

539.194+535.37

ОПТИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. П. Аузиньш, Р. С. Фербер

(Латвийский университет, Рига)

СОДЕРЖАНИЕ

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

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

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

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

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

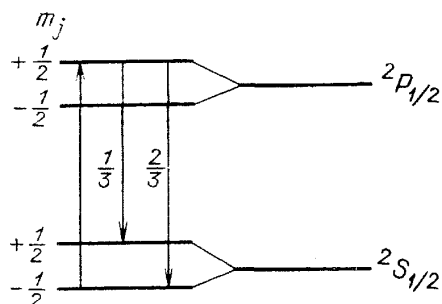


Рис. 1. Схема оптической ориентации $^2S_{1/2}$ -состояния; цифрами указаны относительные вероятности излучательных переходов

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

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

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

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

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

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

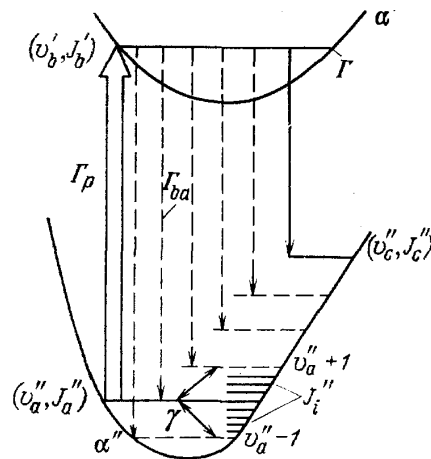


Рис. 2. Схема переходов лазерно-индуцированной флуоресценции. Γ_p — скорость поглощения, Γ , γ — скорости релаксации

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

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

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

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

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

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

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

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

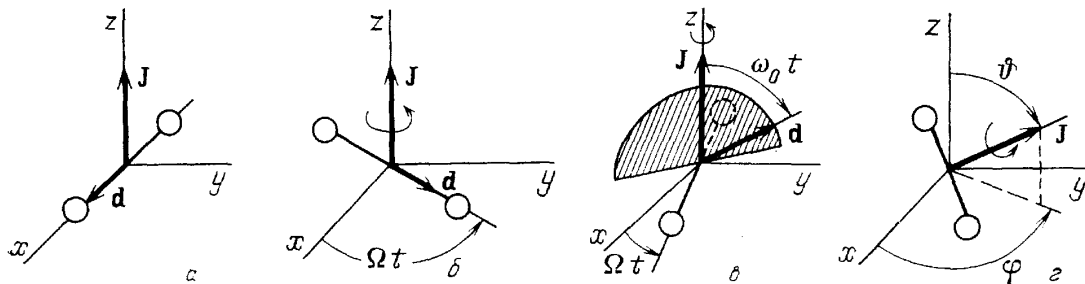


Рис. 3. Направление дипольного момента оптического перехода в двухатомной молекуле. *a, б* — Параллельный переход Р- либо R-типа. *в* — Перпендикулярный переход. *г* — Произвольная ориентация углового момента $\mathbf{J}(\theta, \varphi)$

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

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

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

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

$$\hat{\mathbf{d}}' = \begin{pmatrix} \cos \Omega t \cdot \exp(-i\omega_0 t) \\ \sin \Omega t \cdot \exp(-i\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

где Ω — угловая скорость вращения молекулы.

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

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

Действительно, например, для света, поляризованного по правому кругу, вектор поляризации совпадает с ортом e_{-1} . Поэтому удобно и дипольный момент перехода записать в этой же системе координат, т. е. в виде [33] ($\hat{\mathbf{d}}$ — единичный вектор вдоль $\mathbf{d}$)

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}}' &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{i}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-i(\omega_0 - \Omega)t] + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{i}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp[-i(\omega_0 + \Omega)t] = \\ &= \hat{\mathbf{d}}_{-1} \exp[-i(\omega_0 - \Omega)t] - \hat{\mathbf{d}}_1 \exp[-i(\omega_0 + \Omega)t]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

С целью наглядно представить имеющую физический смысл действительную часть первого и второго слагаемого, первое из них выразим в виде

$$\frac{1}{2} e_x \cos(\omega_0 - \Omega)t - \frac{1}{2} e_y \sin(\omega_0 - \Omega)t. \quad (2.5)$$

Полученное выражение описывает вращение диполя с угловой скоростью $\omega_0 - \Omega$ в плоскости xy в направлении по часовой стрелке, если смотреть с конца z -оси. Второе слагаемое, записанное в форме

$$-\frac{1}{2} e_x \cos(\omega_0 + \Omega)t - \frac{1}{2} e_y \sin(\omega_0 + \Omega)t, \quad (2.6)$$

описывает вращение диполя против часовой стрелки с угловой скоростью $\omega_0 + \Omega$. Частота $\omega_0 - \Omega$ соответствует $R\uparrow$ -типу молекулярного перехода, приводящего к уменьшению вращательной энергии молекулы, а частота $\omega_0 + \Omega$ — $R\uparrow$ -типу перехода, в результате которого вращательная энергия молекулы увеличивается. Известно, что в классическом пределе квантового рассмотрения вращательная энергия молекулы может меняться на величину $\pm \hbar\Omega$.

