{v''J''}^{v'J'} \frac{S_{J'J''}}{(2J'+1)} N_{v'J'} (\tilde{\nu}_{v''J''}^{v'J'})^3 =$$

$$= N_{v'J'} A_{v''J''}^{v'J'}. \quad (5.9)$$

Здесь $\tilde{\nu}_{v''J''}^{v'J'}$ - частота перехода (в см^{-1}), $Q_{v''J''}^{v'J'}$ - ФЖ, $S_{J'J''}$ - фактор Хенля-Лондона. Поскольку $N_{v'J'}$ неизвестны, для определения искомой зависимости $S_e(\tau_{v',v''})$ и перехода к $A_{v''J''}^{v'J'}$ необходимо в дополнение к временам жизни τ_{sp} уровня v', J' измерить распределение интенсивностей в спектре ЛИФ с фиксированным (α', v', J') . Тогда

$$\frac{I_{\ell J''}^{v'J'} \left(\tilde{\nu}_{v''J''}^{v'J'} \right)^3 Q_{v''J''}^{v'J'}}{I_{v''J''}^{v'J'} \left(\tilde{\nu}_{\ell J''}^{v'J'} \right) Q_{\ell J''}^{v'J'}} = \frac{S_e(\tau_{v'\ell})}{S_e(\tau_{v',v''})}, \quad (5.10)$$

где $\ell \equiv v'' = 0, 1, 2, \dots$ пробегает колебательные числа резонансной серии, v'' - некоторый фиксированный колебательный уровень.

Задача определения сил перехода по (5.10) решалась нами для $V' \Pi_u \rightarrow X' \Sigma_g^+$ -системы K_2 /133/, а также для $AO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ и $BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ -системы Te_2 /187/. Условия эксперимента были типичными для стационарного возбуждения в линейном отклике, см. п. 1.6. Особенности измерительной процедуры следующие: а) наличие второго монохроматора, позволяющего регистрировать опорный сигнал на выделенной линии во время сканирования по

спектру для учета дрейфа, см. п. I.2.I;

б) вектор ЛП возбуждения направлен вдоль наблюдения для устранения роли спектральной зависимости поляризующей способности монохроматора;

в) производилась тщательная градуировка спектральной чувствительности монохроматора с помощью высокостабильной (не хуже 10^{-4} по току) эталонной ленточной лампы СИ 10-300. Необходимые значения ФФК и τ -центроид были любезно рассчитаны по нашей просьбе Н.Е.Кузьменко и А.В.Столяровым по методике, приведенной в /18,33,284/ с использованием молекулярных постоянных из /124/. Выяснено, что при расчете ФФК необходимо учесть колебательно-вращательное взаимодействие.

На рис. 5.2 приведены результаты, полученные для $(B \rightarrow X)$ - системы K_2 при возбуждении $(1,73) \rightarrow (8,73)$ линией 632,8 нм He-Ne ОКГ. Видна очень слабая, близкая к константе линейная зависимость величины $\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})}$, пропорциональной дипольному моменту перехода, от τ -центроида $\tau_{\nu'\nu''}$ (5.8). На графике за единицу принята величина S_p для наиболее интенсивного перехода на $\nu'' = 16$. Экспериментальная точность относительных интенсивностей составляет (3 - 5)%, что сравнимо с погрешностью вычисления ФФК. Оценки относительной ошибки в ФФК проведены по погрешностям в определении B_{ν} согласно методу, изложенному в /284/; они максимальны для очень малых ФФК, чем объясняется отклонение точек с $\nu'' = 11$ и 14 на рис. 5.2.

В результате линейной аппроксимации получено

$$\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})} = C_1 [(0,85 \pm 0,16) + (0,020 \pm 0,019)\tau_{\nu'\nu''}], \quad (5.11)$$

т.е. зависимость $\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})}$ от τ -центроида очень слабая. Из нор-

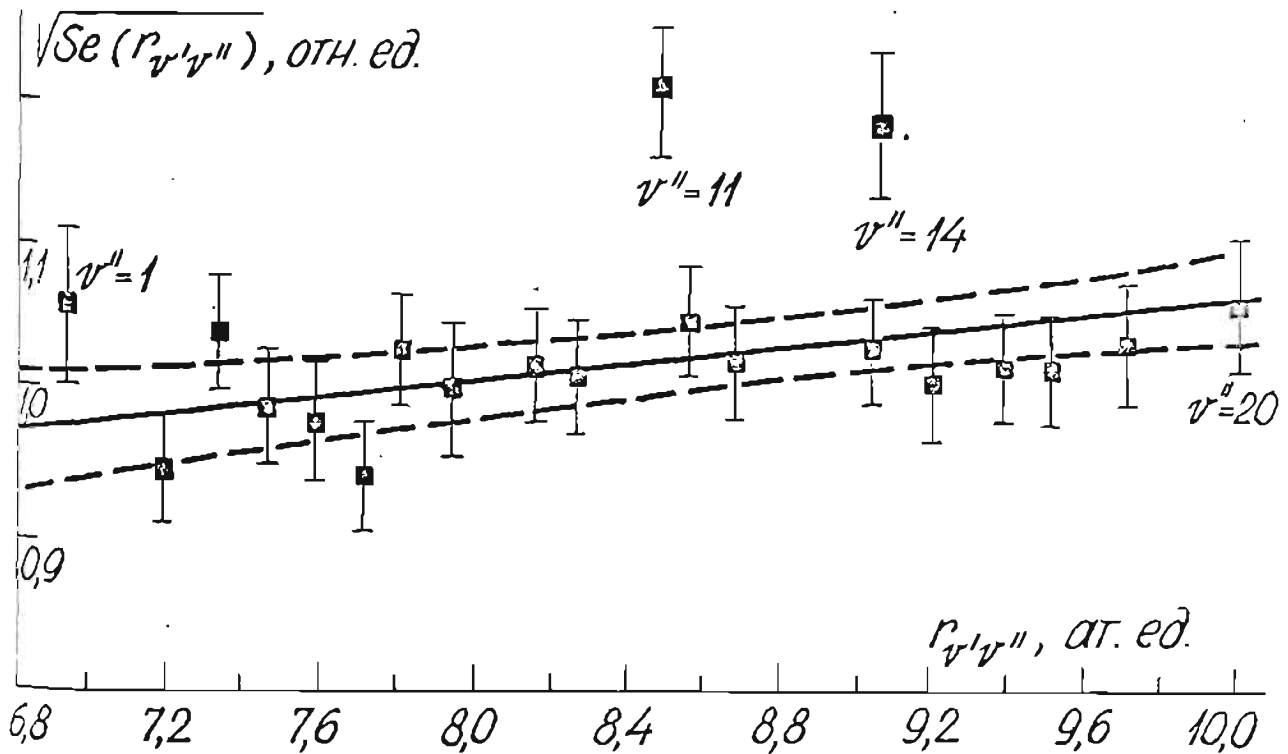


Рис. 5.2. Зависимость силы электронного перехода от τ - центроида, полученная для переходов из K_2 ($V\Pi_u$, I, 73).

мировки по определенному времени жизни $\tau_{sp} = (11,6 \pm 1,2)$ нс, п. 3.6.I, можно получить $C_1 = 3,6 \pm 0,4$ (в атомных единицах), где включена погрешность определения τ_{sp} . Полученная информация позволяет определить значения коэффициентов Эйнштейна $A_{v'j', v''j''}$ для отдельных переходов резонансной серии, см. табл. 5.4, что необходимо для перехода от абсолютной интенсивности выделенной линии серии ЛИФ к концентрации $N_{v'j'}$ и будет использовано ниже при изложении метода определения концентрации молекул $N_{v''j''}$ с использованием оптического выстраивания нижнего

Таблица 5.4

Значения коэффициентов Эйнштейна $A_{\nu''\nu'}^{\nu'J'}$ и τ -центроид $\tau_{\nu'\nu''}$ для резонансной Q-серии ЛИФ с $K_2(B^1\Pi_u, \nu' = 8, J' = 73)$

ν''	$\tau_{\nu'\nu''}, \text{ \AA}$	$A_{\nu''\nu'}^{\nu'J'}, 10^6 \text{ c}^{-1}$
0	3,64	0,643
I	3,71	5,38
2	3,78	11,3
3	3,85	3,45
4	3,92	2,48
5	3,99	5,57
6	4,05	0,965
7	4,14	5,02
8	4,19	1,76
9	4,28	3,03
10	4,34	4,65
11	4,49	0,141
12	4,50	6,15
13	4,56	3,78
14	4,76	0,195
15	4,77	6,90
16	4,85	11,5
17	4,95	8,41
18	5,05	3,63
19	5,17	1,01
20	5,30	0,189

уровня. Отметим, что нормировка на τ_{sp} возможна, поскольку сумма ФФК в данном случае $\sum_p \varphi_{l}^{\nu'J'}$ = 0,9996 близка к единице. Зависимости $S_p(\tau_{\nu'\nu''})$ определены также для других серий при возбуждении (5,47) → (13,46), (0,19) → (6,18), (0,83) → (7,82), см. /133/; они были подобны приведенной на рис. 5.2 при большем разбросе.

Подобным образом из проведенных экспериментов по димерам теллура Te_2 /187/ получены следующие данные. Для $BO_u^+ \rightarrow \chi O_g^+$ - системы вариации $\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})}$ исследовались в пределах изменения τ -центroids от 5,00 до 5,83 ат. ед. при возбуждении линиями 496,5 нм Ar^+ -ОКГ уровня ($\nu' = 0, J' = 107$) и 441,6 нм $He-Cd$ -ОКГ уровня ($\nu' = 5, J' = 103$). Зависимость описывается прямой только в том случае, если при расчете ФФК учтено КВ-взаимодействие, и имеет вид

$$\sqrt{S_p(\tau_{\nu'J', \nu''J''})} = C_B [(1,160 \pm 0,007) - (0,0231 \pm 0,0002) \tau_{\nu'\nu''}] ,$$

т.е. демонстрирует слабое убывание с ростом $\tau_{\nu'\nu''}$. Нормировка по измеренным в п. 2.4 временам жизни, см. табл. 2.2, позволяет перейти к абсолютным значениям сил перехода, определив величину $C_B^2 = 0,87 \pm 0,16$ (погрешность включает ошибку измерения относительных интенсивностей, времени жизни и расчета ФФК).

Для $AO_u^+ \rightarrow \chi O_g^+$ - системы обнаружено достаточно быстрое изменение $S_p(\tau_{\nu'\nu''})$ в пределах вариации τ -центroids от 4,98 до 5,53 ат. ед. при возбуждении уровня ($\nu' = 11, J' = 53$), а именно:

$$\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})} = C_A [(6,098 \pm 0,028) - (1,012 \pm 0,001) \tau_{\nu'\nu''}] .$$

Видно, что в данном диапазоне $\tau_{\nu'\nu''}$ значение $\sqrt{S_p(\tau_{\nu'\nu''})}$ уменьшается вдвое с ростом ν'' . Нормировка на характерное

для $AO_u^+ - XO_g^+$ -системы время спонтанного распада, табл. 2,2, позволяет получить $C_A^2 = 0,35 \pm 0,07$. Нормировочные константы C_A , C_B записаны так, что $\sqrt{S_p}$ выражено в атомных единицах.

5.3. Использование оптического выстраивания основного электронного состояния для определения концентрации двухатомных молекул

Развитие метода ЛИФ привело к его использованию для диагностики состава частиц в газовой фазе. Для измерения концентрации двухатомных молекул и радикалов применялись обычные линейные по поглощению методы, а также нелинейные с насыщением, см., например, /13,20,285,286/. Метод ЛИФ с насыщением использован для измерения концентрации C_2 в /287/, CH и CN в /288/, OH в /289/. Однако полученные результаты всегда согласовывались с данными других методов, что, в частности, связано с погрешностью, возникающей при использовании пространственно неоднородного профиля луча; эта проблема обсуждена в работе Д.Солмена /290/. Метод ЛИФ в линейном отклике с применением счета фотонов использован Т.Бу, У.Стволи и др. /291/ для измерения абсолютной концентрации $N_{\nu''j''}$ димеров Na_2 в натриевых парах. Авторы использовали упоминавшийся в п. I.4 переход $(X'\Sigma_g^+, 10, 44) \rightarrow (A'\Sigma_u^+, 14, 45)$ при возбуждении линией 632,8 нм He-Ne ОКГ. Однако полученные ими значения $[Na_2]$ отличаются почти в три раза в зависимости от выбранной для регистрации линий серии ЛИФ и уровня мощности лазерного возбуждения; усредненный результат примерно вдвое отличается от данных /127/. Основным недостатком подхода авторов /291/

являлось определение скорости поглощения. Ими принято допущение о том, что интеграл перекрывания контура линии ОКГ и контура поглощения можно определить, приняв их доплеровскими с известной шириной и совпадающими центрами (использовался He-Ne ОКГ в многочастотном режиме без подстройки частоты), затем измерив мощность лазерного излучения, перейти к скорости поглощения. При этом весьма произвольным образом определялась площадь сечения возбуждающего луча (как $\pi \tau_0^2$ через радиус τ_0 убывания в e^2 гауссового распределения).

Возможность значительно более достоверного определения скорости поглощения дает способ, использующий оптическое выстраивание основного состояния при оптическом поглощении, вызванном лазерным лучом со специально сформированным близким к однородному распределением плотности мощности по круговому поперечному сечению. Предложенный нами способ применен для определения концентрации $[K_2]$ в калиевых парах и защищен свидетельством об изобретении /292/. Суть метода заключается в том, что различные изложенные в разд. I - 4 способы позволяют определить безразмерный параметр накачки $\chi = \Gamma_p / \gamma^*$ и скорость релаксации γ^* , и таким образом получить значение скорости поглощения Γ_p ; допустима также возможность непосредственного определения Γ_p при подгонке параметров. Если известно Γ_p , то от абсолютной интенсивности ЛИФ на конкретном переходе

$$I \frac{\nu_b' J_b'}{\nu_c'' J_c''}$$

по (I.33) можно перейти к искомой концентрации на нижнем КВ-уровне $n_{\nu_a'' J_a''}$. Для этого следует знать соответствующий коэффициент Эйнштейна перехода $A \frac{\nu_b' J_b'}{\nu_c'' J_c''}$, определение которого из измеренных τ_{sp} рассмотрено в предыдущем подразделе. Интересно, что здесь решается в известном смысле обратная задача по отношению к определению скорости релаксации γ^* по известному значению Γ_p , п. I.4: зная пара-

метр накачки χ и скорость релаксации γ^* , определяется Γ_p . При этом может быть использована информация о сечениях столкновительных процессов, в частности, приведенных в табл. 5.1, 5.2.

Могут быть следующие варианты определения Γ_p :

1) измерение степени поляризации при стационарном возбуждении, п. 1.3 - 1.4, переход от $P(\chi)$ к χ , затем к $\Gamma_p = \chi \gamma^*$; γ^* может быть найдено, например, путем экстраполяции к скорости пролетной релаксации γ_0^* , известной для прямоугольного профиля луча согласно (2.4);

2) определение $\Gamma_p/\gamma^* = \chi$ и γ^* по кинетике переходного процесса, п. 2.1 - 2.3; отметим, что χ определяется из (2.1) по амплитуде сигнала $I^{(3)}(0)/I^{(4)}$;

3) определение Γ_p как подгоночного параметра при описании сигналов пересечения уровней и квантовых биений, разд. 3 и 4.

Во всех случаях представляется целесообразным использовать близкий к прямоугольному профиль луча. Во-первых, это упрощает задачу определения абсолютной интенсивности сравнением с эталонным источником, т.к. позволяет использовать выражения, приведенные в Прил. 3, см. /293/. Во-вторых, для этого случая можно корректно учесть роль релаксации при пролете через луч, как показано в п. 2.2.1, и определить скорость такой релаксации из диаметра луча.

Каждый из приведенных выше вариантов (1) - (3) имеет определенные преимущества и недостатки, которые можно оценить из приведенного в соответствующих разделах излагаемой работы материала. Нами был реализован первый вариант как наиболее простой. Эксперимент осуществлен на молекуле K_2 в насыщенных парах калия в условиях, близких к описанным в п. 3.5, но без магнитного поля. Луч лазера ЛГ-38 расширялся рассеивающей линзой

($F = 0,9$ м) примерно в три раза, его центральная часть выделялась диафрагмой радиуса $\tau_0 = (2 - 4)$ мм. На линии Q_9 ЛИФ с $K_2 (V'П_{ц}, 8, 73)$ измерялась степень поляризации при ЛП возбуждении P . Далее из измеренных значений $P(\chi)$, следуя (I.II), определялись значения χ . Их экстраполяция к условиям пролетной релаксации приведена на рис. 5.3 в виде зависимости χ^{-1}/\sqrt{T} от температуры паров. Множитель \sqrt{T} компенсирует температурную зависимость относительной скорости частиц. Для описания зависимости, следуя (I.34), (2.4), можно использовать выражение

$$\frac{\chi^{-1}}{\sqrt{T}} = \frac{0,854}{\Gamma_p \tau_0} \sqrt{\frac{2k}{m}} + \frac{N_k \sigma_{tot}}{\Gamma_p} \sqrt{\frac{8k}{\pi \mu}} \quad (5.12)$$

Видно, что ордината при $N_k \rightarrow 0$ дает скорость поглощения Γ_p . Для зависимости рис. 5.3, где $\tau_0 = 2$ мм, $\Gamma_p = 1,04 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Интересно, что в конечную формулу определения концентрации

$n_{\gamma''\gamma''}$, см. Прил. 3, формула (ПЗ.7), входит произведение

$\Gamma_p \tau_0$, поэтому именно его достаточно знать из (5.12), а величина τ_0 не требуется. В эксперименте измерялась интенсив-

ность ЛИФ i_{\parallel}^{lm} на Q_9 и интенсивность эталонной лампы i_{\parallel}^{8p} , входящие в (ПЗ.7). В Прил. 3 более детально описана процедура

определения этих и других параметров, необходимых для расчета

концентрации $n_{\gamma''\gamma''}$. Использовано значение коэффициента

Эйнштейна $A_{9,73}^{8,73} = 3,03 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ по данным, приведенным в табл.