Ситуация несколько отличается для молекулярных переходов, в результате которых проекция электронного момента на межъядерную ось меняется на единицу. Это так называемые перпендикулярные переходы [35], например ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$. В этом случае дипольный момент перехода $\mathbf{d}$ вращается с угловой скоростью ω_0 в плоскости, перпендикулярной межъядерной оси (рис. 3, в), и одновременно вместе с молекулой со скоростью Ω вокруг углового момента $\mathbf{J}$. Во вращающейся системе координат [33]

$$\hat{\mathbf{d}}^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \exp(-i\omega_0 t) \\ i \exp(-i\omega_0 t) \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Здесь также удобно при переходе в неподвижную систему координат разложить единичный вектор $\hat{\mathbf{d}}'$ по циклическим ортам, в результате чего получаем три компоненты. Две из них, $\hat{d}_{-1}$ и $\hat{d}_{+1}$, подобно (2.4), соответствуют $P\uparrow$ - и $R\uparrow$ -типам переходов на частотах $\omega_0 - \Omega$ и $\omega_0 + \Omega$. Кроме того, дополнительно возникает $\hat{d}_0$ -компонента, ориентированная вдоль z -оси (т. е. вдоль вектора $\mathbf{J}$) и совершающая линейные колебания с частотой ω_0 . Эта компонента соответствует $Q\uparrow$ -типу молекулярного перехода.

До сих пор мы интересовались ориентацией дипольного момента перехода по отношению к угловому моменту $\mathbf{J}$ молекулы, так как именно $\mathbf{J}$ сохраняют свою ориентацию в пространстве. Последнее утверждение верно, если не учитывать влияние ядерного спина. Для отличного от нуля ядерного спинового момента у молекулы в целом также возникает ядерный спин $\mathbf{I}$. Вместе с угловым моментом $\mathbf{J}$ он формирует полный момент молекулы $\mathbf{F}$. Дипольный момент перехода $\mathbf{d}$, связанный исключительно с электронным движением молекул, конечно, по-прежнему остается связанным с моментом $\mathbf{J}$ и вместе с ним прецессирует вокруг полного момента $\mathbf{F}$. Угловая скорость этой прецессии определяется энергией сверхтонкого взаимодействия. Для типичных молекулярных состояний, когда $F \sim J \gg I$, сверхтонкое взаимодействие практически не оказывает влияния на процесс поглощения и испускания света. Кроме того, для возбужденных молекулярных состояний типична ситуация [14], когда время жизни состояния меньше периода сверхтонкой прецессии (см. ниже, табл. III и IV), что дополнительно уменьшает влияние сверхтонкого взаимодействия на процесс испускания света в молекулах. Тем не менее для молекулярных состояний с небольшим значением квантового числа J такое влияние в ряде случаев должно учитываться [37]. При дальнейшем изложении, кроме случаев, когда это специально оговорено, мы влияниеспина $\mathbf{I}$ учитывать не будем.

Рассмотренные случаи исчерпывают все возможные дипольные переходы при поглощении света молекулами в связанных состояниях. В различных случаях фотофрагментации молекул ситуация может быть более сложная; см., например, [38].

Таким образом, три составляющие единичного вектора дипольного момента, будучи записанными в циклических координатах, а именно: P -компонента ($\Delta = J' - J'' = -1$) на частоте $\omega_0 - \Omega$, Q -компонента ($\Delta = J' - J'' = 0$) на частоте ω_0 и R -компонента ($\Delta = J' - J'' = 1$) на частоте $\omega_0 + \Omega$ исчерпывают все возможные дипольные оптические переходы в двухатомных молекулах. Важным следствием приведенного рассмотрения является возможность записать полный дипольный момент перехода в виде некоторого произведения

$$\mathbf{d} = V \hat{\mathbf{d}}_\Delta, \quad (2.8)$$

где $\hat{\mathbf{d}}_\Delta$ характеризует ориентацию дипольного момента относительно углового момента молекулы $\mathbf{J}$, или пространственную ориентацию вектора $\mathbf{d}$, а выделенный множитель V — динамический фактор дипольного момента.

3. Распределение угловых моментов молекул. Перейдем к рассмотрению созданного светом анизотропного распределения угловых моментов $\mathbf{J}$ молекулы, чему причиной обсужденная выше анизотропия дипольных моментов, в свою очередь связанных с $\mathbf{J}$ (см. рис. 3). Следует выяснить, каким образом вид распределения $\mathbf{J}$ связан с угловой частью вероятности поглощения, как его принято характеризовать и как распределение проявляется в поляризационных характеристиках излучения.

3.1. Угловая зависимость вероятности поглощения. В дальнейшем изложении особое внимание будет уделено вероятности поглощения молекулой света с определенной поляризацией. Известно, что вероятность поглощения электромагнитной волны герцевским диполем равна $|\mathbf{E}\mathbf{d}|^2$, где $\mathbf{E}$ — электрический вектор световой волны. Эту вероятность, исходя из (2.8), можно разделить на динамическую Γ_p и угловую $|\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}|^2$ части. Тогда

$$|\mathbf{E}\mathbf{d}|^2 = \Gamma_p |\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}|^2. \quad (3.1)$$

Аналогом такого разделения при квантовом рассмотрении процесса поглощения является применение теоремы Вигнера — Эджарта [36, 39]. Угловая часть вероятности поглощения, по сути, является не чем иным, как законом сохранения углового момента при поглощении света. Именно он является определяющим фактором при возникновении поляризации угловых моментов как в возбужденном, так и в основном состоянии молекул, а также поляризационных свойств излучения, поэтому в дальнейшем на угловой части мы сосредоточим основное внимание. Для молекулы с вектором $\mathbf{J}$ вдоль z -оси угловая зависимость вероятности поглощения есть $|\hat{\mathbf{E}}\mathbf{d}_\Delta|^2$. При произвольной ориентации мы должны спроецировать $\mathbf{J}$ на z -ось при помощи D -матрицы Вигнера [36], зависящей от сферических углов θ , ориентации $\mathbf{J}$ в пространстве (рис. 3, г). Тогда угловая вероятность поглотить свет $G(\theta, \varphi)$ для молекулы с определенной ориентацией $\mathbf{J}(\theta, \varphi)$

$$G(\theta, \varphi) = \left| \sum_q (-1)^q \hat{E}_{-q} D_{q-\Delta}^{(1)}(\varphi, \theta, 0) \right|^2, \quad (3.2)$$

где $\hat{E}_q$ — циклические компоненты вектора поляризации света $\hat{\mathbf{E}}$. Явный вид матрицы $D_{q\Delta}^{(1)}(\varphi, \theta, 0)$ приведен в табл. I [36, 40]. С ее помощью,

Таблица I. Явный вид коэффициентов $D_{q\Delta}^{(1)}(\varphi, \theta, 0)$. Δ определяет тип молекулярного перехода, q — поляризацию света

$\Delta =$	1 (R)	0 (Q)	-1 (P)
$q:$			
1 (r)	$e^{-i\varphi} \frac{1 + \cos \theta}{2}$	$-e^{-i\varphi} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$e^{-i\varphi} \frac{1 - \cos \theta}{2}$
0	$\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$\cos \theta$	$-\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$
-1 (l)	$e^{i\varphi} \frac{1 - \cos \theta}{2}$	$e^{i\varphi} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$	$e^{i\varphi} \frac{1 + \cos \theta}{2}$

например, при поглощении линейно поляризованного вдоль z -оси света получаем угловую зависимость $Q \uparrow$ -поглощения

$$G(\theta, \varphi) = \cos^2 \theta. \quad (3.3)$$

В результате поглощения слабого (т. е. не нарушающего изотропности распределения угловых моментов основного состояния) света в возбужденном состоянии возникает изображенное на рис. 4, а распределение $\rho_\theta(\theta, \varphi)$ угловых моментов. Форма приведенного распределения полностью описывается видом угловой части $G(\theta, \varphi)$ вероятности поглощения.

3.2. Плотность вероятности. Функция $\rho(\theta, \varphi)$ является плотностью вероятности распределения углового момента $\mathbf{J}$, и, значит,

$\rho(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$ есть вероятность обнаружения момента $\mathbf{J}$ в пределах сферических углов $\theta \div \theta + d\theta$, $\varphi \div \varphi + d\varphi$. Знание вида функции $\rho(\theta, \varphi)$ ансамбля содержит всю информацию о поляризации и когерентности состояния. Нормировку плотности вероятности

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho_b(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = W, \quad (3.4)$$

т. е. полную вероятность W обнаружения молекулы в возбужденном состоянии, определяет динамическая часть вероятности поглощения света.

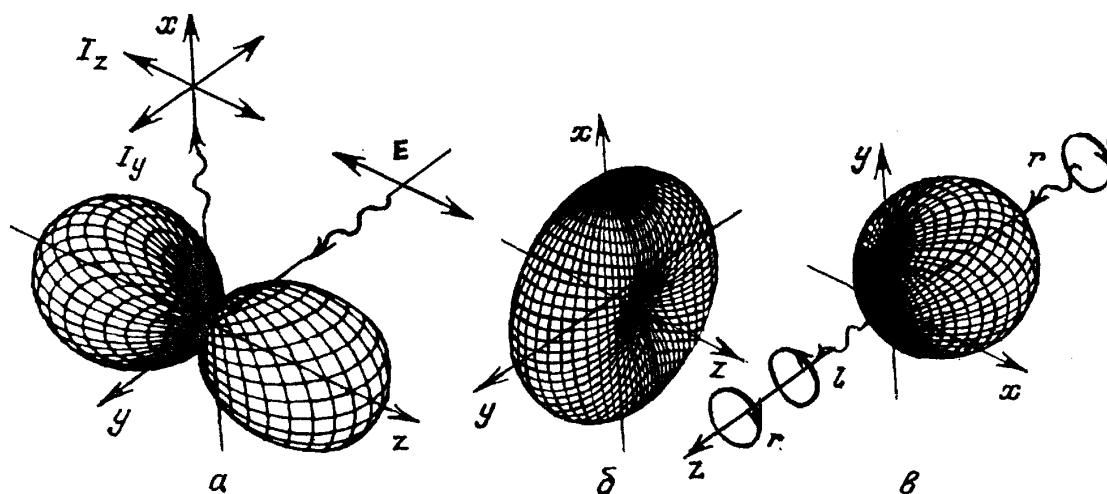


Рис. 4. Изометрические проекции плотности вероятности $\rho_b(\theta, \varphi)$ распределения углового момента возбужденного молекулярного состояния, при слабом возбуждении. *а* — $Q\uparrow$ -переход, линейно поляризованное возбуждение. *б* — $P\uparrow$ - либо $R\uparrow$ -переход, линейно поляризованное возбуждение. *в* — $R\uparrow$ -переход, возбуждение светом, поляризованным по правому кругу

Приведенное на рис. 4, *а* распределение угловых моментов соответствует выстраиванию ансамбля, причем в этом случае выстраивание положительно. Если линейно поляризованный свет возбуждает $P\uparrow$ - или $R\uparrow$ -переход, то из-за ортогональности $\mathbf{J}$ и $\mathbf{d}$ угловая зависимость поглощения равна

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta. \quad (3.5)$$

Если возбуждающий свет слабый, то в возбужденном состоянии возникает изображенное на рис. 4, *б* распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ угловых моментов. И в этом случае ансамбль выстроен, только знак выстраивания отрицателен.

Наконец, при поглощении распространяющегося вдоль z -оси циркулярно поляризованного света правой поляризации ($\hat{E}_{+1}$) угловая зависимость вероятности поглощения при $R\uparrow$ -переходе равна

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2. \quad (3.6)$$

Это значит, что угловая часть вероятности поглощения света при $\mathbf{J}$, направленном противоположно лучу света, т. е. когда направление вращения $\mathbf{d}$ и $\mathbf{E}$ совпадают, равна единице. Если $\mathbf{J}$ сонаправлен лучу, вероятность равна нулю (рис. 4, *в*). В этом случае возникает преимущественное направление ориентации угловых моментов вдоль z -оси и ансамбль угловых моментов называется ориентированным.