5.4 предыдущего подраздела, на частоте перехода $\nu_9 =$

$4,529 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Полученные результаты определения концентрации $n_{1,73}$ для пяти температур приведены в табл. 5.5. Переход к общей концентрации молекул $[^{39}K_2]$ в термически равновесных калиевых парах осуществлен в предположении больцмановского распределения по

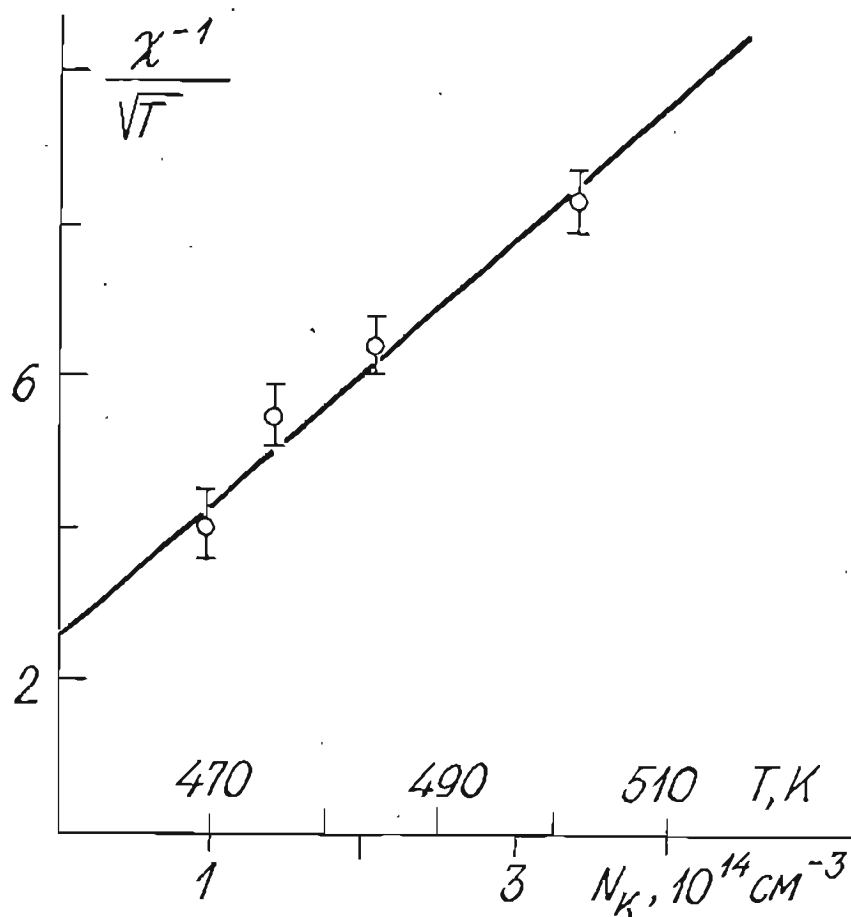


Рис. 5.3. Зависимость параметра λ^{-1}/\sqrt{T} уровня K_2 ($\chi^1\Sigma_g^+$, I, 73) от температуры паров калия. Приведенные значения концентрации атомов калия соответствуют данным /127/.

KB-уровням при заданной температуре с учетом в статсумме статвеса орто- и парасостояний /294/. Основным источником погрешности является измерение абсолютных интенсивностей. При этом ошибка оценивалась через вклад погрешностей измерений отдельных величин в (ПЗ.7). Для сравнения в табл. 5.5 приведены данные из справочных таблиц А.Несмеянова /127/. Можно сделать вывод о вполне удовлетворительном согласии данных из /127/ с

Таблица 5.5

Концентрация димеров калия $[^{39}\text{K}_2]$ в калиевых парах

T, K	Концентрация на КВ-уровне $\nu''=1, J''=73$ $n_{\nu''J''}, 10^8 \text{ см}^{-3}$	Общая концентрация $[^{39}\text{K}_2]$, 10^{10} см^{-3}	
		по данным на- стоящ. раб.	по данным /127/
470	$1,2 \pm 0,4$	9 ± 3	7
485	$1,9 \pm 0,4$	14 ± 3	12
493	$11,0 \pm 2,3$	24 ± 5	22
507	$6,2 \pm 1,6$	44 ± 9	42
525	$18,0 \pm 3,6$	150 ± 30	115

впервые проведенным в данной работе прямым измерением концентрации молекулярной составляющей в калиевых парах.

Представляется возможным в дальнейшем уменьшать погрешность экспериментального определения $n_{\nu''J''}$ с использованием оптической накачки основного состояния как путем повышения точности измерений, так и с применением других вариантов метода, в частности, перечисленных выше. Отметим, что для применения изложенного способа прямого измерения концентрации молекулярной компоненты в высокоразреженных парах могут быть использованы серийно выпускаемые ОКГ, так как по сути не предъявляется специальных требований к контуру лазерной линии.

Заключение по пятому разделу

Приведена сводка полученных в предыдущих разделах различными методами оптической накачки и интерференции состояний релаксационных констант для основного и возбужденного состояний

Na_2 , K_2 , NaK , Te_2 в фиксированных ЭКВ-уровнях.

Порядок величины суммарных эффективных сечений составляет в большинстве случаев 10^{-14} см^2 , однако для $\text{K}_2(B^1\Pi_u) + \text{K}$ и

$\text{NaK}(D^1\Pi) + \text{K}$ приближается к 10^{-13} см^2 . Релаксационные

константы, полученные различными методами для одних и тех же систем, совпадают в пределах погрешности измерений. Не выявлено существенных различий в сечениях для различных КВ-уровней.

Для молекул K_2 при соударениях с атомами инертных газов R установлено совпадение суммарных эффективных сечений в случае основного и возбужденного состояния, т.е. для $\text{K}_2(X^1\Sigma_g^+) + R$ и $\text{K}_2(B^1\Pi_u) + R$. Такой же результат дает приведенный расчет соответствующих сечений захвата σ_c и Q_c в предположении ван-дер-ваальсовского потенциала притяжения. Хотя абсолютные величины сечений захвата в среднем на (20 - 50)% меньше экспериментальных, отношения сечений σ_c , Q_c для различных атомов-партнеров R совпадают с экспериментальными в пределах точности измерений. Делается вывод, что релаксация при соударениях K_2 с атомами инертного газа происходит посредством образования и распада столкновительного комплекса. При соударениях электронновозбужденных состояний $\text{K}_2(B^1\Pi_u)$ с "собственными" атомами калия измеренное сечение примерно втрое превышает Q_c .

Целесообразно детализовать и расширить информацию, получаемую из измеренных времен жизни ЭКВ-уровней. С этой целью изу-

чено распределение интенсивностей в спектре ЛИФ с фиксированным верхним ЭКВ-уровнем для $B-X$ -системы K_2 , $A-X$ и $B-X$ -системы Te_2 . Это позволило, используя надежные значения факторов Франка-Кондона с учетом колебательно-вращательного взаимодействия, определить зависимость силы электронного перехода $S_p(\nu', \nu'')$ от межъядерного расстояния в приближении τ -центroids $\tau_{\nu', \nu''}$. Нормировка по измеренным в разд. 2 и 3 временам жизни позволила перейти к абсолютным значениям $S_p(\nu', \nu'')$, а также к коэффициентам Эйнштейна $A_{\nu'' J'' \rightarrow \nu' J'}$ с разрешенной колебательно-вращательной структурой.

Если известно значение $A_{\nu'' J'' \rightarrow \nu' J'}$, то измеренная абсолютная интенсивность перехода $\nu' J' \rightarrow \nu'' J''$ определяет концентрацию на возбужденном уровне $N_{\nu' J'}$. Развитые в разд. I - 4 методы оптической накачки и интерференции состояний в свою очередь позволяют определить скорость поглощения для перехода

$\nu'' J'' \rightarrow \nu' J'$. Сочетание этих данных, а также значения

времени жизни позволяет определить концентрацию на отдельном КВ-уровне $N_{\nu'' J''}$ и затем перейти к общей концентрации молекулярной компоненты в термических парах. При этом не требуется труднодоступная для молекул информация об интеграле перекрывания контуров возбуждения и поглощения. Экспериментально реализован способ определения концентрации двухатомных молекул, включающий измерение поляризации для различных температур в условиях оптического выстраивания при поглощении луча со специально сформированным близким к однородному распределением мощности по круговому поперечному сечению; процедура позволяет одновременно определить параметр накачки $\chi = \Gamma_p / \gamma$ и скорость релаксации γ , а следовательно, скорость поглощения

Γ_p . Предложенный способ защищен свидетельством об изобретении /292/ и применен к димеру $^{39}K_2$ в калиевых парах.

Измеренные значения концентрации в диапазоне температур (470 - 425) К в пределах погрешности близки к приведенным в справочном руководстве /127/ данным, хотя и демонстрируют тенденцию к несколько большим величинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительной части обобщим полученные в настоящей работе результаты и выводы, а также укажем некоторые возможные направления и перспективы дальнейших исследований.

Осуществлена поставленная в работе задача по развитию методов применения оптического выстраивания, ориентации и интерференции магнитных подуровней для комплексного исследования основного и электронновозбужденного состояния двухатомных молекул.

Общее условие для изучения основного состояния состоит в том, что скорость поглощения Γ_p должна быть сравнима со скоростью релаксации в основном состоянии γ^0 , т.е. параметр накачки $\Gamma_p/\gamma^0 \geq 1$. Результаты по основному электронному состоянию могут быть сформулированы следующим образом.

I. Стационарное оптическое выстраивание и ориентация основного состояния приводят к насыщению интенсивности излучения, уменьшению степени его поляризации либо циркулярности. Принятая модель описания позволяет связать измеряемые сигналы с безразмерным параметром накачки, степенью выстраивания, ориентации, а также поляризационными моментами основного состояния более высокого ранга. Сигналы отождествлены на КВ-уровнях молекул Na_2 и K_2 в $X^1\Sigma_g^+$ -состоянии. Сочетание с измерением абсолютной интенсивности флуоресценции позволяет определить скорость релаксации γ^0 созданной в основном состоянии анизотропии, а также суммарные эффективные сечения ее релаксации при соударениях; метод

отличается простотой реализации, но носит косвенный характер, что приводит к значительным погрешностям.

2. Способ прямого измерения скорости восстановления равновесного состояния оптически опустошенного КВ-уровня дает метод регистрации развития во времени переходного процесса после внезапного ослабления излучения накачки до значения пробного. Приведенный анализ позволил выявить роль релаксации при термическом движении ("пролете") молекул через зону накачки, влияние профиля луча, а также условия, при которых правомерна моноэкспоненциальная аппроксимация, содержащая скорость релаксации. Метод реализован экспериментально в варианте прямоугольной модуляции амплитуды луча накачки и регистрации кинетики ЛИФ по однофотонному статистическому анализу. Определены константы γ° скорости и сечения при соударениях $K_2(\chi^1\Sigma_g^+)$ с атомами He , Ne , Ar , Kr , Xe , K , а также $NaK(\chi^1\Sigma^+) + Ar$.

3. Впервые метод пересечения уровней в нулевом магнитном поле (интерференция невырожденных магнитных подуровней) применен к основному электронному состоянию двухатомных молекул. Сигналы отождествлены на J_2 , Na_2 , K_2 , Te_2 . Выявлен ряд особенностей проявления эффекта, таких как проявление дополнительных узких резонансов, вызванных влиянием поляризационных моментов высокого ранга, особенности в предельных значениях степени поляризации, в частности, возможность для переходов P , R -типа получить значения, превышающие известную величину $1/7$ в линейном отклике, влияние знаков факторов Ланде основного и возбужденного состояний на суперпозиционные сигналы дисперсионной формы. Использование эффекта для однородного по круговому поперечному сечению луча в "пролетных" условиях позволяет одновременно определить фактор Ланде нижнего уровня и скорость релаксации. Из сигналов пересечения определены релаксационные константы

Na_2 , K_2 и Te_2 в основном электронном состоянии.

4. Впервые зарегистрированы и изучены интерференционные явления в системе невырожденных магнитных подуровней основного состояния двухатомных молекул, а именно: квантовые биения в кинетике после импульсной накачки в виде модуляции с частотой расщепления когерентных состояний и резонанс биений при совпадении указанной частоты с частотой гармонической модуляции света накачки. Биения в кинетике проявляются в области линейного возбуждения, поэтому сигнал свободен от нелинейных искажений. Резонанс биений имеет нелинейный по поглощению характер, что приводит к возможности стационарной по времени регистрации, однако извлечение информации требует корректного теоретического описания, учитывающего сдвиги положения резонанса из-за нелинейных эффектов и влияния магнетизма возбужденного уровня. Эффекты зарегистрированы на $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $Te_2(X^1O_g^+)$; определены факторы Ланде состояний, обнаружен резонанс гексадекапольного момента ($|\Delta M''| = 4$).

5. Методы оптической накачки основного состояния делают возможным определение величины скорости оптического поглощения. Это позволило предложить и реализовать на димерах калия способ измерения концентрации двухатомных молекул в парах, не требующий труднодостижимой для двухатомных молекул информации об интеграле перекрывания контуров возбуждения и поглощения.

При ослабленном возбуждении, т.е. в линейном отклике ($\Gamma_p/\gamma^2 = \lambda \ll 1$), имеет место переход к известным методам исследования электронно возбужденных состояний двухатомных молекул методами тушения ЛИФ, кинетики радиационного распада, интерференции состояний. Их реализация в данной работе позволила получить следующие результаты.

1. Определять характеристики (τ_{sp} , g , Q_k) одного из комбинирующих уровней (верхнего), необходимые для расчета сигналов с участием нижнего уровня, принадлежащего основному состоянию.

2. Расширить существующую информацию о магнитных, радиационных и релаксационных константах путем получения новых данных для исследованных систем $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$, $Te_2(AO_u^+)$,

$Te_2(BO_u^+)$: времена жизни и силы электронного перехода, факторы Ланде, константы скорости и эффективные сечения столкновительных процессов.

Развитые и использованные в работе методы и непосредственно определяемые с их помощью величины для наглядности сведены в помещенную ниже таблицу.

В результате проведенных в настоящей работе исследований развито научное направление: комплексное исследование характеристик основного и электронновозбужденного состояний двухатомных молекул методами оптического выстраивания, ориентации и интерференции в системе магнитных подуровней.

Укажем некоторые возможные направления дальнейших исследований. Представляется перспективным и практически важным, во-первых, расширение круга изучаемых объектов с целью получения и систематизации информации о возможно большем числе двухатомных молекул. Во-вторых, методы могут быть в дальнейшем применены не только к двухатомным молекулам, но и к многоатомным молекулам в газовой фазе.

В качестве альтернативы лазерно-флуоресцентной регистрации может быть предложено осуществление регистрации интерференционных явлений в основном электронном состоянии молекул в варианте поляризационной спектроскопии поглощения (через дихроизм и дву-

Таблица

Методы оптического выстраивания и ориентации двухатомных молекул и получаемые характеристики состояния (δ - скорость релаксации основного состояния Ω , Γ_0 , Γ_2 - скорость релаксации заселенности и выстраивания возбужденного состояния ν , g_a , g_b - факторы Ланде, Γ_p - скорость поглощения).

Х-ка возбуждения (по времени)	Наличие внешн. магн. поля B	Действие светового поля	Измеряемый сигнал в лазерно-индуцир. фл-ции (ЛИФ)	Опред. величина	Раздел работы
1	2	3	4	5	6
Стационарное возбуждение	$B = 0$	Нелин.	Насыщение интенсивности $I(\Gamma_p/\delta)$ Деполаризация	Γ_p/δ	1.3, 1.4
		Линейн.	Тушение и деполаризация при столкновениях	Γ_0/Γ_{sp} Γ_2/Γ_0	1.5
	$B \neq 0$	Нелин.	Пересечение уровней основн. сост. $P(\omega_a/\delta)$	g_a/δ	3.2-3.5
		Линейн.	Пересечение уровней возбужд. состояния	g_b/Γ_2	3.6

I	2	3	4	5	6
Модулированное возбуждение	$B = 0$	Нелин.	Переходный процесс нижнего уровня $I(t)$	γ	2.1-2.3
		Линейн.	Переходный процесс верхнего уровня $I(t)$	Γ_0	2.4
	$B \neq 0$	Нелин.	Квантовые биения в кинетике, резонанс биений	γ, γ_a	4.2-4.4
		Линейн.	То же в линейном отклике	Γ_k, γ_B	-)*

)* - применение для возбужденного состояния не входило в задачу данной работы.

лучепреломление). Значительное усложнение экспериментальной методики (повышение требований к контуру линий ОКГ и условиям возбуждения ЖВ-переходов, требуемые очень высокие оптические свойства кювет, поляризаторов и других элементов, определенные трудности в извлечении информации и т.д.) здесь может быть скомпенсировано, например, отделением характеристик основного состояния от комбинирующего ЖВ-уровня возбужденного состояния.

Наконец, другим может быть сам метод создания оптического выстраивания и ориентации. Так, представляется перспективным для ряда приложений реализовать выстраивание и ориентацию высо-

ковозбужденных, термически не заселенных КВ-уровней основного электронного состояния в процессе их флуоресцентного заселения в спонтанных переходах. Регистрация, в частности, интерференционных явлений может быть осуществлена развитыми в настоящей работе методами, но во втором цикле поглощения с высоколежащих уровней и излучения резонансных серий. Интерес к релаксационным характеристикам таких уровней обусловлен тем, что именно на них часто идут лазерные переходы /23 - 27/, поэтому важно знать особенности скоростей релаксации, которые могут возникать вблизи диссоционного предела. Особый интерес представляют также магнитные свойства таких состояний ввиду ожидаемого аномально большого фактора Ланде из-за близости разлетного терма с незамкнутой электронной оболочкой /300/.

ж

ж

ж

Автор выражает глубокую и искреннюю признательность Э.К. Краулине, О.А.Шмиту, М.Л.Янсону за постоянный интерес к проводимому исследованию, за внимание и поддержку. Автор благодарен сотруднику Проблемной лаборатории спектроскопии М.Я.Таманису, сотрудникам кафедры экспериментальной физики М.П.Аузиньшу, И.Я. Пирагсу, Я.А.Харье, принимавшим участие в проводимых исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. - М.: Физматгиз, 1959. 288 с.
2. Kastler A. Quelques Suggestion concentrant la production optique et la detection optique d'une inegalite de population des niveaux.-J.Phys. et rad., 1950, tome 11, p.255-265.
3. Физический энциклопедический словарь. - М.: Сов. энциклопедия, 1983. 928 с.
4. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. - Л.: изд-во Ленинградского ун-та, 1975. 191 с.
5. Померанцев Н.М., Рьжков В.М., Скроцкий Г.В. Физические основы квантовой магнитометрии. - М.: Наука, 1972. 448 с.
6. Скроцкий Г.В., Изюмова Т.Г. Оптическая ориентация атомов и ее применения. - УФН, 1961, т. 73, вып. 3, с. 423-470.
7. Карвер Т. Оптическая накачка. - УФН, 1964, т. 84, вып. 2, с. 325-342.
8. Harper W. Optical pumping. - Rev. Mod. Phys., 1972, vol.,44, p. 169-249.
9. Series G.W. Thirty years of optical pumping.- Contemp. Phys., 1981, vol. 22, p. 487-509.
10. Александров Е.Б. Оптические проявления интерференции невырожденных атомных состояний. - УФН, 1972, т. 107, вып. 3, с. 592-622.
11. Hanle W. Über magnetische Beeinflussung der Polarization der Resonanzfluoreszenz.- Z. Für Physik, 1924, Bd.30, S.93-105.
12. Alexandrov E.B. Quantum beats.- In: Proceedings VI International

Conference on Atomic Physics. Zinatne, Riga.- *Zinatne*
Plenum Press, New York and London, 1979,
p. 521-534.

13. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. - М.: Наука, 1975. 278 с.
14. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. - Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.
15. Лазерная и когерентная спектроскопия. Под ред. Дж.Стейнфельда. - М.: Мир, 1982. 629 с.
16. Drullinger R.E., Zare R.N. Optical Pumping of molecules.- *J. Chem. Phys.*, 1969, vol.51, N 12, p.5532-5542.
17. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. - М.: Изд. иностр. лит., 1949. 404 с.
18. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. - М.: Наука, 1980. 319 с.
19. Demtröder W., Mc Clintock M., Zare R.N. Spectroscopy of Na_2 using laser-induced fluorescence. - *J. Chem. Phys.*, 1969, vol.51, N 12, p.5495-5508.
20. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: основные принципы и техника эксперимента. - М.: Наука, 1985. 608 с.
21. Brooks R.A., Anderson C.N., Ramsay N.F. Rotational magnetic moments of the alkali molecules.- *Phys. Rev.*, 1969, vol.136A, p.62-68.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. издание в 4-х томах. Том I, кн. I, 1978. 496 с. Том 4, кн. I, 2,

1982. 560 с.
23. Wellegehausen B. Optically pumped CW dimer lasers.- IEEE J. Quantum Electr., 1979, vol. QE-15, N 10, p. 1108-1130.
 24. Канорский С.И., Каслин В.М., Якушев О.Ф. Na_2 -лазер с оптической накачкой. - Квант. электр., 1980, т. 7, № 10, с. 2201-2203.
 25. Torouzkhanian A., Babaky O., Verges J., Willers R., Wellegehausen B. Investigation of Te_2 infrared fluorescence and new optically pumped continuous laser lines.- J. Molec. Spectr., 1985, vol. 113, N 1, p. 39-46.
 26. Wellegehausen B., Friede D., Steger G. Optically pumped continuous Bi_2 and Te_2 lasers.- Opt. Commun., 1978, vol. 26, N 3, p. 391-395.
 27. Гордиец Б.Ф., Панченко В.Я. Газовые лазеры с солнечным возбуждением. - УФН, 1986, т. 149, вып. 3, с. 551-576.
 28. Kastler A. New directions in atomic physics.- New Haven-London, Yale Univ. Press, 1972, p. 1-43.
 29. Звелто О. Принципы лазеров. М.: Мир, 1984. 396 с.
 30. Житников Р.А. Тез. докл. Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул (ВСООАМ). Ленинград, изд. ФТИ АН СССР, 1986, с. 3.
 31. Brossel J., Sagalyn P., Bitter F. The optical detection of radiofrequency resonance.- Phys. Rev., 1950, vol. 79, N 1, p. 225-226.
 32. Tanqo W.J., Link I.K., Zare R.N. Spectroscopy of K_2 using laser-induced fluorescence.- J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, N 10, p. 4264-4268.
 33. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузьяков Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. - М.: изд. Московского ун-та,

1984. 34I с.
34. Drullinger R.E., Zare R.N., Optical pumping of molecules. II. Relaxation studies.- J.Chem. Phys., 1973, vol.59, N 10, p.4225-4234.
 35. Wall L.S., Bartlett K.G., Edwards D.F. Selective excitation of molecular iodine.- Chem. Phys. Lett., 1973, vol.19, N 2, p.274-277.
 36. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Влияние концентрации паров на оптическую накачку Na_2 . - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн., 1975, вып. 4, с. 33-35.
 37. Clark R., Mc Caffery A.J. Laser fluorescence studies of molecular iodine. II. Relaxation of oriented ground and excited molecules.- Molec.Phys., 1978, vol.35, N 3, p.617-637.
 38. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Оптическая ориентация двухатомных молекул циркулярно поляризованным лазерным излучением. - Опт. и спектр., 1976, т. 41, вып. 6, с. 925-928.
 39. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Релаксация оптически накачанных молекул калия при столкновениях с атомами. - Тез. 6 Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений. Тбилиси: изд. АН ГССР, 1975, с. 202.
 40. Ferber R., Yanson M., Kraulina E., Schmit O. Atom-dimer interaction in laser excited alkali vapours.- Abstr. V Intern. Conf. on Atomic Physics, Berkeley, California, July 26-30, 1976, p.146-147.
 41. Грушевский В.Б., Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Релаксация оптически накачанных излучением $He-Ne$ лазера молекул K_2 при столкновениях с атомами. - Опт. и спектр., 1977. т. 42, вып. 5, с. 993-995.
 42. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Изучение оптической на-

качки основного состояния двухатомных молекул по поляризации лазерно возбужденной флуоресценции. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Сб. научн. трудов, вып. 6, Рига, изд. Латв. ун-та, 1977, с. 116-137.

43. Фербер Р.С. Определение констант и сечений релаксации Na_2 и K_2 в основном электронном состоянии методом лазерной оптической накачки. - Тез. 9 Всес. конф. по когерентной и нелинейной оптике, ч. 2, Ленинград, 1978, с. 54.
44. Фербер Р.С. Оптическое выстраивание и ориентация двухатомных молекул в основном электронном состоянии. - Изв. АН Латв. ССР, 1978, вып. 8, с. 85-99.
45. Фербер Р.С. Определение констант и сечений релаксации Na_2 и K_2 в основном электронном состоянии методом лазерной оптической накачки. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, т. 43, с. 419-423.
46. Ottinger Ch., Schöder M. Rate constants for collision induced transitions in groundstate Li_2 from two laser spectroscopies.-Chem.Phys., 1980, vol.45, N 21, p. 3533-3551.
47. Bergmann K., Engelhardt R., Hefter U., Witt J. State-resolved differential cross sections for rotational transitions in $Na_2 + Ne(He)$ collisions.- Phys. Rev. Lett., 1978, vol.40, N 22, p.1446-1450.
48. Bergmann K., Engelhardt R., Hefter U., Witt J. State-to-state differential cross sections for rotational transitions in $Na_2 + He$ - collisions.- J.Chem. Phys., 1979, vol.71, N 6, p. 2726-2739.
49. Bergmann K., Hefter U., Witt J. State-to-state differential cross sections for rotationally inelastic scattering of Na_2 by Ne.- J.Chem. Phys., 1980, vol. 72, N 9, p. 4777-4789.

50. Serri J.A., Morales A., Moskowitz W., Fritchard D.E., Becker C.H., Kinsey J.L. Observation of halos in rotationally inelastic scattering of Na_2 from Ar .- J.Chem. Phys, 1980, vol.72, N 11, p. 6304-6306.
51. Rosner S.D., Holt R.A., Gailey T.D. Measurement of the zero-field HFS of a single vibrational-rotational level of Na_2 by a laser-fluorescence molecular-beam-resonance technique.- Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 35, N 6, p. 758-788.
52. Adam A.G., Rosner S.D., Gailey T.D., Holt R.A. Coherence effects in laser-fluorescence molecular-beam magnetic resonance.- Phys.Rev.A, 1982, vol.26, N 1, p.315-322.
53. Dehmelt H.G., Jefferts K.B., Alignment of the H_2^+ by selective photodissociation .I. Phys. Rev., 1962, vol. 125, N 4, p. 1318-1322.
54. Dehmelt H.G., Jefferts K.B. Alignment of the H_2^+ by selective photodissociation. II.- Phys. Rev., 1968, vol. 165, N 1, p. 80-87.
55. Jefferts K.B., Rotational HFS spectra of H_2^+ molecular ions.- Phys. Rev. Lett., 1968, vol.20, N 2, p.39-41.
56. Jefferts K.B., Hyperfine structure in the molecular ion H_2^+ .- Phys. Rev. Lett., 1969, vol.23, N 26, p.1476-1478.
57. Костин Н.Н., Ходовой В.А., Хромов В.В., Чигирь Н.А. Оптическая накачка и диссоциация молекул рубидия под действием лазерного излучения. - Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 589-592.
58. Костин Н.Н., Ходовой В.А., Хромов В.В. Выжигание провала в спектре поглощения молекулярного рубидия гигантским импульсом излучения рубинового лазера. - Изв. АН СССР, сер. физ.,

1973, т. 37, с. 2093-2098.

59. Ling I.H., Wilson P.R. Molecular alignment and photofragment spectroscopy.- *J.Chem. Phys.*, 1976, vol.65, N 2, p. 881-891.
60. Васютинский О.С. Ориентация атомов в процессе фотодиссоциации молекул. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 457-459.
61. Васютинский О.С. К теории эффекта ориентации атомов в процессе фотодиссоциации молекул. - ЖЭТФ, 1981, т. 81, вып. 5, с. 1608-1620.
62. Васютинский О.С. Об угловой зависимости ориентации атомов, образующихся при фотодиссоциации молекул. - *Опт. и спектр.*, 1983, т. 54, вып. 4, с. 885-887.
63. Weber H.G., Glas H.J., Huber R., Kompitzas M., Schmidt G., Zu Putlitz G. Optical pumping method for studying nuclear-spin polarisation in alkali dimers.- *Z.Physik*, 1974, Bd.268, S. 91-95.
64. Gupta R., Happer W., Moe G., Park W. NMR of diatomic alkali molecules in optically pumped alkali vapours.- *Phys. Rev.Lett.*, 1974, vol.32, N 11, p. 574-577.
65. Kamke W., NMR of K_2 in optically-pumped potassium vapour.- *Phys. Lett.*, 1975, vol.55A, N.1, p.15-16.
66. Huber R., König F., Weber H.G. Magnetic shielding studies on alkali molecules Na_2 and Cs_2 by NMR.- *Z.Phys. A*, 1977, Bd.281, S. 25-33.
67. Sinha M.P., Caldwell C.D., Zare R.N. Alignment of molecules in gaseous transport.- *J.Chem. Phys.*, 1974, vol.61. N. 2, p.491-503.

68. Visser A.G., Bekooij J.P., Van der Meij L.K., De Vrengd C., Kroving J. Angular polarisation in molecular beams of I_2 and Na_2 . - Chemical Physics, 1977, vol.20, N 2, p.391-408.
69. Чайка М.П. Самовыстраивание молекулярного пучка. Тез. Всес. сем. по оптической ориентации атомов и молекул. Ленинград, изд. ФТИ АН СССР, 1986, с. 59-60.
70. Чайка М.П. Самовыстраивание молекулярного пучка. - Опт. и спектр., 1986, т. 60, вып. 6, с. 1003-1006.
71. Weber H.G., Bylicki F., Miksch G. Inversion of polarization by light induced stabilization. - Phys. Rev.A, 1984, vol.30, N 1, p.270-279.
72. Weber H.G., Miksch G. Unexpected properties of a quantum mechanical system. - Phys. Lett., 1984, vol.106A, N 56, p. 239 - 242.
73. Дашевская Е.И., Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Выстраивание атомов при столкновениях. - Тез. докл. 9 Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений, 1984, Рига, ч. I, с. 77.
74. Николаев Г.Н., Раутиан С.Г. Роль анизотропных столкновений в двухфотонных процессах в магнитном поле. Феноменологическое рассмотрение. - Квант. электроника, 1984, т. II, № 5, с. 1042-1052.
75. Teets R., Feinberg R., Hänsch T.W., Schawlow A.L. Simplification of spectra by polarization labeling. - Phys. Rev. Lett., 1976, vol.37, N 12, p. 683-686.
76. Schawlow A.L., Lasers, light and matter. - JOSA, 1977, vol. 67, N 1, p. 140 - 148.
77. Шалагин А.М. Определение релаксационных характеристик поляри-

- зационным методом в нелинейной спектроскопии. - ЖЭТФ, 1977, т. 73, вып. I, с. 99-III.
78. Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э. Терморегулятор. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, изд. Латв. ун-та, вып. 6, 1977, с. 144-149.
79. Орлов Р.В., Янсон У.В., Вейналд Я.Т. Схема счета фотонов на высокочастотном компараторе 52I SA2. - ПТЭ, 1977, вып. 4, с. 123-124.
80. Перцев А.И., Писаревский А.И. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение. - М.: Атомиздат, 1971. 98 с.
81. Брюховецкий А.П., Круминьш А.П., Пипин Э.В. Сопряжение ЭВМ "Электроника ДЗ-28" с периферийными устройствами "Оргтекст". - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Сб. научных трудов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1983, с. 175-180.
82. Брюховецкий А.П., Круминьш А.П., Пипин Э.В., Книпшис И.И. Измерительно-управляющий комплекс для исследования эффекта Ханле. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига. ЛГУ им. П.Стучки, 1985, с. 107-112.
83. Беннет В. Эффект образования провалов на линиях лазера на смеси гелий-неон. - В кн.: Лазеры. М.: Изд. иностр. лит., 1963, с. 207-242.
84. Ducloy M. Nonlinear effects in optical pumping of atoms by a highintensity multimode gas laser. General theory.- Phys. Rev. A, 1973, vol. 8, N 4, p. 1844 - 1859.
85. Деком Б., Дюмон М., Дюклой М. Линейные и нелинейные явления при лазерной оптической накачке. - В кн.: Лазерная спектроскопия атомов и молекул. М.: Мир, 1979, с. 325-391.
86. Котликов Е.Н., Кондратьева В.А. Влияние сильного электромаг-

- нитного поля на форму сигналов пересечения в нулевых магнитных полях. - *Опт. и спектр.*, 1980, т. 48, вып. 4, с. 667-674.
87. Bergmann K., Demtröder W. Inelastic collision cross sections of excited molecules. I. - *Z. Physik*, 1971, Bd. 243, N 1, S 1-13.
88. Bergmann K., Demtröder W. Inelastic collision cross sections of excited molecules. II, III. - *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1972, vol. 5, N 6, p. 1386 - 1395; N 11, p. 2098 - 2106.
89. Brunner T.A., Smith N., Karp A.W., Pritchard D.E. Rotational energy transfer in Na_2^* ($A^1\Sigma_u^+$) colliding with Xe, Kr, Ar, Ne, He, H_2 , CH_4 and N_2 : Experiment and fitting laws. - *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 74, N 6, p. 3324-3341.
90. Kurzel R.B., Steinfeld J.I., Hatzenbuehler D.A., Leroi G.E. Energy transfer processes in monochromatically excited iodine molecules. - *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, N 11, p. 4822 - 4831.
91. Бугрим Е.Д., Макренко С.И., Цикора И.Л. Об эффективности процессов колебательной дезактивации и тушения электронновозбужденной молекулы I_2 . - *Опт. и спектр.*, 1974, т. 37, вып. 6, с. 1065-1069.
92. Ennen G., Ottinger Ch. Rotation-vibration-translation energy transfer in laser excited Li_2 ($B^1\Pi_u$). - *Chem. Phys.*, 1974, vol. 3, N 2, p. 404 - 412.
93. Caughey T.A., Crosley D.R. Collision-induced energy transfer in the $B^3\Sigma_u^-$ state of diatomic sulfur. - *J. Chem Phys.*, 1978, vol. 69, N 6, p. 3379 - 3396.
94. Clyne M.A., Heaven M.C., Davis S.J. Laser-excitation studies of Br_2 . Collisional energy transfer involving resolved quantum states of excited Br_2 $B^3\Pi(0_u^+)$. - *J.C.S. Faraday Trans. 2*, 1980, vol, 76, p. 961 - 978.

95. Лебедь И.В., Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Индуцированные столкновительными переходами между вращательными уровнями атомных молекул в Π -состояниях. - *Опт. и спектр.*, 1977, т. 43, вып. 4, с. 636-644.
96. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. 558 с.
97. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. - М.: Наука, 1976. 191 с.
98. Дьяконов М.И., Перель В.И. Теория релаксации когерентности при диффузии резонансного излучения. - *ЖЭТФ*, 1964, т. 47, вып. 4, с. 1483-1495.
99. König F., Weber H.G. Relaxation studies of ground state Na_2 by optical pumping transients.- *Chem. Phys.*, 1980, vol.45, N 1, p. 91 - 100.
100. Атутов С.Н., Ермолаев И.М., Шалагин А.М. Светоиндуцированный ток в парах натрия. - *ЖЭТФ*, 1986, т. 90, вып. 6, с. 1963-1971.
101. Окуневиц А.И. О столкновительной релаксации в возбужденном состоянии при оптической ориентации атомов с произвольным значением углового момента. - *Опт. и спектр.*, 1981, т. 50, вып. 3, с. 443-449.
102. Ducloy M. Non-linear effects in optical pumping with lasers. General theory of the classical limit for levels of large angular momenta.- *J. Phys. B.: At. Molec. Phys.*, 1976, vol. 9, N 3, p. 357 - 381.
103. Насыров К.А., Шалагин А.М. Взаимодействие интенсивного излучения с атомами и молекулами при классическом вращательном движении. - *ЖЭТФ*, 1981, т. 81, вып. 5, с. 1649-1663.

104. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Классическое описание оптической накачки с разложением по мультиполям. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн., 1985, № 3, с. 3-9.
105. Суворов А.Е., Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С. Кинетика релаксации заселенности при тепловом движении молекул через лазерный луч. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Сб. научных трудов. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1981, с. 42-49.
106. Auzin'sh M.P., Ferber R.S., Pirags I.Ya. K_2 ground state relaxation studies from transient process kinetics.- J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1983, vol. 16, N 9, p. 2759 - 2771.
107. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. - М.: Наука, 1979. 527 с.
108. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Наблюдение квантовых биений в кинетике термализации двухатомных молекул в основном электронном состоянии. - Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, вып. 4, с. 132-134.
109. Аузиньш М.П. Поляризационные моменты в случае состояний с большим угловым моментом. - Опт. и спектр., 1986, т. 60, вып. 2, с. 406-410.
110. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. О превышении классического предела степени поляризации при нелинейном эффекте Ханле двухатомных молекул. - Опт. и спектр., 1985, т. 59, вып. 1, с. 11-16.
111. Berrat J.P., Density matrix formalism applied to light beat experiments. - Proc. Roy. Soc., 1961, vol. 263A, p. 371 - 377.
112. Cohen-Tannoudji G. Theorie quantique du cycle de pompage optique. - Ann. Phys., 1962, t.7, p. 423 - 460.

- II3. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. - М.: Мир, 1983. 247 с.
- II4. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. - М.: Наука, 1977. 319 с.
- II5. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. - Л.: Наука, 1975. 439 с.
116. Fano U. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. - Rev. Mod. Phys., 1957, vol.29, N 1, p. 74 - 93.
- II7. Дьяконов М.И. К теории резонансного рассеяния света на газе при наличии магнитного поля. - ЖЭТФ, 1964, т. 47, вып. 6, с. 2213-2221.
118. Omont A. Irreducible components of the density matrix. Applications to optical pumping. - Progr. Quant. Electr., 1977, vol.5, N 1, p. 69 - 138.
119. Ferber R.S., Okunevich A.I., Shmit O.A., Tamanis M.Ya. Lande factor measurements for the $^{130}\text{Te}_2$ electronic ground state.- Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 90, N 6, p. 476 - 480.
- I20. Аболтиньш А.Р., Фербер Р.С. Проявление эффекта резонанса биений основного состояния двухатомных молекул. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Сб. научных трудов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1983, с. 28-39.
121. Bain A.J., Mc Caffery A.J., Complete determination of state multipoles of rotationally resolved polarized fluorescence using a single experimental geometry.- J. Chem. Phys., 1984, vol.80, N 12, p. 5883 - 5892.

122. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. О проявлении релаксации поляризационных моментов основного состояния двухатомных молекул в кинетике переходного процесса. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн., 1984, № I, с. 16-20.
123. Фербер Р.С. Оптическая накачка и интерференция состояний в двухатомных молекулах. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Сб. научных трудов, Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1983, с. 3-27.
124. Engelke F., Hage H., Schille U. The $K_2 B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ band system. Crossed laser-molecular-beam spectroscopy using Doppler-free two photon ionization. - Chem. Phys. Lett., 1984, vol. 106, N 6, p. 535 - 539.
125. Luh W.T., Zafirooulos V., Kleiber P.D., Stwalley W.C., Heneghan S.P. Fluorescence of N_2 and K_2 excited by a gold vapor laser. - J. Mol. Spectr., 1985, vol. 111, N 2, p. 327 - 343.
126. Allegrini M., Bicchi P., Civilini M., Moi L. Spectroscopy of the $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ system of K_2 using the fluorescence induced by a Kr laser. - Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 92, N 1, p. 63 - 65.
127. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. - М.-Л.: изд. АН СССР, 1961. 380 с.
128. Johnson S.N., Sakurai K., Broida H.P. Fluorescence of Na_2 induced by a helium-neon laser at 632,8 and 640,1 nm. - J.Chem. Phys., 1970, vol. 52, N 12, p. 6441 - 6442.
129. Feinberg R., Teets R.E., Rubbmark J., Schawlow A.L. Ground state relaxation measurements by laser-induced depopulation. - J.Chem. Phys., 1977, vol.66, N 10, p. 4330 - 4333.
130. Kraulina E.K., Kopeikina E.K., Yanson M.L. Excitation energy transfer in atom-molecule interaction of sodium and potassium

- vapours. - Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 39, N 4, p. 565 - 567.
131. Янсон М.Л. Исследование столкновительных процессов переноса энергии при лазерном возбуждении паров щелочных металлов. - Изв. АН Латв. ССР, 1981, № 7, с. 83-93.
132. Янсон М.Л., Фербер Р.С. Столкновительные и диссоциативные процессы заселения и опустошения уровней атомов и молекул в парах щелочных металлов. - Тез. Сибирского совещания по спектроскопии, сент. 1981, Томск, с. 49.
133. Пирагс И.Я., Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Экспериментальные исследования спектра флуоресценции молекулы K_2 при возбуждении гелий-неоновым лазером. - В кн.: 7 Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1986, с. 128-132.
134. Dufayard J., Nedelec O. Collision transfers between CdH $A^2\Pi$ $v' = 0$ rotational states induced by He or Ar. - Chem. Phys., 1982, vol. 71, N 2, p. 279 - 288.
135. Mc Cormack J., Mc Caffery A.J. Collisional dynamics of excited NaK. II. Rotationally inelastic energy transfer. - Chem. Phys., 1980, vol. 51, N 3, p. 405 - 416.
136. Dyakonov M.I., Perel V.I. General inequalities for the relaxation constants of a spin density matrix. - Phys. Lett., 1972, vol. 41A, N 5, p. 451 - 452.
137. Окуневич А.И. Кинетика упругих и неупругих столкновений с перераспределением спиновой ориентации. - Опт. и спектр., 1983, т. 54, вып. 5, с. 787-794.

138. Isaksen S., Ramanujan P.S. Lifetime measurements of the $B^1\Pi_u$ state of K_2 molecules by zero-field level-crossing technique. - J.Chem. Phys. 1978, vol.69, N 5, p. 2259 - 2260.
139. Tango W., Zare R.N. Radiative lifetime of the $B^1\Pi_u$ state K_2 . - J.Chem. Phys., 1970, vol. 53, N 8, p. 3094 - 3100.
140. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. Lifetime-measurements of alkali-molecules excited by different laserlines. - Z. Physik, 1970, B.232, S. 462 - 472.
141. Lemont S., Giniger R., Flynn G.W. Radiative lifetime and quenching cross section of the $B^1\Pi_u$ state of K_2 by time correlated single photon counting using a mode-locked He-Ne laser. - J. Chem. Phys., 1977, vol. 86, N 10, p. 4509 - 4515.
142. Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Харья Я.А. Исследование релаксационных процессов при столкновении молекулы NaK с атомами инертных газов. - Тез. докладов 9 Всес. конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1984, с. 127.
143. Auzin'sh M.P., Ferber R.S., Harya Ya.A., Pirags I.Ya. The effect of collisions on the intensity and polarization of laser-induced $D^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ fluorescence from NaK . - Chem. Phys. Lett., 1986, vol. 124, N 2, p. 116 - 120.
144. Пирагс И.Я., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Определение полного сечения дезактивации $K_2(B^1\Pi_u, v', J')$ при соударениях с атомами калия и инертных газов. - Опт. и спектр., 1986, т. 61, вып. I, с. 29-32.
145. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamanis M.Ya. Ground state Hanle effect in optically aligned diatomic molecules Na_2 and K_2 . - Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 61, N 3, p. 441 - 444.

146. Breford E.J., Engelke F. Laser-induced molecular fluorescence in supersonic nozzle beams: application to the NaK $D^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ and $D^1\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$. - Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 53, N 2, p. 282 - 287.
147. Eisel D., Zevgolis D., Demtröder W. Sub-Doppler laser spectroscopy of the NaK molecule. - J.Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 5, p. 2005 - 2011.
148. Pfaff J., Stock M., Zevgolis D. Transition dipole moment of NaK and its dependence upon internuclear distance. - Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 65, N 2, p. 310 - 315.
149. Kato H., Noda C. Laser-induced fluorescence of NaK and the dissociated atoms. - J.Chem. Phys., 1980, vol. 73, N 10, p. 4940 - 4945.
150. Mc Cormack J., Mc Caffery A.J., Rowe M.D. The collision dynamics of excited NaK. I. Reactive K-NaK and elastic He - NaK collisions. - Chem. Phys., 1980, vol. 48, N 1, p. 121 - 130.
151. Mc Cormack J., Mc Caffery A.J. Perturbations in the $^1\Pi$ -states of NaK. - Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 64, N 1, p. 98 - 99.
152. Noda C., Kato H. Fluorescence of the $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ transitions of NaK and the dissociated atoms. - Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 86, N 4, p. 415 - 419.
153. Mehde M.S., Al-Imarah F.J.M., Mc Caffery A.J. The propensity rules re-examined: evidence for a long-lived complex in alkali diatomic - rare gas collisions. - Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 96, N 4, p. 595 - 598.
154. Ребане В.Н. Деполяризация резонансной флуоресценции при анизотропных столкновениях. - Опт. и спектр., 1968, т. 24, вып. 3, с. 309-315.

155. Manabe T., Yabuzaki T., Ogawa T. Theory of collisional transfer between orientation and alignment of atoms excited by a single-mode laser. - *Phys. Rev. A*, 1979, vol. 20, N 5, p. 1946 - 1957.
156. Петрашень А.Г., Ребане В.Н., Ребане Т.К. Зависимость формы линии от ее поляризации при столкновениях в пучках. - *Опт. и спектр.*, 1982, т. 53, вып. 6, с. 985-991.
157. Котликов Е.Н., Чайка М.П. Возникновение ориентации при облучении линейно-поляризованным нерезонансным светом. I. Описание в модели классического осциллятора. - *Опт. и спектр.*, 1983, т. 55, вып. 2, с. 242-245.
158. Лукомский П.Г., Полищук В.А., Чайка М.П. "Скрытая" анизотропия столкновений в низкотемпературной плазме. - *Опт. и спектр.*, 1985, т. 58, вып. 2, с. 474-475.
159. Manabe T., Yabuzaki T., Ogawa T. Observation of collisional transfer from alignment to orientation of atoms excited by a single-mode laser. - *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 46, N 10, p. 637 - 640.
160. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamaniš M.Ya. Lifetimes and Lande factors in the $A O_u^+$ and $B O_u^+$ states of $^{130}\text{Te}_2$. - *Chem. Phys. Lett.*, 1982, vol. 92, N 9, p. 393 - 397.
161. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Харья Я.А., Шмит О.А. Столкновительная релаксация электронновозбужденных молекул Te_2 . - В кн.: Тезисы докл. 9 Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений, ч. I, Рига, 1984, с. 128.
162. Корнеева И.В., Пашенкин А.С., Новоселова А.В., Приселков Ю.А. Определение давления насыщенного пара твердого теллура. - *ЖФХ*, 1957, т. 2, № 8, с. 1720-1724.
163. Убелис А.П. Температурная зависимость давления насыщенного пара теллура. - *ИФЖ*, 1982, т. 12, № 3, с. 427-434.

164. Barrow R.F., Du Parcq R.P. Rotational analysis of the $AO_u^+, BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ systems of gaseous Te_2 . - Proc. Roy. Soc. London A, 1972, vol. 327, p. 279 - 289.
165. Yee K.K., Barrow R.F. Observations on the absorption and fluorescence spectra of gaseous Te_2 . - J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1972, vol. 68, p. 1397 - 1403.
166. Stone T.J., Barrow R.F. Laser excited fluorescence spectra of gaseous Te_2 . - Can. J. Phys., 1975, vol. 53, p. 1976 - 1982.
167. Verges J., d'Incan J., Effantin C., Greenwood D.J., Barrow R.F. Laser-excited fluorescence of gaseous Te_2 studied by Fourier transform spectrometry. - J. Phys. B, 1979, vol. 12, N 10, p. 1301 - 1309.
168. Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Prosser S.J., Barrow R.F. The laser induced fluorescence spectrum of Te_2 studied by Fourier transform spectrometry. - Physica Scripta, 1982, vol. 25, p. 338 - 350.
169. Cagnac B. Orientation nucleaire par pompage optique des isotopes impairs du mercure. - Ann. Physique, 1961, Tome 6, N 3-4, p. 467 - 526.
170. Franzen W. Spin relaxation of optically aligned Rubidium vapor. - Phys. Rev., 1959, vol. 115, N 4, p. 850 - 856.
171. Bouchiat M.A., Grossetete F. Methodis experimentales d'etude de la relaxation d'une vafeur alcaline orientee optiquement. - J. de Physique, 1966, Tome 27, N 5-6, p. 353 - 366.
172. Hinchen J.J., Hoffis R.H. Rotation relaxation studies of HF using double resonance. - J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, N 7, p. 2732 - 2739.

173. Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Прямое измерение скорости термализации основного состояния молекул K_2 . - Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, вып. 10, с. 589-592.
174. Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Кинетика релаксации заселенности основного состояния K_2 при соударениях с Ar и Kr . - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Межвуз. сб., Рига: Латв. ГУ, 1981, с. 50-56.
175. Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Прямое измерение сечений термализации ($1, 72$) $\chi^1\Sigma_g^+$ -состояния молекул K_2 при соударениях с атомами инертных газов. - Тез. докл. 8 Всес. конференции по физике электронных и атомных столкновений, Ленинград, 1981, с. 121.
176. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. О проявлении релаксации поляризационных моментов различного ранга при столкновениях двухатомных молекул с атомами. - Тез. докл. 9 Всес. конференции по физике электронных и атомных столкновений, Рига, 1984, т. 1, с. 126.
177. Ребане В.Н., Ребане Т.К., Шерстюк А.И. О возможности наблюдения релаксации высших поляризационных моментов в электрическом квадрупольном излучении. - Опт. и спектр., 1981, т. 51, вып. 4, с. 753-755.
178. Мустель Е.Р., Парыгин В.Н. Методы модуляции и сканирования света. - М.: Наука, 1970. 295 с.
179. Ошерович А.Л., Веролайнен Я.Ф. Метод задержанных совпадений в атомной и молекулярной спектроскопии. - В кн.: Проблемы атмосферной оптики. Межвуз. сб. - Л.: изд. ЛГУ, 1979, с. 80-154.
180. Binkert Th., Tschanz H.P., Zinsli P.E. The measurement of fluorescence decay curves with the single-photon counting

- method and the evaluation of rate parameters. - J. of Luminescence, 1975, N 5, p. 187 - 217.
181. Knight A.E., Selinger B.K. Single photon decay spectroscopy. - Austr. J. Chem., 1973, N 26, p. 1 - 23.
182. Coates P.B. The correction for photon "pile-up" in the measurement of radiative lifetimes. - J. Phys. E, 1968, ser.2, vol. 1, p. 878-879.
183. Магдич Л.И., Панкратов В.М., Пономарева Н.М. Электрооптический модулятор света с полосой 100 МГц. - ПТЭ, 1968, в. I, с. 166-167.
184. Ferber R.S., Tamanis M.Ya. Lifetimes in the $A O_u^+$ state of $^{130}\text{Te}_2$. - Chem. Phys. Lett., 1983, vol.98, N 6, p.577-588.
185. Brebrick R.F. Tellurium vapour pressure and optical density at $370^\circ - 615^\circ$. - J. Phys. Chem., 1968, vol.72, N 3, p. 1032 - 1036.
186. Carlon J., Geurn Y., Lotrian J., Luc P. Measurements of lifetimes and quenching cross sections of the $A O_u^+$ state of $^{130}\text{Te}_2$ by laser-induced fluorescence. Preliminary results. - J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1982, vol. 15, p. 1841 - 1844.
187. Харья Я.А., Фербер Р.С., Шмит О.А. Зависимость силы электронного перехода от межъядерного расстояния для $A \rightarrow X$ и $B \rightarrow X$ переходов молекулы $^{130}\text{Te}_2$. - Опт. и спектр., 1986, т. 61, вып. 3, с. 470-473.
188. Troppe W.G., Carper W.R. Radiative lifetime of the Te_2 $B O_u^+$ and $A O_u^+$ states excited by a pulsed dye laser. - Chem. Phys. Lett, 1986, vol.123, N 6, p. 493 - 496.
189. Heaven M., Miller T.A., English J.H., Bondybey V.E. Laser induced fluorescence spectra of YAG-laser vaporized Se_2 . - Chem. Phys. Lett., 1982, vol.91, N 4, p. 251-257.

190. Wood R.W., Ellet A. Polarized resonance radiation in weak magnetic fields. - *Phys. Rev.*, 1924, vol. 24, N 2, p. 243-254.
191. Breit G. Quantum theory of dispersion. - *Rev. Mod. Phys.*, 1933, vol.5, p. 91-141.
192. Colegrove F.D., Franken P.A., Lewis P.R., Sands R.H. Novel method of spectroscopy with application to precision fine structure measurements. - *Phys. Rev. Lett.*, 1959, vol.3. N9, p. 420-422.
193. Новиков Л.Н., Показаньев В.Г., Скроцкий Г.В. Когерентные явления в системах, взаимодействующих с резонансным излучением. - *УФН*, 1970, т. 101, вып. 2, с. 273-302.
194. Показаньев В.Г., Скроцкий Г.В. Пересечение и антипересечение атомных подуровней и их применение в атомной спектроскопии. - *УФН*, 1972, т. 107, вып. 3, с. 623-656.
195. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В., Соломахо Г.И. Эффект Ханле. - *УФН*, 1974, т. 113, вып. 3, с. 597-625.
196. Dehmelt H.G. Slow-spin relaxation of optically polarized sodium atoms. - *Phys. Rev.*, 1957, vol.105, N 4, p. 1487 - 1489.
197. Александров Е.Б., Ходовой В.А. По поводу эксперимента Демелта. - *Опт. и спектр.*, 1963, т. 14, вып. 6, с. 823.
198. Mc Clintock M., Demtröder W., Zare R.N. Level-crossing studies of Na_2 using laser-induced fluorescence. - *J.Chem.Phys.*, 1969, vol.51, N 12, p. 5509-5521.
199. Zare R.N. Molecular level crossing spectroscopy., *J.Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, N 12, p. 4510 - 4518.
200. German K.R., Zare R.N. Measurements of the Hanle effect for the OH radical. - *Phys. Rev.*, 1969, vol.186, N 1, p. 9-13.

201. Wells W.C., Isler R.C. Measurements of the lifetime of the $A^1\Pi$ state of CO by level crossing spectroscopy. - Phys. Rev. Lett., 1970, vol. 24, p. 705 - 709.
202. Silvers S.I., Bergman T.H., Klemperer W., Level crossing and double resonance on the $A^1\Pi$ state of CS^+ . - J.Chem. Phys., 1970, vol. 52, N 9, p. 4385-4399.
203. Goedard G., Lehmann J.-C. Resonance optique et effect Hanle sur la molecule NO . - C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, tome 270, p. 1664-1678.
204. Broyer M., Vigue J., Lehmann J.-C. Rotational Lande factors in the $B^3\Pi_{0u^+}$ state of iodine. - Phys. Lett., 1972, vol. 40 A, N 1, p. 43 - 49.
205. Broyer M., Lehmann J.-C., Vigue J. G-factors and lifetimes in the B state of molecular iodine. - J. de Physique, 1975, tome 36, N 3, p. 235 - 241.
206. De Vlieger G., De Eisendrath H. Hanle effect in bromine molecules. - J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1977, vol. 10, N 12, p. 1463 - 1467.
207. Meyer K.A., Crosley D.R. Hanle effect lifetime measurements on selectively excited diatomic sulfur. - J.Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 4, p. 1933 - 1941.
208. Goedard G., Lehmann J.-C. Effect Hanle et resonance en lumiere modulee sur le niveau B^1_u , $v' = 0$, $j = 105$ de la molecule $^{80}Se_2$ excitee par la raie 4727 A d'un laser a argon ionise. - C.R.Acad. Sc. Paris, Ser.B, 1975, tome 280, p. 471 - 474.
209. Котликов Е.Н. Эффект Ханле на вращательном уровне состояния $B^3\Pi_g$ азота. - Опт. и спектр., 1976, т. 41, вып. 5, с. 730-735.

210. Котликов Е.Н., Брюховецкий А.П. Определение времен жизни и сечений деполаризующих соударений вращательных уровней $3d \ ^1\Pi_g$ состояний водорода. - *Опт. и спектр.*, 1980, т. 49, вып. 6, с. 1105-1109.
211. Feld M.S., Sanchez A., Javan J. Theory of stimulated level crossing - In: *Proc. Intern. Colloq. on Doppler-free Spectroscopic Methods for Simple Molec. systems*. Paris, CNRS, 1974, N 217, p. 87-101.
212. Broyer M., Dalby F.W., Vigue J., Lehmann J.-C. Observation of new effect on the fluorescence of I_2 , excited by Ar^+ and Kr^+ laser.- *Can.J.Phys.*, 1972, vol.51, N 2, p. 226 - 228.
213. Solartz R., Levy D. Non-linear level crossing in the $X^1\Sigma_g^+$ state of iodine. - *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 17, N 1, p. 35 - 38.
214. Ducloy M., Vigue J., Broyer M. Laser saturated Hanle effect: power-broadening and deformation of the lorentzian shape.- In: *Spectroscopic Sans Largeur Doppler de Systemes Moleculaires Simples*, Colloq. Internat., du C.N.R.S., Paris. 1974, N 217, p. 241 - 246.
215. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Эффект Ханле в $X^1\Sigma_g^+$ - состоянии K_2 . - *Матер. 18 Всес. съезда по спектроскопии*, Горький. Теоретическая спектроскопия. М.: АН СССР, 1977, с. 17-20.
216. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Изучение столкновительной релаксации оптической накачки основного состояния K_2 по сигналу Ханле. - *Тез. 7 Всес. конференции по физике электронных и атомных столкновений*, Петрозаводск, 1978, с. 92.

217. Ferber R.S., Schmit O.A., Tamanis M.Ya. Ground state Hanle effect in optically aligned diatomic molecules., Abstr. VI Intern. Conf. on Atomic Physics, Riga, Zinatne, 1978, p. 345 - 346.
218. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Эффект Ханле в основном $\chi^1\Sigma_g^+$ состоянии молекул K_2 и Na_2 . - В кн.: Сенсibilizированная флуоресценция смесей паров металлов. Межвузовский сборник. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1979, вып. 7, с. 53-67.
219. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Нелинейные явления в эффекте Ханле молекул $^{130}Te_2$. - Тез. II Всес. конференции по когерентной и нелинейной оптике. Киев, 14-17 окт. М.: 1980, ч. I, с. 306-307.
220. Ferber R.S., Schmit O.A., Tamanis M.Ya. Ground state Hanle effect studies in $^{130}Te_2$. - In: Abstr. of IX National Conf. on Molecular spectroscopy with International Participation, Bulgaria, Albena 29 sept.-3 okt., 1980, p.169.
221. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Определение констант столкновительной релаксации $^{130}Te_2$ в основном электронном состоянии методом эффекта Ханле. - Тез. 8 Всес. конференции по физике электронных и атомных столкновений. Ленинград, 22 сент.- 2 окт., Л., 1981, с. 119.
222. Ferber R.S., Schmit O.A., Tamanis M.Ya. Ground state Hanle effect and the resonance of beats in $^{130}Te_2$. - In: Abstr. of European Conf. on Atomic physics. W.Germany, Heidelberg, 1981, p. 321-322.
223. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Эффект Ханле и столкновительная релаксация основного состояния $^{130}Te_2$. - Опт. и спектр., 1982, т. 53, вып. 4, с. 755-758.