3.3. Разложение по мультиполям. Когерентность. Анизотропия распределения, созданная внешним воздействием электромагнитной природы, имеет наиболее простые характеристики с совершенно определенным физическим смыслом, если вместо непрерывной функции $\rho(\theta, \varphi)$ использовать [36] дискретные коэффициенты разложения этой функции по сферическим гармоникам

$$\rho(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2} \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{Q=-K}^K (2K+1)^{1/2} \rho_Q^K Y_{KQ}^*(\theta, \varphi). \quad (3.7)$$

Выбор Y_{KQ} [32, 33] функции в качестве базиса оказывается чрезвычайно удачным в том смысле, что от нуля отличается лишь небольшое число коэффициентов разложения ρ_Q^K , которые принято называть поляризационными (или мультипольными) моментами. Таким образом, вместо непрерывной функции двух аргументов мы описываем распределение при помощи нескольких чисел ρ_Q^K , которые имеют следующую интерпретацию. Момент ρ_0^0 ранга $K=0$ при нормировке согласно [41] дает вероятность обнаружения частицы с произвольной ориентацией углового момента $\mathbf{J}$ в рассматриваемом состоянии. Разумеется, это скалярная величина, и она остается неизменной при любом повороте системы координат. Три координаты ($Q=-1, 0, 1$) момента ранга $K=1$ образуют циклические компоненты вектора. Они позволяют найти среднее значение компонент углового момента $\langle J \rangle_Q$:

$$\langle J \rangle_Q = n_J |J| \frac{\rho_Q^1}{\rho_0^0}, \quad (3.8)$$

ансамбля молекул, где n_J — количество молекул в рассматриваемом состоянии. Величина $\langle J \rangle_Q$ пропорциональна Q -й циклической компоненте $\langle \mu \rangle_Q$ магнитного момента ансамбля

$$\langle \mu \rangle_Q = -g_J \mu_0 \langle J \rangle_Q, \quad (3.9)$$

где g_J — множитель Ланде, μ_0 — магнетон Бора. Нужно отметить, что компоненты с $Q \neq 0$, в отличие от компонент с $Q=0$, в общем случае являются комплексными величинами, причем физически наблюдаемыми являются как их действительные, так и мнимые части. Поляризационный момент ρ_Q^1 называется ориентацией ансамбля. Пять компонент ($Q=-2, -1, 0, 1, 2$) момента ранга $K=2$ называются выстраиванием ансамбля. В общем случае распределение угловых моментов характеризуется также моментами более высокого ранга.

Рассмотренные выше классические поляризационные моменты являются асимптотическим пределом квантовых величин, которые вводятся как коэффициенты разложения матрицы плотности [42] по неприводимым тензорным операторам [36, 43]. В случае квантового рассмотрения важным понятием является когерентность ансамбля частиц. Возникновение когерентности в определенном смысле связано с синхронизацией фаз базисных волновых функций, описывающих различные вырожденные состояния атомов или молекул [44]. Часто состояниями, между которыми возникает когерентность, являются различные проекции M углового момента $\mathbf{J}$ на z -ось (ось квантования). Тогда компоненты квантовых поляризационных моментов с определенным значением Q характеризуют когерентность междусостояниями с $\Delta M = Q$.

В случае классических мультипольных моментов значение индекса Q легче пояснить с точки зрения свойств симметрии ансамбля угловых моментов относительно поворота вокруг z -оси. Так, ансамбль угловых моментов, характеризуемый ρ_Q^K , имеет z -ось в качестве оси вращатель-

ной симметрии порядка Q . В случае $Q=0$ в ансамбле нет когерентности, и в классическом рассмотрении такой ансамбль имеет полную вращательную симметрию относительно поворота вокруг z -оси. Это значит, что если распределение угловых моментов имеет аксиальную симметрию, то, выбрав ось квантования вдоль оси аксиальной симметрии, мы сможем охарактеризовать ансамбль при помощи моментов ρ_0^K .

Свойства вращательной симметрии ансамбля угловых моментов, характеризуемого определенным набором мультиполей, иллюстрирует рис. 4. Из этих свойств может быть получено еще одно важное соотношение:

$$\rho_Q^K = (-1)^Q (\rho_{-Q}^K)^*, \quad (3.10)$$

связывающее Q -компоненты мультипольных моментов ранга K .

Другим преимуществом разложения (3.7) является возможность наиболее рационально описывать релаксационные процессы. Так, если процесс релаксации является изотропным, то поляризационные моменты различного ранга релаксируют независимо, причем все компоненты определенного ранга K релаксируют с одной и той же скоростью Γ_K .

Экспериментально о распределении угловых моментов в возбужденном состоянии позволяет судить угловое распределение и поляризация флуоресценции при радиационном переходе молекулы с исследуемого уровня v'_b, J'_b на какое-либо другое состояние (см. схему уровней на рис. 2). Интенсивность флуоресценции I с определенной поляризацией $\hat{E}'$ можно найти, если известно угловое распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденных молекул

$$I = A \int \rho_b(\theta, \varphi) G'(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (3.11)$$

где A — нормировочный множитель, включающий в себя динамическую часть вероятности молекулярного перехода, а $G'(\theta, \varphi)$ описывает вероятность того, что в результате дипольного перехода испущенный молекулой с ориентацией углового момента $\mathbf{J}(\theta, \varphi)$ свет будет зарегистрирован фотодетектором, чувствительным только к свету с поляризацией $\hat{E}'$. Зная тип происходящего молекулярного перехода, величину $G'(\theta, \varphi)$ можно найти по формуле (3.2).