224. Büchler A., Meschi D.J. The magnetic moment of Se_2 . - J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, № 8, p. 3526 - 3590.
225. Ducloy M., Gorza M.P., Decomps B. Higher order nonlinear effects in a gas laser. - Opt. Commun., 1973, vol.8, № 1, p. 21 - 23.
226. Gawlik W., Kowalski J., Neumann R., Trager F. Observation of the electric hexadecapole moment of free Na atoms in a forward scattering experiment. - Opt. Commun., 1974, vol.12, p. 400 - 404.
227. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Одновременное определение фактора Ланде и скорости релаксации основного состояния двухатомных молекул по эффекту Ханле. - Опт. и спектр., 1985, т. 59, вып. 6, с. 1328-1331.
228. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Проявление поляризационного момента шестого ранга в сигнале Ханле основного электронного состояния димеров. - Опт. и спектр., 1983, т. 55, вып. 6, с. 1105-1108.
229. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Проявление поляризационных моментов высокого ранга при лазерной оптической накачке двухатомных молекул. - Тез. докладов 19 Всес. съезда по спектроскопии: Томск, 1983, т. 2, с. 56-58.
230. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Ориентированный газ двухатомных молекул в магнитном поле. - ЖТФ, 1985, т. 55, № 8, с. 1591-1597.
231. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Проявление поляризационных моментов высокого ранга в сигналах пересечения уровней оптически выстроенного либо ориентированного основного состояния двухатомных молекул. - Тез. докл. Всес. семинара по оптической

- ориентации атомов и молекул. Ленинград, ФТИ АН СССР, 1986, с. 168-169.
232. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. - М.: ИЛ, 1959. 756 с.
233. Ребане Т.К. Простая модель для вращательного магнитного момента молекулы. - Вестник Ленинградского ун-та, 1965, № 4, с. 30-35.
234. Guedard G., Lehmann J.-C. Pulsed dye-laser studies in the $8^3\Sigma_u^-$ state of Se_2 . Lande Factors and perturbations. - Faraday Discussions of the Chem. Soc., 1981, N 71, p. 143 - 150.
235. Guedard G., Lehmann J.-C. Lande factors measurements in the $3^3\Sigma_u^+$ state of $^{80}Se_2$. - J. de Physique-Lettres, 1977, vol. 38, N 1, p. 185 - 186.
236. Александров Е.Б. Биения в люминесценции при импульсном возбуждении когерентных состояний. - Опт. и спектр., 1964, т. 17, вып. 5, с. 957-960.
237. Dodd J.N., Kaul R.D., Warrington D.M. The modulation of resonance fluorescence excited by pulsed light. - Proc. Phys. Soc., 1969, vol. 84, N 1, p. 176 - 178.
238. Подгорецкий М.И., Хрусталеv О.А. О некоторых интерференционных явлениях в квантовых переходах. - УФН, 1963, т. 81, вып. 2, с. 217-247.
239. Dodd J.N., Series G.W. Theory of modulation of light in a double resonance experiment. - Proc. Royal Soc., Ser. A, 1961, vol. 263, N 1322, p. 353 - 370.
240. Haroche S. Quantum beats and timeresolved fluorescence spectroscopy. - In: High-resolved laser spectroscopy. Ed. K. Shimoda, Springer, Berlin, 1976, p. 253-311.

241. Dodd J.N., Series G.W. Time resolved fluorescence spectroscopy.- In: Progress in Atomic Spectroscopy, edit. by W. Hanle and H.Kleinpoppen. Plenum Publishing Corp., 1978, p. 639 - 677.
242. Gornik W., Kaiser D., Lange W., Luther J., Schulz H.H. Quantum beats under pulsed dye laser excitation.- Opt. Commun., 1972, vol. 6, N 2, p.327-329.
243. Schenk P., Hilborn R.C., Matcaff H. Time-resolved fluorescence from Ba and Ca excited by a pulsed tunable dye laser.- Phys. Rev. Lett., 1973, vol. 31, N 4, p. 189 - 192.
244. Mlynek J., Drake K.H., Lange W. Observation of transient and stationary Zeeman coherence by polarization spectroscopy.- In: Proc. of the 4-th intern. conf., Tegernsee 1979, Springer series in optical sciences, Berlin, 1979, vol. 21, p. 616-618.
245. Wallenstein R., Paisner J.A., Schawlow A.L. Observation of Zeeman quantum beats in molecular iodine.- Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, N 24, p. 1333 - 1336.
246. Luypaert R., Van Graen J., Coremans J., De Vlioger G. Rotational Lande factors of single rotational states in bromine.- J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1981, vol. 14, N 7, p. 2575 - 2584.
247. Watanabe H., Tsuchiya S. Quantum beats in the fluorescence of jet-cooled SO_2 under a weak magnetic field.- J.Phys. Chem., 1983, vol. 87, p. 906 - 908.
248. Brucat P.J., Zare R.N. NO_2 $\tilde{A} \ ^2\text{B}_2$ state properties from Zeeman quantum beats. - J.Chem. Phys., 1983, vol. N 1, p. 100 - 111.

249. Lebow P., Raab F., Metcalf M. Measurement of g-factors by quantum beats in the OH free radical.- *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol. 42, N 2, p. 85 - 88.
250. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Зеemanовские квантовые биения в переходном процессе после оптического опустошения основного электронного состояния двухатомных молекул. - *ЖЭТФ*, 1986, т. 90, вып. 4, с. 1182-1190.
251. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Квантовые биения в основном электронном состоянии двухатомных молекул. - В кн.: *Процессы переноса энергии в парах металлов. Сб. научн. трудов*, Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1985, с. 3-12.
252. Александров Е.Б. Квантовые биения резонансной люминесценции при возбуждении модулированным светом. - *Опт. и спектр.*, 1963, т. 14, вып. 2, с. 436-438.
253. Corney A., Series G.W. Double resonance excited by modulated light.- *Proc. Phys. Soc.*, 1964, vol. 83, N 1, p. 213 - 216.
254. Константинов О.В., Перель В.И. Когерентность состояний при рассеянии модулированного света. - *ЖЭТФ*, 1963, т. 45, вып. 2(8), с. 279-284.
255. Александров Е.Б., Константинов О.В., Перель В.И., Холовой В.А. Модуляция рассеянного света с помощью параметрического резонанса. - *ЖЭТФ*, 1963, т. 45, вып. 3(9), с. 503-509.
256. Александров Е.Б., Козлов В.П. К теории модуляции люминесценции, возникающей при интерференции когерентно возбужденных невырожденных состояний. - *Опт. и спектр.*, 1964, т. 16, вып. 3, с. 533-535.

257. Bell W.E., Bloom A.L. Optically driven spin precession. - Phys. Rev. Lett., 1961, vol. 6, N 6, p. 280 - 281.
258. Иванов Э.И., Чайка М.П. Наблюдение интерференционных биений в спонтанном излучении гелий-неонового лазера. - Опт. и спектр., 1970, т. 29, вып. I, с. 124-127.
259. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Зеемановские квантовые биения в переходном процессе при импульсном оптическом выстраивании основного электронного состояния двухатомных молекул. - Тез. Всес. семинара по оптической ориентации атомов и молекул, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1986, с. 164-165.
260. Аузиньш М.П., Суворов А.Е., Фербер Р.С. Описание нелинейного резонанса биений в двухатомных молекулах в модели дипольных осцилляторов. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн., 1985, № 6, с. 49-52.
261. Аузиньш М.П., Фербер Р.С. Наблюдение резонанса квантовых биений между магнитными подуровнями $s/\Delta M = 4$. - Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, вып. 8, с. 376-378.
262. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Нелинейный резонанс биений в молекулах K_2 . - Тез. Всес. семинара по оптической накачке атомов и молекул, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1986, с. 166-167.
263. Аузиньш М.П., Насыров К.А., Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шалагин А.М. Резонанс квантовых биений в системе магнитных подуровней основного состояния молекул. - ЖЭТФ, 1987, т. 92, вып. 5, с. 1590-1600.
264. Самарский А.А., Николаев Е.С. Методы решения сеточных уравнений. - М.: Наука, 1978. 598 с.
265. Коробов Н.М. Теоретикочисловые методы в приближенном анали-

- зе. - М.: Физматгиз, 1963. 224 с.
266. Фербер Р.С. Спектроскопия квантовых биений в основном электронном состоянии димеров. - Тез. докладов 10 Юбилейной национальной конференции по атомной спектроскопии с междунаучным участием, НРБ, Велико Тырново, 1-5 сент. 1982 г., с. 80.
267. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Лазерная спектроскопия квантовых биений в основном электронном состоянии двухатомных молекул. - В кн.: Тез. докладов 19 Всес. съезда по спектроскопии, ч. I, Томск: Томский филиал АН СССР, 1983, с. 309-311.
268. Hougen J.T. The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules.- NBS Monograph , 1970, 115, p. 1 - 52.
269. Meschi D.J., Searcy A.W. Investigation of magnetic moments of S_2 , Se_2 , Te_2 , Se_6 and Se_5 by the Stern-Gerlach magnetic deflection method.- J. Chem. Phys. 1969, vol. 51, N 11, p. 5134 - 5138.
270. Фриш С.Э. Определение концентрации нормальных и возбужденных атомов и сил осцилляторов методами испускания и поглощения света. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970, с. 7-62.
271. Пенкин Н.П. Определение сил осцилляторов спектральных линий атомов. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970, с. 63-109.
272. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Проблемы описания интенсивностей электронных спектров двухатомных молекул в адиабатическом приближении. - УФН, 1983, т. 140, № I, с. 75-96.
273. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Статистическая теория бимолеку-

- лярных реакций. - В кн.: Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1974, с. 8-67.
274. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. - М.: Атомиздат, 1968. 43 с.
275. Molof R.W., Miller T.M., Schwartz H.L., Bederson B., Park J.T. - Measurements of the average electric dipole polarizabilities of the alkali dimers. - J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 4, p. 1816 - 1822.
276. Müller W., Meyer W. Static dipole polarizabilities of Li_2 , Na_2 and K_2 . - J. Chem. Phys., 1986, vol. 85, N2, p. 953-957.
277. Пирагс И.Я., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Столкновительная дезактивация энергии возбуждения в $K_2(B^1\Pi_u)$. - В кн.: Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц. Межвузовский сборник научных трудов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1987, с. 39-49.
278. Fell C.P., Brunt J., Harkin C.G., Mc Caffery A.J. Complex in collisions. Evidence from an inverse temperature dependence. - Chem. Phys. Lett., 1986, vol. 128, p. 87 - 90.
279. Янсон М.Л., Грушевский В.Б. Некоторые особенности передачи возбуждения при столкновении щелочных молекул с атомами калия и натрия. - Опт. и спектр., 1983, т. 53, вып. 6, с. 974-975.
280. Alexander M.H. M-dependence in rotationally inelastic collisions in cell experiments: Implications of an irreducible tensor expansion for molecules in $^1\Sigma$ electronic states. - J. Chem. Phys., 1983, vol. 78, N 11, p. 6754 - 6762.

281. Monchick L. Generalized reorientation cross sections. II. Scattering frame transformations and propensity rules. - J. Chem. Phys., 1984, vol. 80, N 9, p. 4129-4132.
282. Armstrong B.H., Nicholls R.W. Emission, absorption and transfer of radiation in heated atmospheres. - In: International series of monographs in Natural Philosophy, N.Y., Pergamon Press, 1972, p. 285.
283. Лавров Б.П. Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы. - В кн.: Химия плазмы. Вып. II / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1984, с. 45-92.
284. Stolyarov A.V., Kuz'menko N.E. A new approach to the estimation of accuracy of calculations of vibrational wavefunctions and radiative parameters. - Spectroscopy Lett., 1985, vol. 18, p. 671 - 678.
285. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. - М.: Наука, 1983. 558 с.
286. Daily J.W. Saturation effects in laser induced fluorescence spectroscopy. - Appl. Opt., 1977, vol. 16, N 4, p. 568 - 576.
287. Mailänder M. Determination of absolute transition probability and particle densities by saturated fluorescence excitation. - J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N 3, p. 1256 - 1264.
288. Bonczyk P.A., Shirley J.A. Measurement of CH and CN concentration in flames by laser-induced saturated fluorescence. - Combust. flame, 1979, vol. 34, p. 253 - 258.

289. Lucht R.P., Sweeny D.W., Laurendeau N.M. Laser-saturated fluorescence measurements of OH concentration in flames. - Combust. Flame, 1983, vol. 50, N 1, p. 189 - 197.
290. Salmon J.T., Laurendeau N.M. Analysis of probe volume effects associated with laser-saturated fluorescence measurements. - Appl. Opt., 1985, vol. 24, N 9, p. 1313-1321.
291. Vu T.H., Koch M.E., Stwalley W.C. Determination of the absolute concentration of Na₂ by laser-induced fluorescence with photon counting. - High Temperature Science, 1982, vol. 15, p. 311 - 319.
292. Фербер Р.С., Пирагс И.Я. Способ определения концентрации двухатомных молекул в высокоразреженных парах. - Авторское свидетельство по заявке № 4094956/31-25, положительное решение от 22.01.87.
293. Фриш С.Э. Некоторые вопросы интенсивности спектральных линий. - УФН, 1951, т. 43, вып. 4, с. 512-535.
294. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов электронно-колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул. - УФН, 1974, т. 113, вып. 2, с. 285-325.
295. Verma K.K., Vu T.H., Stwalley W.G., New observations and analysis of the Na₂ molecule. - J. Mol. Spectr., 1981, vol. 85, N 1, p. 131 - 149.
296. Demtröder W., Stetzenbach W., Stock M., Witt J. Lifetimes and Franck-Condon factors for the $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ system of Na₂. - J. Molec. Spectr., 1976, v. 61, p. 382-394.

297. Дмитриев В.Д., Холопов Г.К. Спектральная лучеиспускательная способность вольфрамовой ленты в видимой и ближней ИК области. - ЖПС, 1967, т. 6, вып. 4, с. 425-430.
298. Effantin C., D'Incan J., Verges J., Machरणон M.T., Barrow R.F. A new singlet state of Te_2 . - Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 70, N 3, p. 560 - 562.
299. Degenkolb E.O., Mayfarth H., Steinfield J.I. Laser-excited fluorescence of tellurium vapor.- Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 8, N 3, p. 288 - 290.
300. Ребане Т.К. Магнитные свойства молекул с замкнутыми электронными оболочками. - В кн.: Современные проблемы квантовой химии. Сб. научных трудов / Под ред. М.Г. Веселова.-Л.: Наука, 1986, с. 165-211.
301. Stevens W.J., Konowalow D.D., Ratcliff L.B. Electronic structure and spectra of the lowest states of NaK.- J.Chem. Phys., 1984, vol.80, N 3, p.1215 - 1224.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция
- ЛП – линейно-поляризованный
- МНК – метод наименьших квадратов
- ОСА – однофотонный статистический анализ
- ПМ – поляризационный момент
- СТР – статистическая теория реакции
- СТС – сверхтонкая структура
- СФ – счетчик фотонов
- ФФК – фактор Франка-Кондона
- ЦП – циркулярно-поляризованный
- ЦПУ – цифropечатающее устройство

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение I. Спектроскопические константы молекул Na_2
 K_2 , NaK , Te_2

В таблицах П.1 - П.4 приведены спектроскопические молекулярные постоянные для термов, переходы между которыми реализованы в настоящей работе. Из имеющихся в литературе данных выбраны те, которые представляются наиболее достоверными на данный момент. Используются как традиционные обозначения констант /17/, так и обозначения в виде коэффициентов Данхема Y_{LK} ; о связи между ними см. /22/.

В табл. П.5 приведены известные из литературных данных значения констант радиационного распада (времен жизни) ЭКВ-уровней $Na_2(B^1\Pi_u)$, $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$.

Схемы термов исследуемых молекул приведены на рис. П.1 - П.4 (для Na_2 , K_2 по спектроскопическим константам из /22/).

Таблица III. I

Спектроскопические константы $^{23}\text{Na}_2$ (см $^{-1}$)

Константы		$X'\Sigma_g^+$	$A'\Sigma_u^+$	$B'\Pi_u$
Y_{10}	ω_e	159,10939	117,32322	124,444276
$-Y_{20}$	$\omega_e x_e$	0,7241962	0,3575834	0,75993491
Y_{30}	$\omega_e y_e$	-0,15359361 10^{-2}	-0,5167113 10^{-5}	-0,40189161 10^{-3}
Y_{01}	B_e	0,15474008	0,11078407	0,12588689
$-Y_{11}$	α_1	0,86826826 10^{-3}	0,54883674 10^{-3}	0,93592727 10^{-3}
Y_{21}	α_2	-0,42855322 10^{-5}	0,162516111 10^{-7}	-0,53287150 10^{-5}
$-Y_{31}$	α_3	-0,91187928 10^{-10}	-	0,42223071 10^{-9}
$-Y_{02}$	D_e	0,58972142 10^{-6}	0,38816028 10^{-6}	0,51866961 10^{-6}
Y_{12}	β_1	0,30068031 10^{-8}	-	0,37995526 10^{-8}
	T_e		14680,581	20319,166
	D_0	59111	7653,6	2642

Спектроскопические константы $^{39}\text{K}_2$ (см^{-1})

Молек. константа		$X^1\Sigma_g^+$ /125/	$B^1\Pi_u$ /124/
Y_{10}	ω_e	92,3633	74,8817
$-Y_{20}$	$\omega_e x_e$	$3,2637 \cdot 10^{-1}$	$3,269 \cdot 10^{-1}$
Y_{30}	$\omega_e y_e$	$-4,8063 \cdot 10^{-4}$	$-1,886 \cdot 10^{-3}$
Y_{01}	B_e	$5,62123 \cdot 10^{-2}$	$4,822 \cdot 10^{-2}$
$-Y_{11}$	α_1	$2,12208 \cdot 10^{-4}$	$2,309 \cdot 10^{-4}$
Y_{21}	α_2	$-0,49747 \cdot 10^{-6}$	$-2,364 \cdot 10^{-6}$
$-Y_{31}$	α_3	$0,90078 \cdot 10^{-7}$	
$-Y_{02}$	D_e	$8,74288 \cdot 10^{-8}$	$7,960 \cdot 10^{-8}$
Y_{12}	β_1		$-9,092 \cdot 10^{-10}$
Y_{01}	Y_{01}		$2,2 \cdot 10^{-6}$
	T_e		15377,1562

Таблица ПІ.3

Спектроскопические константы ^{23}Na ^{39}K (см⁻¹)

Константы	$\chi'\Sigma^+$	$D'\Pi$
Y_{10}	124,02872	82,782393
Y_{20}	-0,49589909	-0,44273651
Y_{30}	-0,72665805 10^{-3}	-0,29164481 10^{-2}
Y_{40}	-0,21584953 10^{-4}	-0,11106166 10^{-3}
Y_{50}	-0,11620137 10^{-6}	-
Y_{60}	0,25575164 10^{-8}	-
Y_{70}	-0,48282567 10^{-10}	-
Y_{01}	0,95218624 10^{-1}	0,67727296 10^{-1}
Y_{11}	-0,45117930 10^{-3}	-0,45047781 10^{-3}
Y_{21}	-0,16853227 10^{-5}	0,19051900 10^{-5}
Y_{31}	-0,10801002 10^{-6}	-0,43407680 10^{-6}
Y_{41}	0,21276276 10^{-8}	-
Y_{51}	-0,33389837 10^{-10}	-
Y_{02}	-0,22351676 10^{-6}	-0,19350829 10^{-6}
Y_{12}	-0,15963863 10^{-8}	0,42882959 10^{-8}
Y_{22}	-0,27811511 10^{-10}	-0,43643245 10^{-9}
Y_{32}	0,17349603 10^{-11}	-
Y_{03}	0,51829907 10^{-12}	0,23716096 10^{-12}
Y_{13}	0,79636806 10^{-14}	-0,12864794 10^{-12}
Y_{01}		0,11618826 10^{-4}
T_e		20089,594

Таблица П1.4

Спектроскопические константы (см^{-1}) электронных состояний
 $^{130}\text{Te}_2$ /298/

Терм	T_e	ω_e	$x_e \omega_e$	$10^2 \beta_e$	$10^4 \alpha_e$
$B1_u$	22221,9	150,5	1,98	3,220	2,75
$B0_u^+$	22207,4	162,3	0,45	3,254	1,25
$A0_u^+$	19450,8	143,6	0,45	3,124	1,33
$B^1\Sigma_g^+$	9600,2	228,95	0,585	3,875	0,953
$X1_g$	1975,0	250,03	0,515	3,982	1,002
$X0_g^+$	0	247,04	0,517	3,967	0,992

Таблица П.5

Литературные данные о временах жизни двухатомных молекул $Na_2(B^1\Pi_u)$, $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi)$

Объект	ν'	J'	τ_{sp} , нс	Литература
$Na_2(B^1\Pi_u)$	0	152	$7,52 \pm 0,2$	/296/
	1	60	7,16	"
	2	82	7,14	"
	5	37	7,10	"
	5	124	7,38	"
	6	27	7,05	"
	6	43	7,10	"
	7	98	7,28	"
	9	38	7,11	"
	9	98	7,24	"
	10	12	7,13	"
	17	38	7,34	"
	29	25	7,41	"
$K_2(B^1\Pi_u)$	$\Sigma \nu', J'$		$9,65 \pm 0,3$	/140/
			12,44	/139/
			<u>$12,2 \pm 0,2$</u>	/141/ <i>unpubl.</i>
	2	13	$10,4 \pm 0,7$	/138/
	2	14-20	$11,7 \pm 0,6$	"
	3	16	$10,8 \pm 1,2$	"
$^{23}Na \ ^{39}K$ ($D^1\Pi$)	1	67	$18,6 \pm 0,3$	/148/
	7	23	20,0	"
	10	102	17,9	"
	17	34	16,1	"

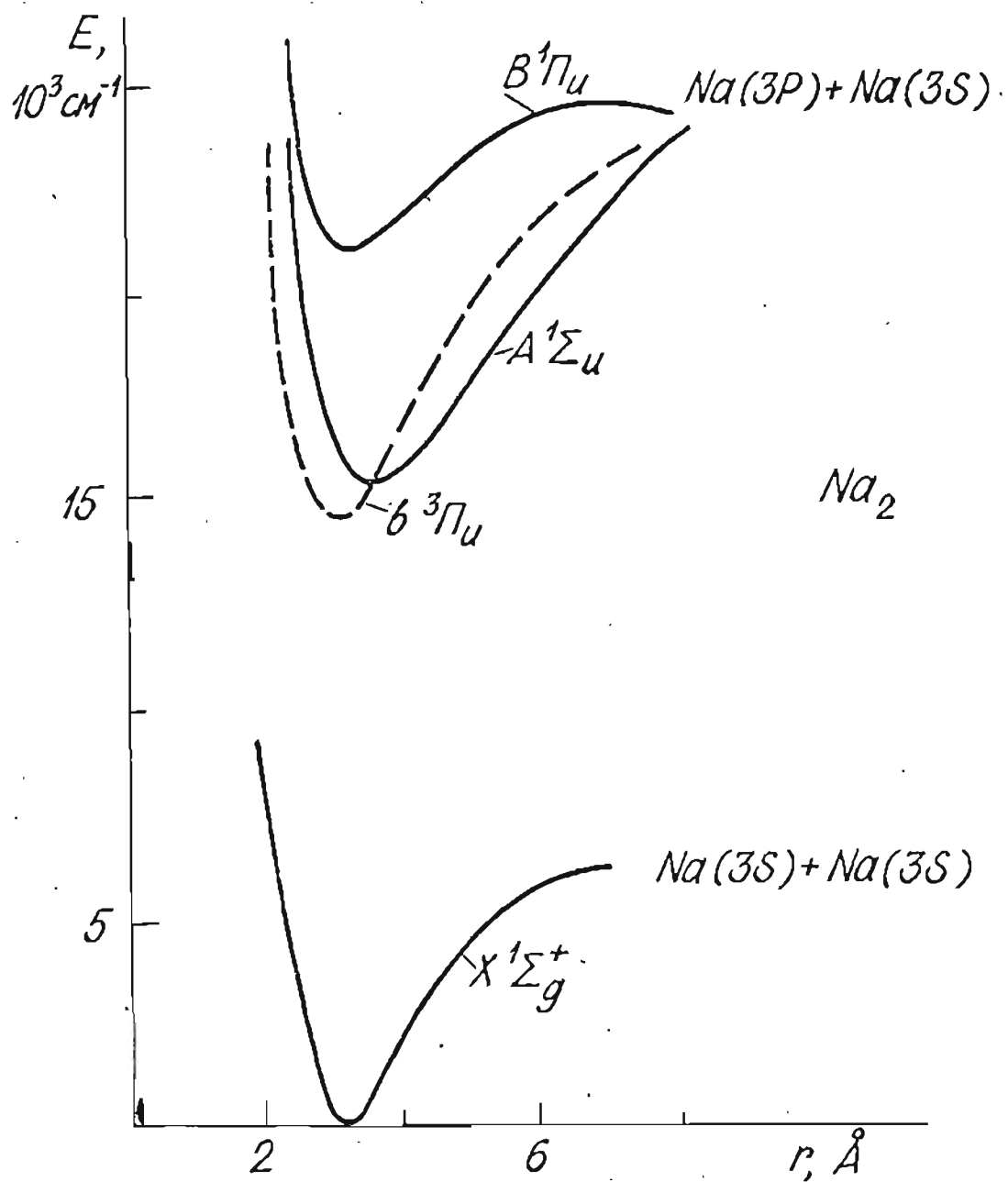


Рис. III.1. Наиболее изученные спектроскопическими методами низколежащие термы Na_2

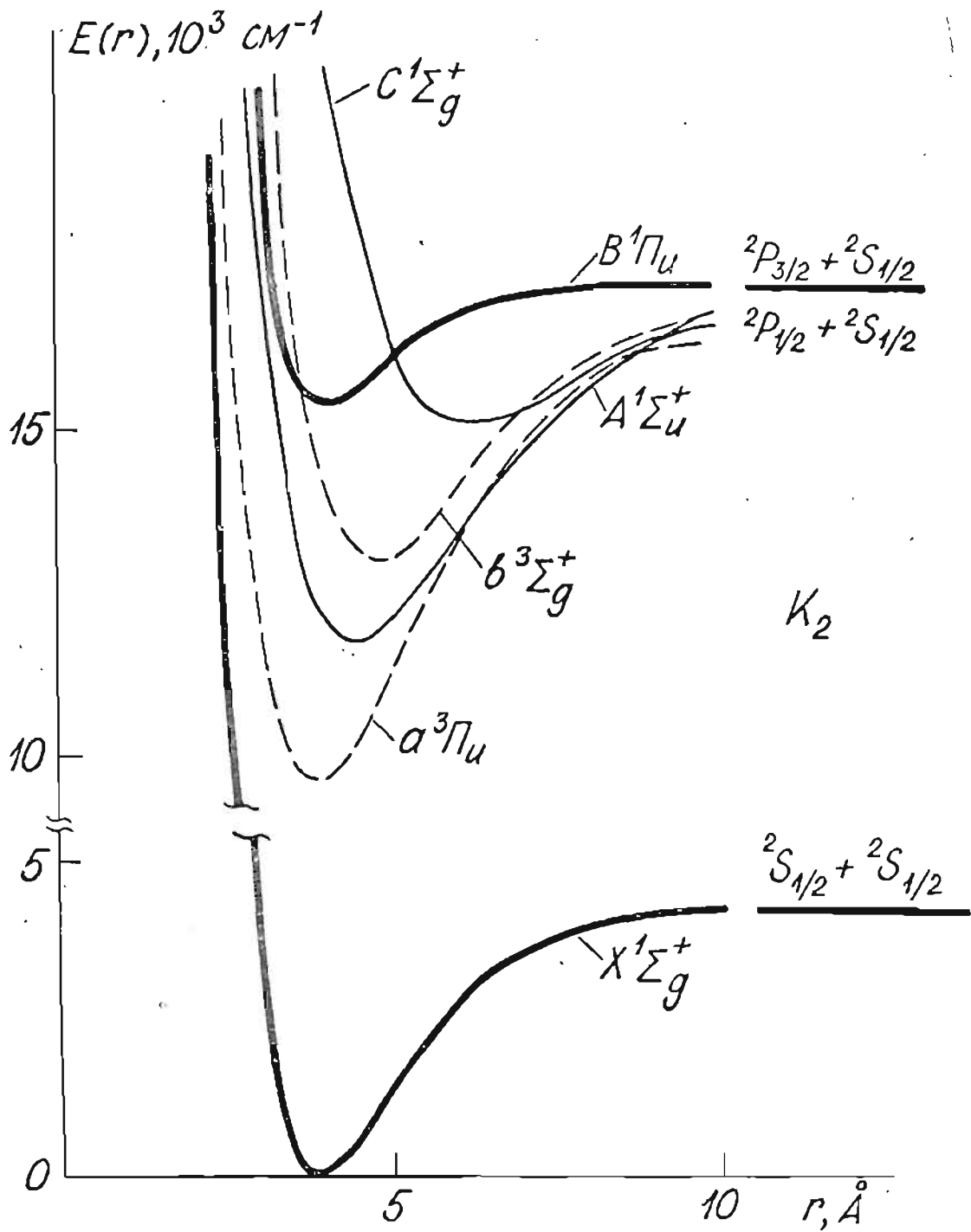


Рис. ПІ.2. Низколежащие связанные состояния K_2

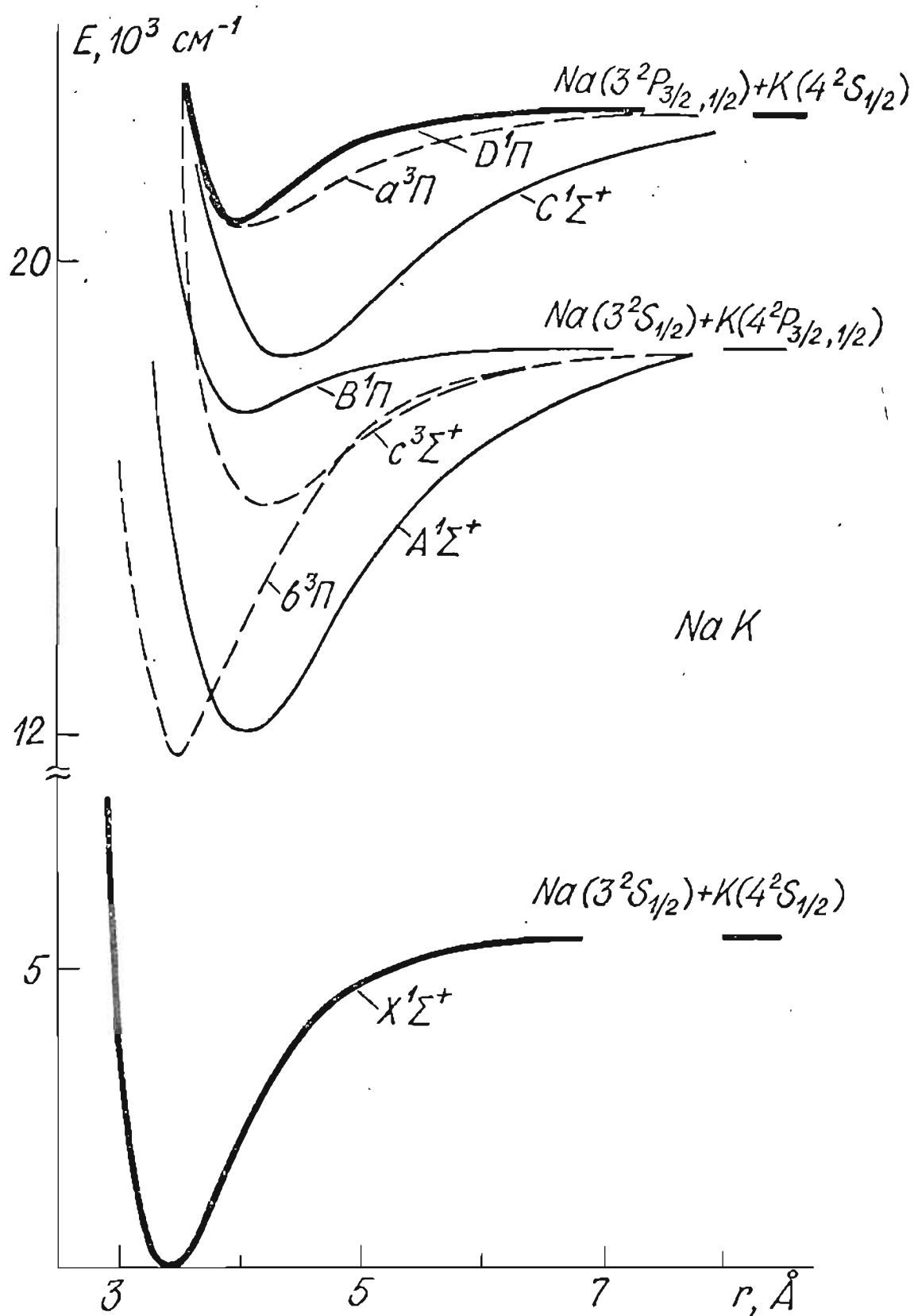


Рис. ПИ.3. Низколежащие связанные состояния NaK /30I/

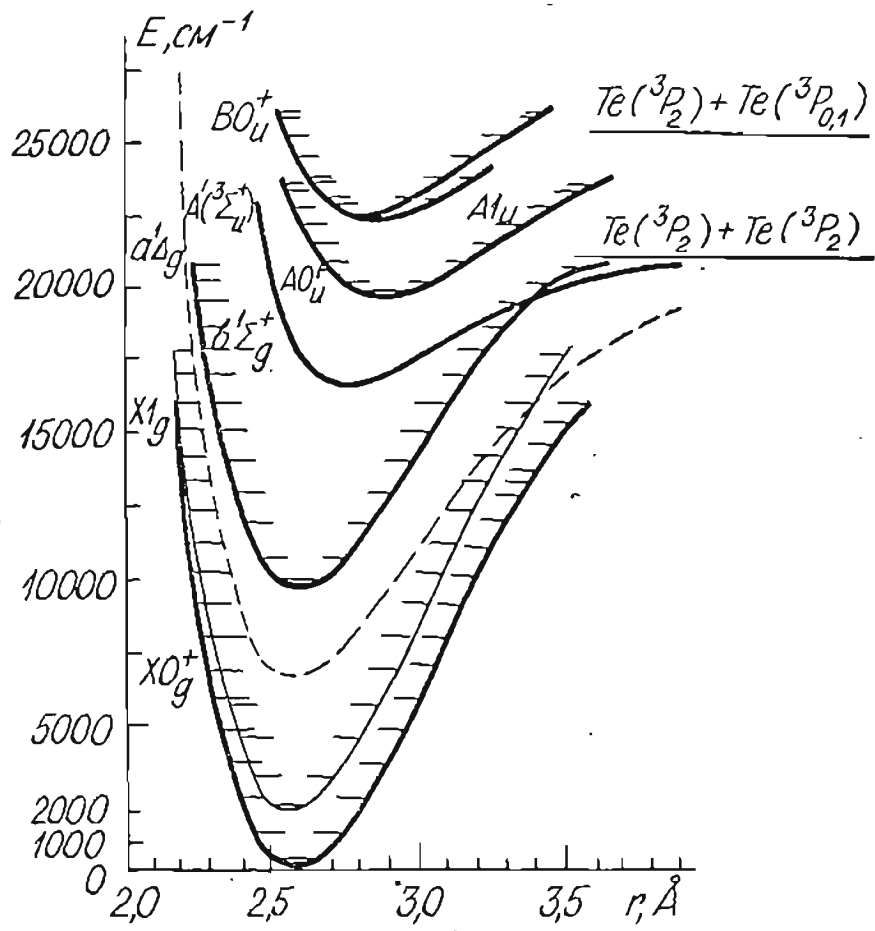


Рис. П.4. Схема термов Te_2 /167/.

Приложение 2. Идентифицированные ЭВ-переходы и примеры спектров ЛИФ Na_2 , K_2 , NaK , Te_2

В табл. П2.1 - П2.4 приведен ряд идентифицированных ЭВ-переходов в исследованных молекулах как по литературным данным, так и результатам, полученным при выполнении настоящего исследования.

Рис. П2.1 - П2.7 иллюстрируют участки полученных нами спектров ЛИФ.