Расчет сигнала флуоресценции I значительно упрощается, если функции $\rho_b(\theta, \varphi)$ и $G'(\theta, \varphi)$ разложить по мультиполям:

$$I = A (-1)^{\Delta'} \sum_{K=0}^2 (2K+1)^{1/2} C_{1-\Delta', 1\Delta'}^{K0} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q \rho_Q^K \Phi_Q^K(\hat{E}'), \quad (3.12)$$

где $\Delta = J' - J_1'$ есть разность угловых моментов начального и конечного состояния флуоресцирующего перехода, $C_{1-\Delta', 1\Delta'}^{KQ}$ — коэффициент Клебша — Гордана. Введенная Дьяконовым [45] величина Φ_Q^K характеризует функцию $G'(\theta, \varphi)$ и равна

$$\Phi_Q^K(\hat{E}') = \frac{1}{(2K+1)^{1/2}} \sum_{q, q'} (-1)^q \hat{E}_q \hat{E}_{q'}^* C_{1q1, -q'}^{KQ}; \quad (3.13)$$

здесь $\hat{E}_q, \hat{E}_{q'}$ — циклические компоненты вектора $\hat{E}$. Формулы (3.12) и (3.13) демонстрируют, что в силу свойств симметрии угловой вероятности излучения $G'(\theta, \varphi)$ непосредственный вклад во флуоресценцию вносят только поляризационные моменты ПМ ранга $K \leq 2$.

Проведенное рассмотрение показало, каким образом удастся для случая воздействия слабым светом однозначно восстановить угловое распределение $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденного состояния, используя небольшое

количество дискретных мультипольных моментов ${}_b\rho_Q^K$, у которых ранг $K \leq 2$. Например, для линейной поляризации света при оптимальном выборе координат их всего два: ${}_b\rho_0^2$ (выстраивание) и ${}_b\rho_0^0$ (заселенность).

Обсудим, каким образом измерение углового распределения излучения либо его поляризации позволяют определить значения ${}_b\rho_Q^K$. Второй способ технически удобнее — это чаще всего традиционные измерения степени поляризации (циркулярности), подразумевающие, как правило, определенную геометрию возбуждения и наблюдения (см. рис. 4). Сводка выражений для наиболее распространенных случаев приведена в табл. II. Напомним, что степень линейной поляризации света

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{3 \cos^2 \langle \xi \rangle - 1}{\cos^2 \langle \xi \rangle + 3}, \quad (3.14)$$

$I_{\parallel, \perp}$ — компоненты излучения, поляризованные соответственно параллельно либо ортогонально вектору $\mathbf{E}$ возбуждающего света (см. рис. 4, а). Здесь ξ — угол между поглощающим и излучающим диполем [14], а усреднение проводится по молекулярному ансамблю за время жизни возбужденного состояния, которое обычно значительно превышает период вращения молекулы. Значения $\cos^2 \langle \xi \rangle$ приведены в табл. II.

Из табл. II видно, что выражение (3.14) не совсем удобно, так как ρ_0^2 входит и в знаменатель. Поэтому нередко [39, 46] применяют «*степень выстраивания*»

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2}{5}(3 \cos^2 \langle \xi \rangle - 1), \quad (3.15)$$

удобную тем, что она является отношением выстраивания к заселенности ${}_b\rho_0^2/{}_b\rho_0^0$ (см. табл. II). Степень циркулярности в геометрии рис. 4, в

$$C = \frac{I_S - I_O}{I_S + I_O}, \quad (3.16)$$

где I_S, I_O — интенсивность флуоресценции, поляризованной по кругу в том же либо в противоположном направлении, что и возбуждающий свет. Максимальные значения величин, определяемых выражениями (3.14)–(3.16) (см. табл. II), принимают в случае, когда все ПМ релаксируют с одной скоростью $\Gamma_K = \Gamma$, т. е. нет деполаризующих столкновений. Если это не так, то из измеренных P либо R можно определить отношение констант Γ_2/Γ_0 , а также эффективных сечений σ_2/σ_0 релаксации выстраивания и заселенности. Отметим, что существует «магический» угол θ_0 положения оси анализатора относительно вектора $\mathbf{E}$, равный $\theta_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$, при котором регистрируемая интенсивность I_{θ_0} не содержит ρ_0^2 и поэтому связана только с Γ_0 . Для ориентации нельзя прямо из степени циркулярности определить Γ_1/Γ_0 , так как возникает также выстраивание. Вопрос о постановке эксперимента в геометрии наблюдения вдоль луча, позволяющего путем серии измерений при повороте анализатора на различные углы определить все три компоненты $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2$, рассмотрен Бейном и Маккаффри [47]. Как показано в [48], возможность определения Γ_1 дает эффект Ханле с применением эллиптически поляризованного света.

Экспериментов, в которых отдельно определялись сечения σ_0 и σ_2 двухатомных молекул, не так уж много по сравнению с атомами. Так, например, в [49] обнаружено $\sigma_2/\sigma_0 \approx 1,6$ для гидрида $\text{CdH}(A^2\Pi_{1/2}) + \text{Ar}$, $v'=0, J'=16,5$. Очень небольшие различия между σ_2 и σ_0 констатированы при больших давлениях 100–600 торр в работе Колваса и Шёнер-

та [50] для $\text{Na}_2(\text{B}^1\Pi_u)+\text{He}$; так, для $v'=10$, $J'=10$, $\sigma_2-\sigma_0=(1,4\pm 0,5)\cdot 10^{-16}\text{ см}^2$. Похожие значения получены авторами [51] для Li_2 . В [52] для соударений $\text{CO}+\text{CO}$ методом двойного резонанса определено $\sigma_2/\sigma_0\approx 1,5$ при $J=9$. В [53—55] для $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$, $\text{K}_2(\text{B}^1\Pi_u)$ и $\text{NaK}(\text{D}^1\Pi)$ не обнаружено деполаризации ЛИФ при давлениях инертного газа до нескольких торр, что указывает на малую эффективность деполаризующих соударений. Приведенные данные, по-видимому, подтверждают, по крайней мере для димеров, давно [17] известное мнение о том, что флуоресценцию двухатомных молекул легче «потушить», чем деполаризовать.

Таблица II. Значения степени поляризации P , выстраивания R и циркулярности C для различных типов молекулярных переходов

Переход	$\cos^2\langle\zeta\rangle$	P	$P_{\max}$	R	$R_{\max}$	C	$C_{\max}$
$Q \uparrow Q \downarrow$	1	$\frac{3\rho_0^2}{2\rho_0^0+\rho_0^2} =$ $= \frac{3}{5(\Gamma_2/\Gamma_0)+1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = \frac{2}{5} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2}$	$\frac{2}{5}$	0	0
$P \uparrow P \downarrow$	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3\rho_0^2}{\rho_0^2-4\rho_0^0} =$ $= \frac{3}{20(\Gamma_2/\Gamma_0)+1} \end{array} \right\}$	$\frac{1}{7}$	$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} = \frac{1}{10} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2} \right\}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{-3\rho_0^1}{2\rho_0^0+\rho_0^2} =$ $= \frac{15\Gamma_0/\Gamma_1}{20+(\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$\frac{5}{7}$
$R \uparrow R \downarrow$						$\frac{3\rho_0^1}{2\rho_0^0+\rho_0^2} =$ $= \frac{15\Gamma_0/\Gamma_1}{20+(\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$\frac{5}{7}$
$P \uparrow R \downarrow$						$\frac{3\rho_0^1}{2\rho_0^0+\rho_0^2} =$ $= \frac{-15\Gamma_0/\Gamma_1}{20+(\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$-\frac{5}{7}$
$R \uparrow P \downarrow$						$\frac{-3\rho_0^1}{2\rho_0^0+\rho_0^2} =$ $= \frac{-15\Gamma_0/\Gamma_1}{20+(\Gamma_0/\Gamma_2)}$	$-\frac{5}{7}$
$Q \uparrow P \downarrow$	0	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3\rho_0^2}{\rho_0^2-4\rho_0^0} =$ $= \frac{-3}{10(\Gamma_2/\Gamma_0)-1} \end{array} \right\}$	$-\frac{1}{3}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \frac{\rho_0^2}{\rho_0^0} =$ $= -\frac{1}{5} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_2} \end{array} \right\}$	$-\frac{1}{5}$	0	0
$Q \uparrow R \downarrow$							
$P \uparrow Q \downarrow$							
$R \uparrow Q \downarrow$							

Имеется значительное количество работ, например [51, 56—60], в которых исследована передача ориентации на другие вращательные уровни при соударениях I_2 , Li_2 , NaK с инертным газом.

Здесь следует иметь в виду разный смысл чисто деполяризующих соударений, выражающихся в виде разности сечений $\sigma_2 - \sigma_0$ либо $\sigma_1 - \sigma_0$, которые эффективны при повороте $\mathbf{J}$ в среднем на $\pi/2$ и π соответственно, причем без изменения других квантовых чисел v', J' . Однако поворот $\mathbf{J}$ на столь значительный угол (столкновительная рандомизация), как отмечалось в [12], с большой вероятностью при $J' \gg 1$, $\Delta E_{J'} \ll \ll kT$ приводит к изменению самой величины J' , т. е. к переходу на другой вращательный уровень.

4. Проявление анизотропии основного состояния. До сих пор рассмотрение ограничивалось возбужденным состоянием простых молекул. Принципиально важным является распространение на молекулярные объекты кастлеровской методики создания неравновесности по магнитным подуровням основного состояния. Перейдем к рассмотрению специфики радиационных и релаксационных процессов, вызванной в основном колебательной и вращательной структурой электронного перехода в молекуле (см. рис. 2).

4.1. Описание метода. Будем, как и ранее, предполагать широкополосное возбуждение, когда его спектральная ширина превосходит как однородный, так и неоднородный контур, связанный с переходом, и в этом случае внутренние переменные отделяются от внешней переменной — скорости поступательного движения частицы. Такая ситуация может в той или иной мере иметь место, например, при возбуждении линиями газовых лазеров в режиме генерации многих аксиальных несинхронизированных мод. Приближение широкой линии возбуждения выполняется [61, 62], если расстояние между модами меньше ширины провала Беннета, и при этом в доплеровский контур попадает большое число аксиальных мод. Для узких линий возбуждения ситуация сложнее; см. [4, 24, 63–66] и цитированные там источники. В условиях широкой линии возбуждения динамическую, не зависящую от углов часть вероятности поглощения (3.1) можно характеризовать скоростью Γ_p опустошения уровня v''_a, J''_a . Спонтанный распад верхнего уровня b происходит со скоростью Γ , при этом вероятность переходов на различные v''_i определяют [67–69] факторы Франка — Кондона, электронные силы перехода и частотный фактор ν^3 . Возврат на исходный уровень, характеризующийся скоростью Γ_{ba} , достаточно маловероятен, обычно $\Gamma_{ba}/\Gamma \ll 1$.

Для ориентировки в более или менее характерных значениях динамических параметров в насыщенных парах служат данные табл. III, которые относятся к димерам K_2 и Te_2 . Эти объекты выбраны как наиболее исследованные в режиме оптической накачки. В качестве источников возбуждения использованы стандартные линии самых распространенных серийных He—Ne и Ar^+ -лазеров, что гарантирует надежное отнесение колебательных и вращательных чисел переходов. Сейчас широко используется техника перестраиваемых лазеров, которая позволяет «перебрать» набор колебательно-вращательных состояний, см. примеры в [77].