Таблица П2.1

Некоторые переходы в системе $(X'\Sigma_g^+, v'', J'') \rightarrow (A'\Sigma_u^+, v', J')$ и $(X'\Sigma_g^+, v'', J'') \rightarrow (B'\Pi_u, v', J')$ в Na_2 , возбуждаемые линиями Ar^+ и He-Ne ОКГ

Возб. терм	$\lambda_{возд.}$, нм	v''	J''	v'	J'	Литер.
$A'\Sigma_u^+$	632,8 He-Ne	2	46	14	45	/128/
		4	18	16	17	
$B'\Pi_u$	514,5 Ar^+	2	151	0	152	/19/
		6	59	1	60	
		12	65	9	64	
		14	49	11	49	
	488,0 Ar^+	2	99	7	99	
		6	87	12	88	
		5	55	9	56	
		7	99	15	98	

Таблица П2.2

Идентифицированные переходы в системе $X'\Sigma_g^+ \rightarrow B'\Pi_u$
 молекул $^{39}K_2$, возбуждаемые линиями He-Ne и Kr⁺ ОКГ

ОКГ	$\lambda_{возб.нм}$ (воздух)	v''	J''	v'	J'	Литерат.
He-Ne	632,816	0	19	6	18	/124/
		0	83	7	82	"
		I	73	8	73	"
		5	47	13	46	наст. раб. /133/
		I	158	11	158	"
Kr ⁺	647,088	0	83	2	82	/124/
		0	94	2	95	"
		6	93	10	92	/125/
	676,442	7	80	1	81	/124/
		8	50	2	49	/125/
		8	57	2	57	"
		7	126	2	126	"
		8	118	3	118	/124/

Таблица П2.3

Идентифицированные ЭВ-переходы $(X'\Sigma^+, \nu'', J'') \rightarrow (D'\Pi, \nu', J')$
 в Na^{39}K при возбуждении линиями $\text{Ar}^+\text{OKГ}^*$

$\lambda_{\text{возд.}}, \text{ нм}$	ν''	J''	ν'	J'
I	2		3	
472,7	I6	50	0	5I
	I7	36	I	35
476,5	I2	7	0	8
	I4	I9	I	20
	0	94	I7	94
	0	I08	I9	I09
	3	60	20	59
	2	88	2I	87
488,0	0	44	6	44
	I	22	7	23
	4	65	I4	64
	5	78	I7	77
	9	35	22	35
	9	49	23	48
496,5	0	26	I	27
	0	58	2	58
	I	43	3	43
	2	I9	4	I9
	2	53	5	52
	3	47	6	46
	4	5	7	5
	6	45	II	46

Таблица П2.3 (продолжение)

I	2		3	
501,7	0	142	6	141
	1	94	3	93
	1	120	5	120
	2	104	5	105
	3	24	3	23
	5	90	9	90
	514,5	4	95	2
4		112	2	113
4		122	3	122
5		67	1	67
7		71	4	72
9		70	7	71
10		76	9	76

*) Данные любезно предоставлены В.Демтрёдером

Таблица П2.4

Идентификация ЭКВ-переходов в $XO_g^+ \rightarrow AO_u^+$ и $XO_g^+ \rightarrow BO_u^+$ системах $^{130}Te_2$ при возбуждении линиями Ar^+ и $He-Cd$ ОКГ

Возб. терм	$\lambda_{возб.}$, нм	ν''	J''	ν'	J'	Литер.
AO_u^+	457,9	2	158	25	159	/168/
	476,5	0	134	13	133	/25/
		I	89	14	88	"
		I	132	11	131	/168/
	488,0	I	138	11	139	"
		3	92	14	93	"
	496,5	3	134	12	133	наст. раб./184/
		3	138	12	139	наст. раб./184/
	514,5	3	88	6	87	/168/
		6	52	11	53	"
BO_u^+	441,6	0	102	5	103	/299/
	457,9	3	100	3	99	/168/
		4	138	5	137	"
		7	80	9	81	"
		12	42	17	43	"
	476,5	5	198	2	197	/25/
	488,0	5	246	0	245	/168/
		6	178	0	175	"
		6	242	1	243	"
		7	252	3	253	"

Таблица П2.4 (продолжение)

1	2	3	4	5
BO_u^+	488,0	6 334	4 333	/168/
		10 263	8 263	"
	514,5	10 272	8 273	"
		9 360	2 359	"
		10 308	2 307	"
		22 182	18 181	"
		23 70	18 69	"

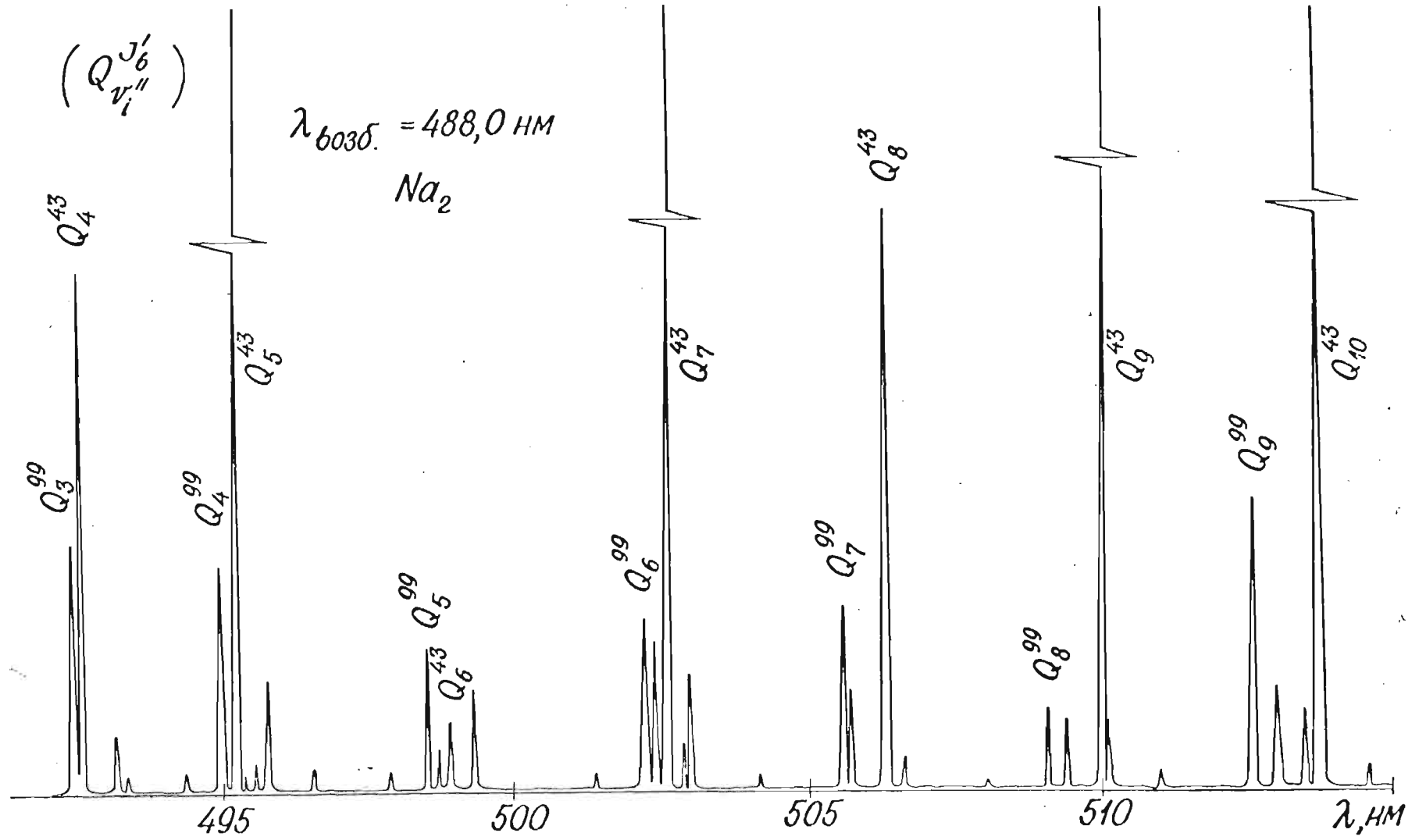


Рис. П2.1. Участок спектра ЛИФ Na_2 ; возбуждение 488,0 нм Ar^+ - ОКГ.

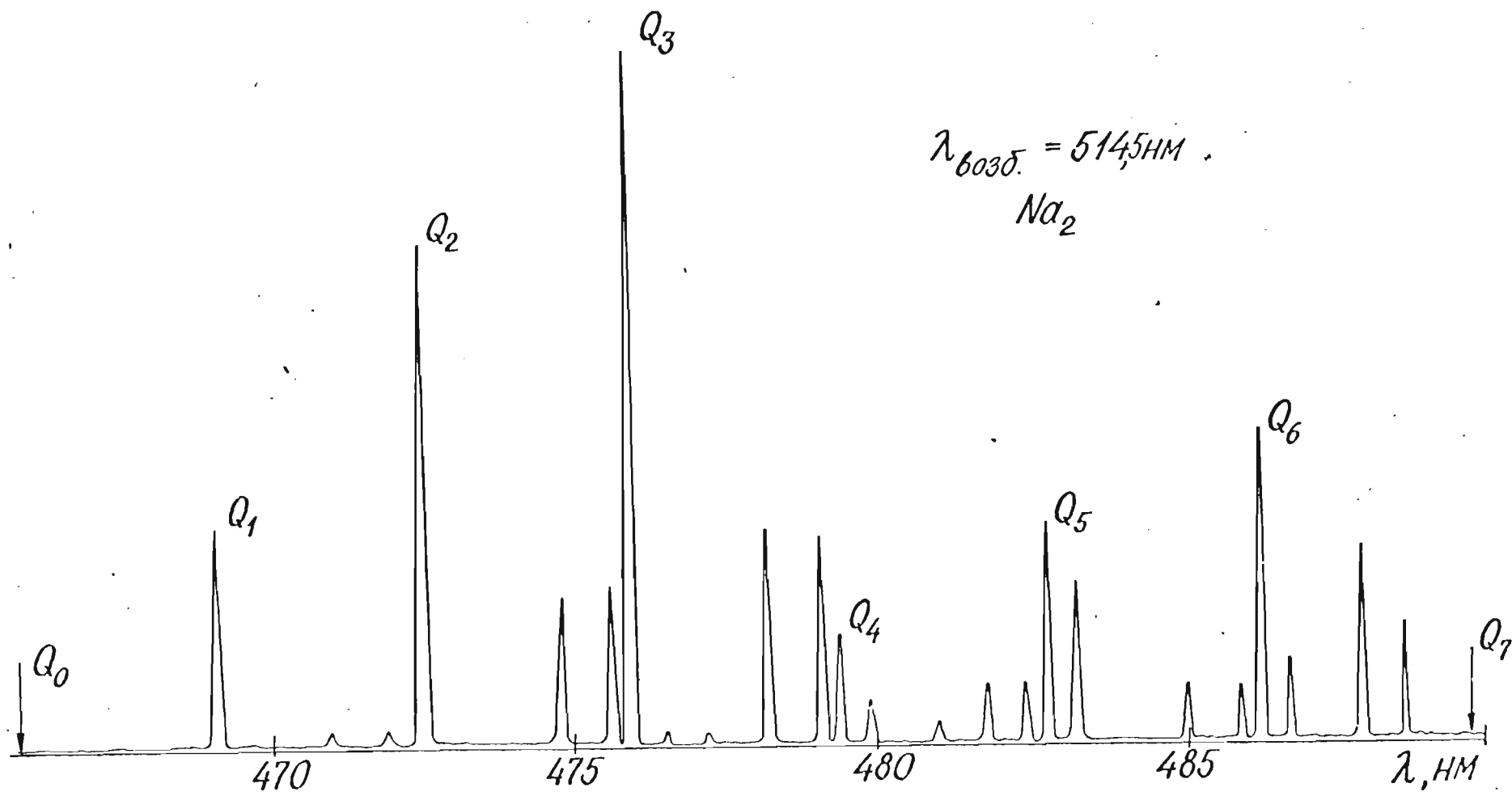


Рис. П2.2. Участок спектра ЛИФ Na_2 ; возбуждение 514,5 нм Ar^+ - ОКГ.

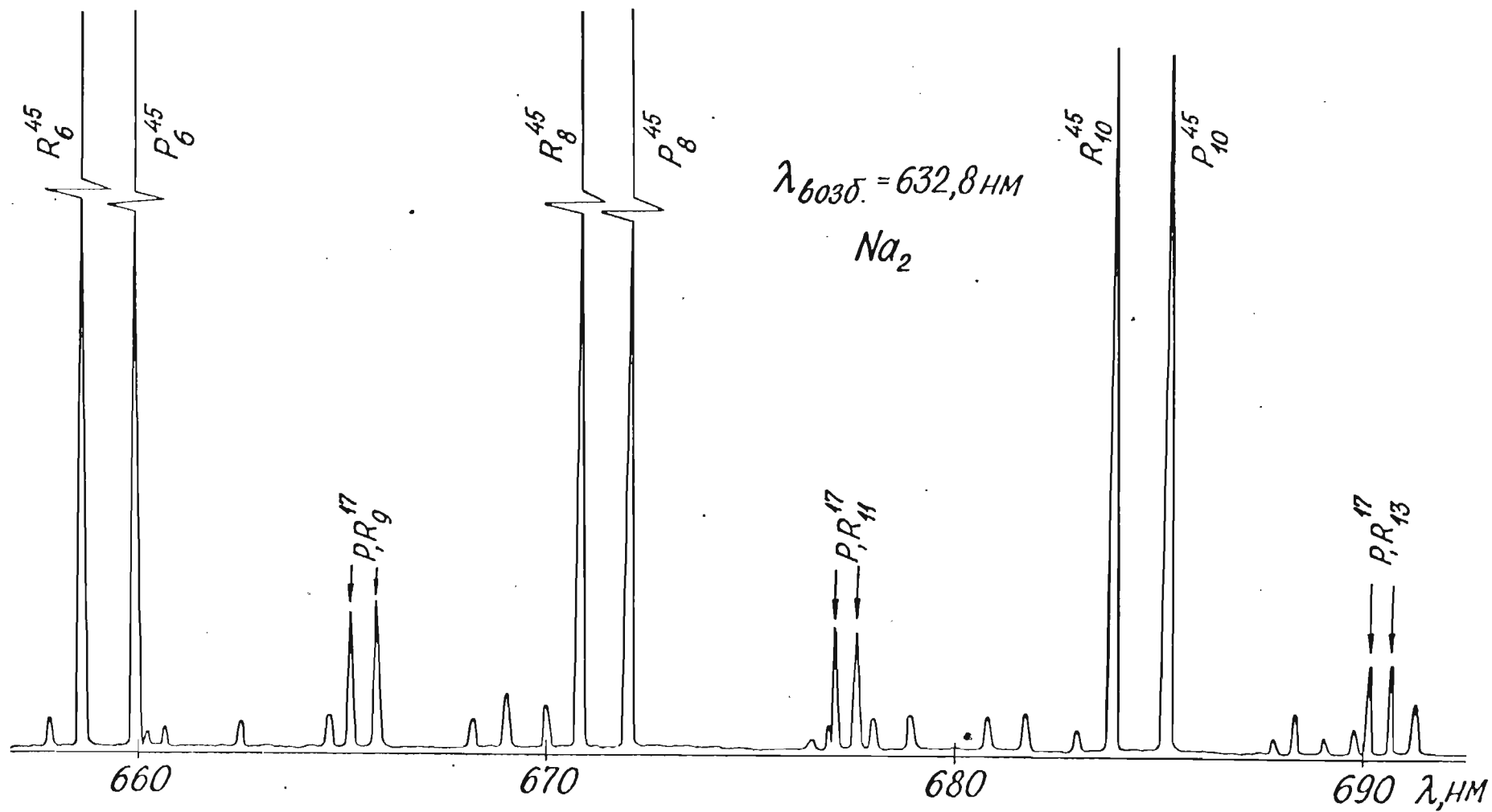


Рис. П2.3. Участок спектра ЛДФ Na_2 ; возбуждение 632,8 нм He - Ne ОКГ.

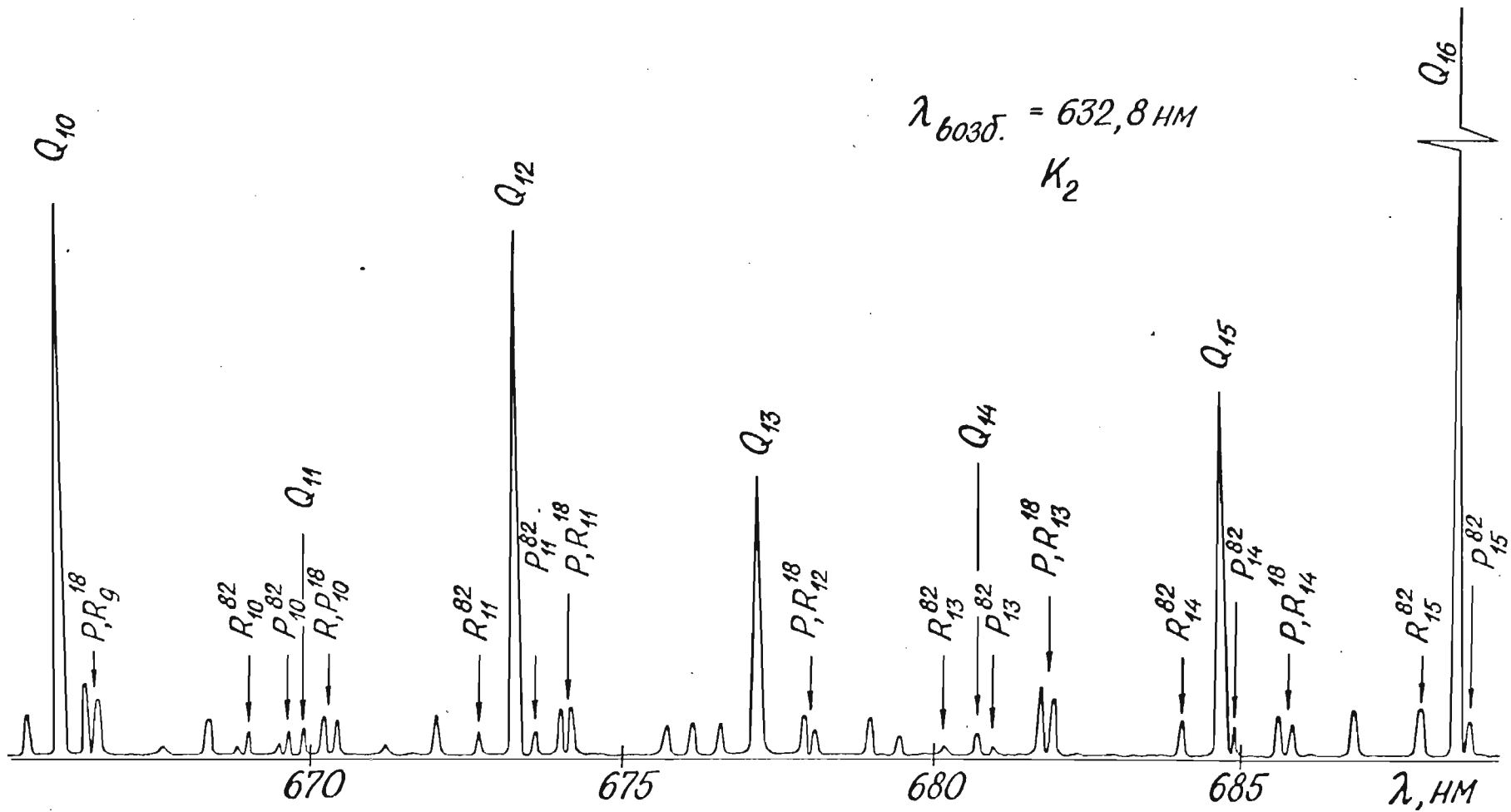


Рис. П2.4. Участок спектра ЛИФ K_2 ; возбуждение 632,8 нм He-Ne ОКГ.

$\lambda_{6030} = 476,5 \text{ нм}$
 NaK, Na_2

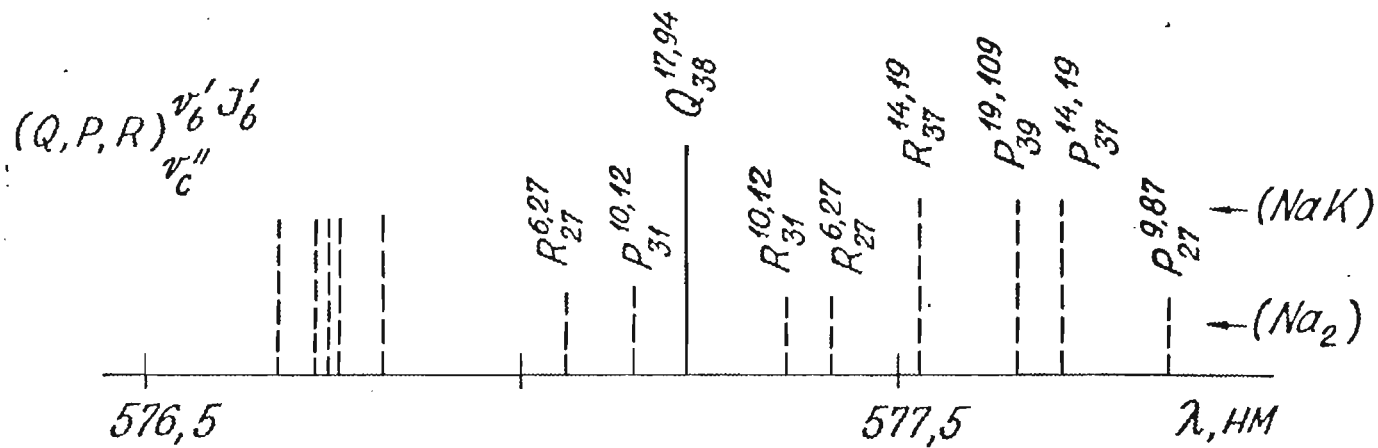


Рис. П2.5. Рассчитанные позиции линий ЛИФ в натрий-калиевой смеси при возбуждении линией 476,5 нм Ar^+ - ОКГ.