Следующий излучательный канал — вынужденные переходы; их доля оценивается отношением Γ_p/Γ , что составляет в нашем примере, как видно из табл. III, менее 0,004 для K_2 , а для Te_2 — около 0,1.

В силу сказанного главным процессом, конкурирующим с поглощением света, является релаксация в системе колебательных и вращательных уровней нижнего состояния α'' , которая включает: а) индуцированные столкновениями переходы; б) релаксацию, обусловленную конечным временем, которое проводит молекула в зоне взаимодействия с оптическим полем (пролетное время); в) спонтанные излучательные переходы

в пределах одного электронного терма. Последний механизм исключается для гомоядерных двухатомных молекул (димеров). Столкновительная релаксация в различных экспериментах определяется эффективным сечением σ и концентрацией частиц N , и в объеме разреженных газов может иметь порядок величины $\gamma_{col} = N\sigma v_{rel} \approx 10^4 - 10^7 \text{ с}^{-1}$, см. примеры в табл. III; v_{rel} — относительная скорость.

Таблица III. Основные характеристики электронно-колебательно-вращательных уровней и переходов K_2 и Te_2 в лазерно-флуоресцентных экспериментах с оптической поляризацией основного состояния:

Параметры	$^{39}K_2$	$^{130}Te_2$
λ_{exc} , нм	632,8	514,5
a , или (α'', v'', J'')	$(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$	$(XO_g^+, 6,52)$
b , или (α', v', J')	$(B^1\Pi_u, 8,73)$	$(AO_u^+, 11,53)$
T , К	441	630
N , см^{-3}	$[K] = 0,3 \cdot 10^{14}$ [70]	$[Te_2] = 0,8 \cdot 10^{14}$ [74]
γ , 10^6 с^{-1}	0,13—0,23 [71, 76, 90]	0,39—0,41 [125, 138]
σ , 10^{-14} см^2	3,3 для $(K_2 + K)$ [76]	4 для $(Te_2 + Te_2)$ [125]
Γ , 10^6 с^{-1}	86,2 [71]	1,49 [53]
Γ_p , 10^6 с^{-1}	0,22—0,35 [71, 76, 90]	0,12—0,16 [125, 138]
$\Gamma_{J'J''}$, 10^6 с^{-1}	3,78 [72]	0,037 [75]
$g_{J'}$, 10^{-4}	$1/J' (J' + 1) = -1,85$ [14]	0,52 [53]

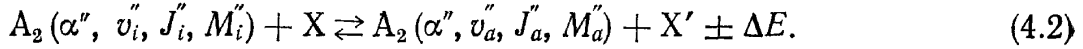
Второй механизм связан с обменом между поляризованными частицами внутри луча и неполяризованными из остального объема. Обычно зона действия лазерного облучения значительно меньше объема, заполненного частицами газа. Поэтому основное состояние даже при отсутствии столкновений имеет некое эффективное «время жизни» T_0 порядка среднего времени пролета («transit time») через луч. В условиях пучковых экспериментов T_0^{-1} , как правило, является доминирующей скоростью релаксации. Процесс оптической поляризации будет эффективным только при $\Gamma_p T_0 > 1$. Хотя порядок величины T_0 легко оценить через эффективный диаметр лазерного луча, деленный на среднюю скорость в плоскости, перпендикулярной лучу, нужно учесть, что время пролета для каждой частицы зависит от ее траектории и скорости движения через луч с заданным профилем распределения плотности мощности по поперечному сечению лазерного луча накачки, поэтому кинетика релаксации в общем случае является неэкспоненциальной. Расчеты и эксперименты в приложении к основному состоянию молекул содержатся в [73, 78], для атомов см. [79].

Важно отметить, что если для возбужденного состояния правомерно ввести эффективную релаксационную скорость $\Gamma = \tau_{sp}^{-1} + \Gamma_{col}$, Γ_{col} — скорость столкновительной релаксации, то для основного состояния, как следует из [73, 78, 79], подобное введение аддитивным образом суммарной скорости

$$\gamma_{\Sigma} = T_0^{-1} + \gamma_{col} = T_0^{-1} + N\sigma v_{rel} \quad (4.1)$$

не всегда возможно из-за неэкспоненциального характера пролетной релаксации. Строго говоря, такой «столкновительный» учет пролета с помощью константы T_0 корректен только в случае однородного по круговому сечению лазерного луча, либо в случае доминирования столкновений $\gamma_{col} \gg T_0^{-1}$. Специально созданные «пролетные» условия с известным T_0 могут быть использованы для нормировки относительных измерений во временной шкале, о чем будет сказано ниже.

Обратимся теперь к столкновительному механизму релаксации уровня a (см. рис. 2). Пусть столкновения A_2-X стремятся восстановить заселенность нижнего уровня a до термически равновесной путем перемешивания с другим уровнем i в реакции



Доминирующим в большинстве случаев является процесс вращательного перемешивания. Об этом позволяют судить прямые эксперименты в пучках, Na/Na_2 — инертный газ с фиксированным начальным и конечным состояниями в работах Бергмана с сотр. [80–82], а также Серри и др. [83]. Так как число уровней i обычно велико (зафиксированы переходы с разностью $|J_i'' - J_a''|$ до 20 и даже до 80) и в распространенных случаях $\Delta E_{ia} = E_i - E_a \ll kT$, их чаще всего моделируют термостатом изотропных состояний, не затронутых циклом оптической накачки. Определенным подтверждением такой модели служит эксперимент на $Li_2(X^1\Sigma_g^+)$ [84].