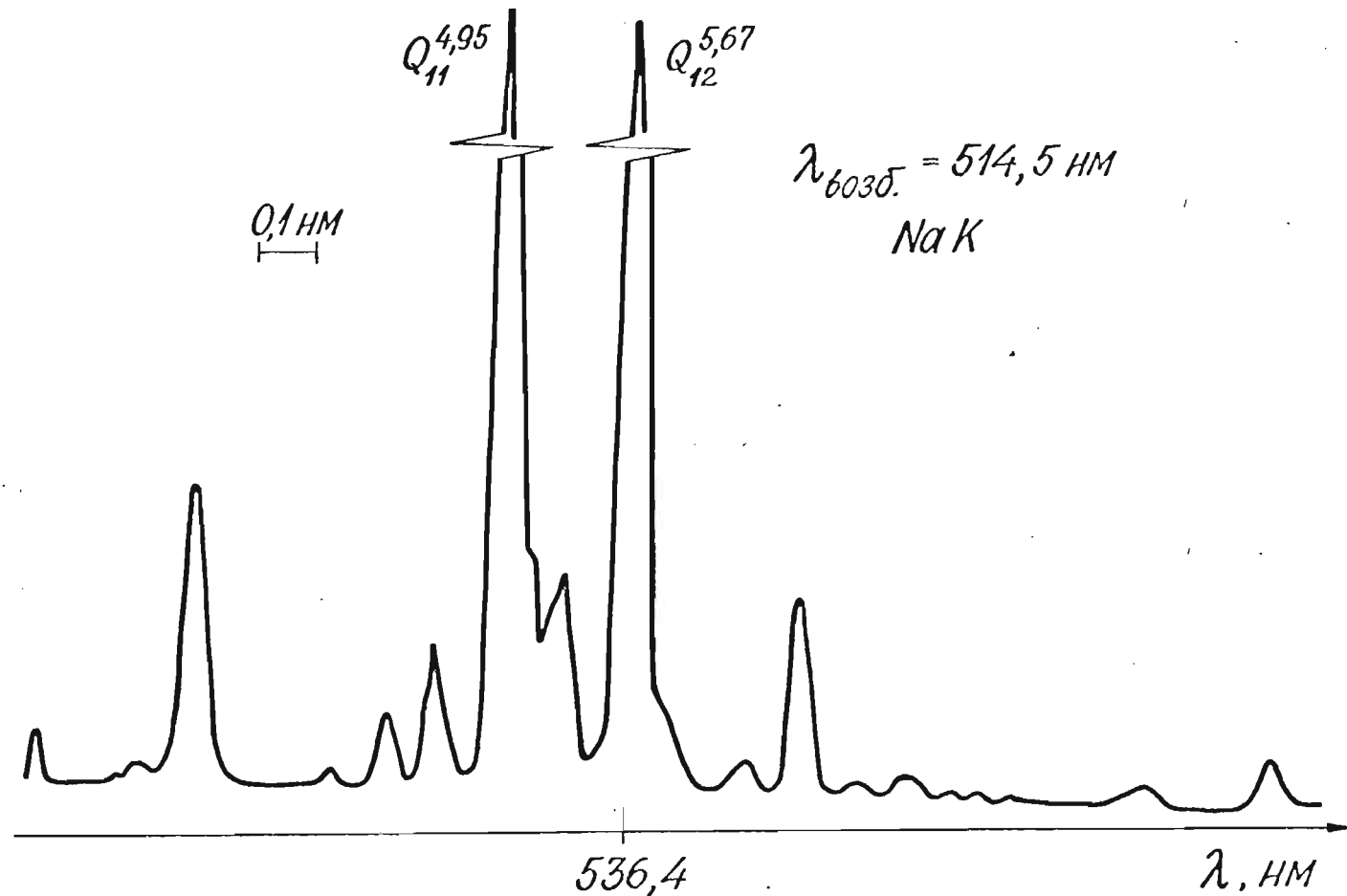


Рис. П2.6. Участок спектра Na^{39}K при возбуждении линией 514,5 нм Ar^+ -ОЛГ.

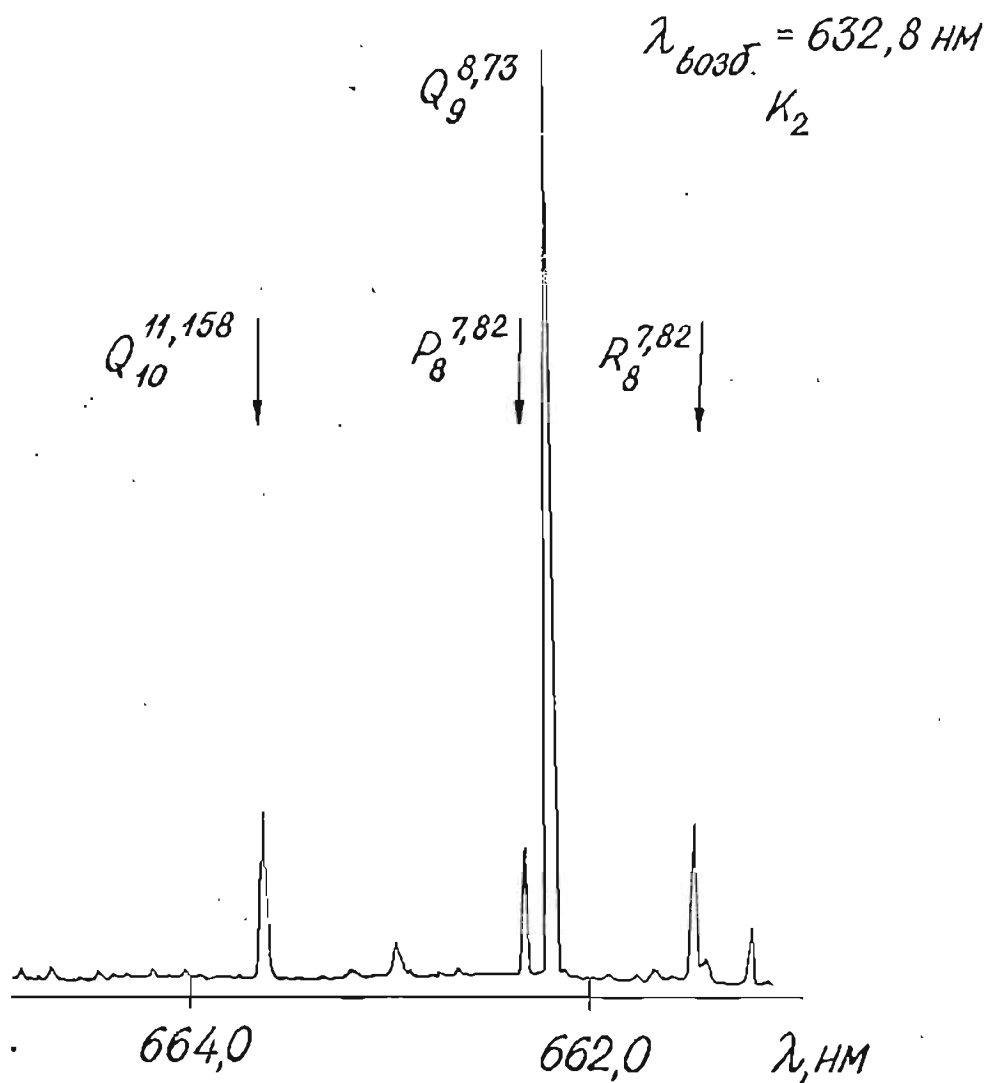


Рис. П2.7. Участок спектра K_2 вблизи линии Q_9 серии ЛДФ с ($B^1\Pi_u, 8, 73$); возбуждение 632,8 нм, спектральная ширина щелей ДФС-12 0,016 нм.

Приложение 3. Измерение абсолютной интенсивности
молекулярной флуоресценции

Измерения как относительных, так и абсолютных интенсивностей производились путем сравнения с яркостью $K_{\lambda,T}^{fl}$ эталонного источника света - вольфрамовой ленточной лампы ("банд-лампы") типа СИ 10 300 Э. Лента излучателя располагалась по оси возбуждающего лазерного луча в месте снятия флуоресценции.

Величина $K_{\lambda,T}^{fl}$ дается выражением

$$K_{\lambda,T}^{fl} = b_{\lambda,T} \varepsilon_{\lambda,T} \frac{d\lambda}{d\ell} \Delta\ell, \quad (ПЗ.1)$$

где $b_{\lambda,T}$ - спектральная яркость абсолютно черного тела, $\varepsilon_{\lambda,T}$ - испускательная способность вольфрама, $d\lambda/d\ell$ - обратная линейная дисперсия монохроматора, $\Delta\ell$ - ширина выходной щели.

Интенсивность отдельной линии ЭКВ-перехода ЛИФ с частотой ν_j есть /293/

$$I_{\nu_j}^{fl} = \frac{2\pi}{r_0} K_j^{fl}, \quad (ПЗ.2)$$

где r_0 - радиус луча, K_j^{fl} - яркость линий флуоресценции, которая с учетом особенностей проводимых экспериментов определяется как

$$K_j^{fl} = \frac{2\pi}{r_0} K_{\lambda,T}^{fl} \frac{i_{fl}(j)/Q_j^{fl}}{i_{fl}^{fl}(j)/Q_j^{fl}} \mathcal{E}_{fl}^{-1} \frac{[1 + 2(1 - P_{fl})/(1 + P_{fl})]}{[1 + 2(1 - P_{fl})/(1 + P_{fl})]}. \quad (ПЗ.3)$$

Здесь $i_{||}^{fl}(j)$, $i_{||}^{bl}(j)$ - измеренные в относительных единицах сигналы ЛИФ и банд-лампы, поляризованные параллельно вектору \vec{E} для ЛП возбуждения. Если величина $i_{||}^{fl}(j)$ измеряется в условиях оптического выстраивания основного состояния, ее необходимо разделить на коэффициент нелинейности $\mathcal{H}_{||}$, см. п. I.3.2, рис. I.9, чтобы перейти к условиям равновесной концентрации $\sigma_a^0 \equiv n_{v''j''}$. Коэффициент a_j^{fl} учитывает прозрачность выходной части ячейки флуоресценции и выходного окошка печи-термостата, рис. I.3, I.4, а a_j^{bl} - прозрачность выходного окошка банд-лампы. Вся остальная регистрирующая часть строго постоянна при измерении $i_{||}^{fl}(j)$ и $i_{||}^{bl}(j)$. Последний множитель в (ПЗ.3) учитывает различие в степени ЛП излучения банд-лампы и ЛИФ.

Подстановка (ПЗ.3) в (ПЗ.2) дает абсолютную интенсивность ЛИФ, из которой по (I.32), (I.33) можно перейти к концентрации на возбужденном ЭВ-уровне $N_{v'_j'}$ и ЭВ-уровне основного состояния $n_{v''j''}$. Приведем полностью формулу, использованную в п. 5.3 для определения концентрации $n_{v''j''}$

$$n_{v''j''} = \frac{6\pi \Gamma_{sp} v_{\lambda, T} \epsilon_{\lambda, T} i_{||}^{fl}(j) a_j^{bl} (d\lambda/d\ell) \Delta \ell}{\Gamma_p \tau_0 \mathcal{H}_{||} A_{v'_j' v''j''}^{v'_j' j'_j} h \nu_j i_{||}^{bl}(j) a_j^{fl}} \times \frac{[1 + 2(1 - P_{fl}) / (1 + P_{fl})]}{[1 + 2(1 - P_{bl}) / (1 + P_{bl})]} \quad (\text{ПЗ.4})$$

В эксперименте, описанном в п. 5.3, величина $\Gamma_p \tau_0$ определена из измерений $P(\Gamma_p / \mathcal{H}^2)$ в условиях оптического выстраивания, для K_2 ($V'_{Пц}$, 8, 73) - по эффекту Ханле, см. п. 3.6.I, а переход к коэффициенту Эйнштейна $A_{v'_j' v''j''}^{v'_j' j'_j}$ осуществлен по измерению силы перехода $S_p(\nu', \nu'')$ из распределения интенсивностей, см. п. 5.2.

Величина истинной температуры банд-лампы определена по из-

вестному току как $T_{ист.} = (2140 \pm 13)$ К; спектральная лучеиспуска-
тельная способность вольфрама взята из /297/.

Приложение 4. Пространственное распределение угловых моментов основного и возбужденного состояний при оптическом выстраивании в присутствии внешнего магнитного поля

Приводятся графические иллюстрации плотности вероятности пространственного распределения угловых моментов основного электронного состояния \vec{J}_a и электронновозбужденного состояния \vec{J}_b в зависимости от отношения частоты прецессии $\omega_{a,b}$ вокруг магнитного поля $\vec{B} \parallel Oz$ к соответствующей скорости релаксации γ, Γ . Способ машинного построения графиков подробно описан в работе М.Аузиньша /109/, вид распределения для Q -поглощения приведен также в /108/. В /104/, /109/ обсуждена связь классического представления с разложением по мультиполям с ПМ при $J \gg I$ и наглядные представления ПМ.

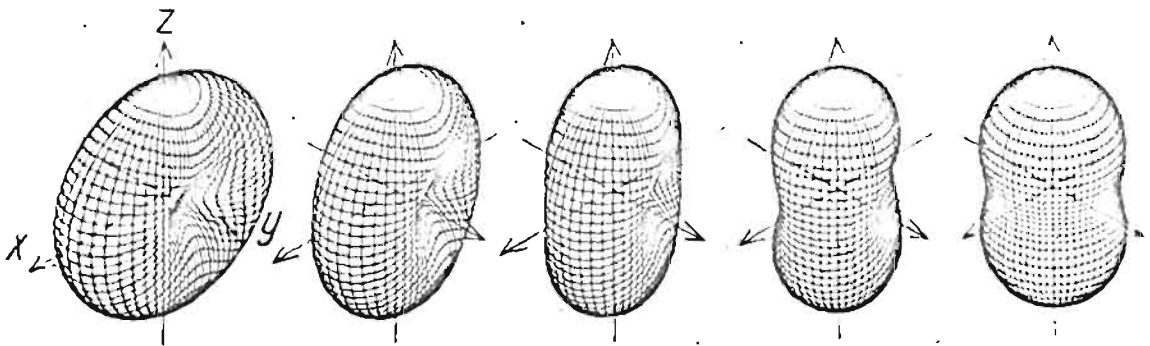


Рис. П4.1. Пространственное распределение квазиплотности вероятности $\sigma_B(\nu, \varphi)$ для \bar{J}_B в случае P, R - перехода в линейном отклике (слабое возбуждение, $\Gamma_p/\gamma^e \rightarrow 0$) при ЛП-возбуждении, $\vec{E} \parallel OY$.
Значения ω_B/Γ равны: 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2,5; 4 - 10; 5 - $\omega_B/\Gamma \gg 1$.

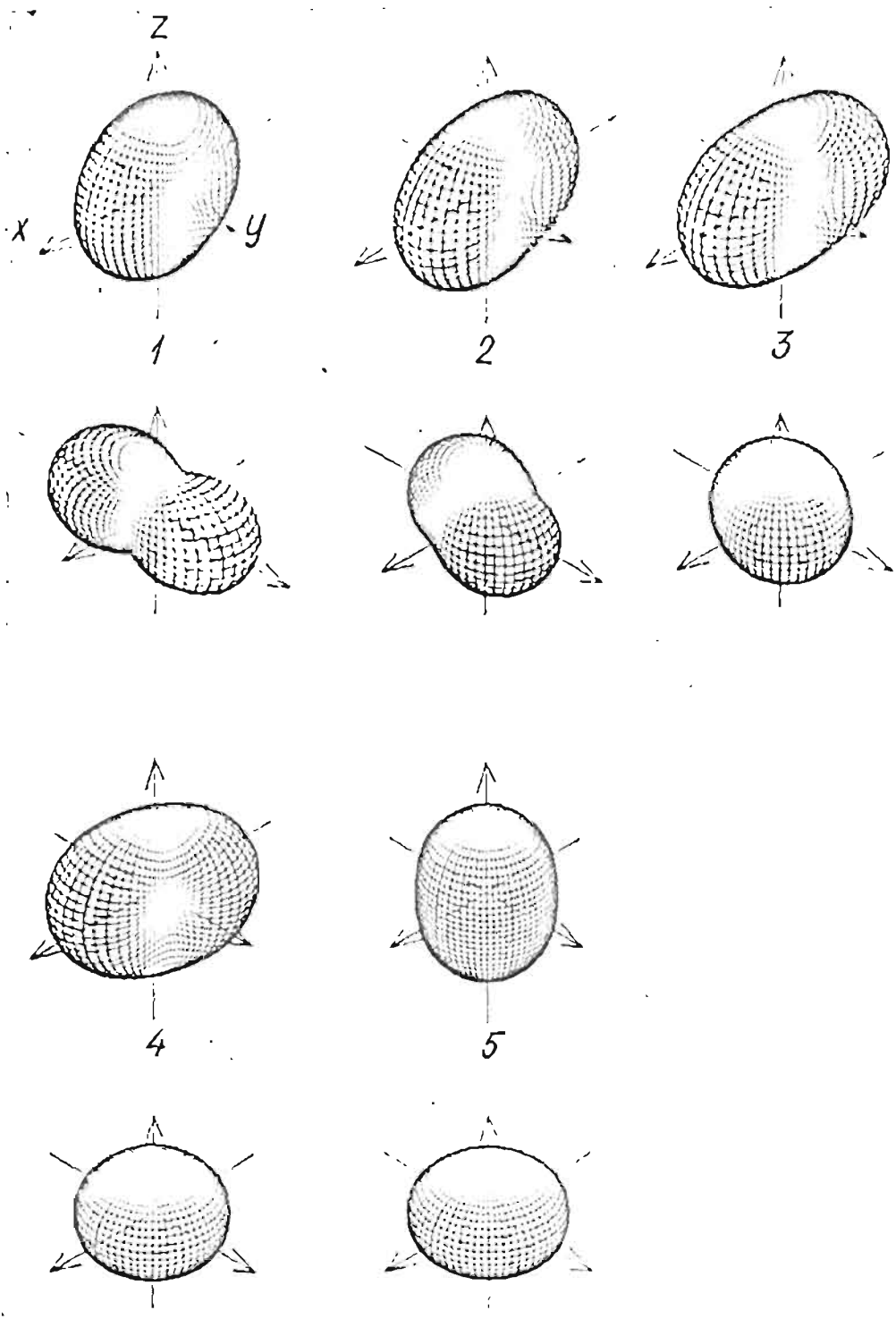


Рис. П4.2. Распределение $\sigma_a(\psi, \varphi)$ (внизу) и $\sigma_b(\psi, \varphi)$ (вверху) для ЛП-возбуждения P, R -типа. Значения $\Gamma_p/\delta = 10/3, \Gamma_p/\Gamma = 10^{-2}$. Отношения ω_a/δ и ω_b/Γ соответственно равны: 1 - нулю, 2 - 1 и 0,04; 3 - 2,5 и 0,1; 4 - 10 и 0,4; 5 - ∞ .