Итак, можно заключить, что результирующая стационарная поляризация (выстраивание, ориентация) некоторого нижнего уровня, являющегося исходным при оптическом поглощении, будет определяться

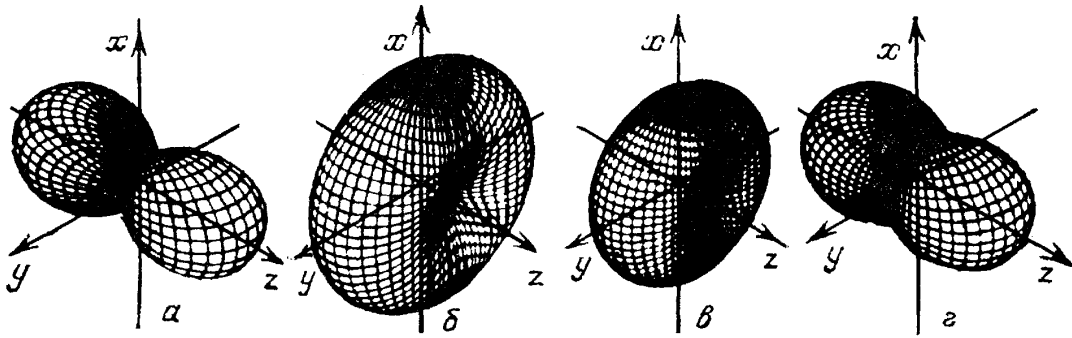


Рис. 5. Изометрические проекции плотности вероятности распределения угловых моментов основного ($a, в$) и возбужденного ($б, г$) состояний. $a, б$ — $Q\uparrow$ -возбуждение. $в, г$ — $(P, R)\uparrow$ -возбуждение

конкуренцией скорости поглощения Γ_p и релаксации γ_z . Если их отношение, которое, по сути, есть безразмерный параметр накачки $\chi = \Gamma_p/\gamma_z$, сравнимо с единицей, то распределение угловых моментов основного состояния $J_a(\theta, \varphi)$ перестает быть изотропным, т. е. характеризующая его плотность вероятности $\rho_a(\theta, \varphi)$ более не является сферически симметричной (рис. 5, $б, г$). Перейдем к описанию проявления этого эффекта во флуоресценции.

4.2. Нелинейные эффекты в интенсивности и поляризации излучения. Применим изложенный классический подход к случаю, когда $\Gamma_p \gg \gamma_z$, т. е. создана оптическая поляризация уровня a (см. рис. 2, 5).

Рассмотрим простейшее уравнение баланса для плотности вероятности угловых моментов поглощающего состояния

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_a(\theta, \varphi) &= -\Gamma_p G(\theta, \varphi) \rho_a(\theta, \varphi) + \gamma_z [\rho_a^0 - \rho_a(\theta, \varphi)], \\ \dot{\rho}_b(\theta, \varphi) &= \frac{\Gamma_p}{\Gamma} G(\theta, \varphi) \rho_a(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (4.3)$$

где ρ_a^0 — изотропная заселенность. Отсюда для стационарного случая

$$\rho_a(\theta, \varphi) = \rho_a^0 (1 + \chi G(\theta, \varphi))^{-1}. \quad (4.4)$$

Используя угловые коэффициенты поглощения $G(\theta, \varphi)$ из (3.3), (3.5), можно наглядно представить распределение угловых моментов нижнего состояния $\mathbf{J}_a(\theta, \varphi)$ (см. рис. 5, б, г).

Рассмотрим $Q\uparrow$ -поглощение направленного вдоль z -оси линейно поляризованного света в геометрии рис. 4. В этом случае из сферического распределения угловых моментов основного состояния «выедается» некий объем в форме «гантели», который переносится на возбужденный уровень b (см. рис. 5, а). Масштаб ρ_b на рисунке выбран с учетом множителя Γ/γ_z так, чтобы сумма ρ_a и ρ_b вновь образовывала сферу. Видно, что в нижнем состоянии создано отрицательное выстраивание вдоль z -оси. Это понятно из модели диполей (см. раздел 2), так как для $Q\uparrow$ -перехода $\mathbf{d}\parallel\mathbf{J}$ и классические дипольные моменты перехода не вращаются.

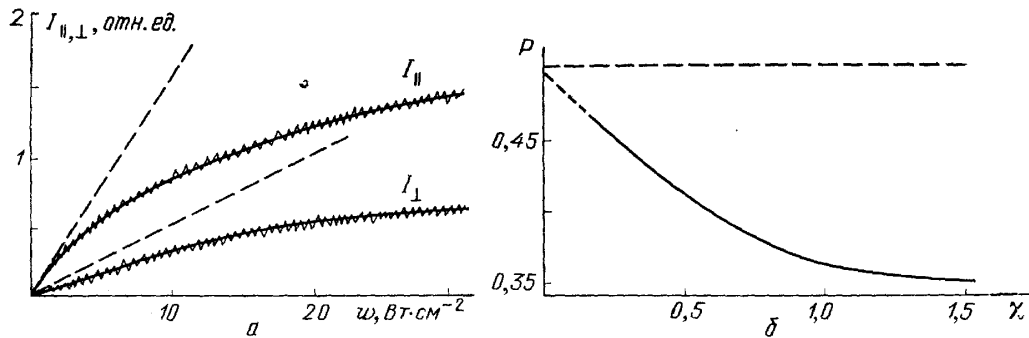


Рис. 6. а, б — Проявление нелинейного оптического выстраивания в интенсивности $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$ (а) и степени линейной поляризации P (б) флуоресценции. ω — плотность мощности возбуждающего лазера, $\chi = \Gamma_p/\gamma$ — параметр накачки. Пунктир относится к линейному пределу слабого возбуждения, $\chi=0$ [85]

Для переходов $P\uparrow R\uparrow$ -типа угловые моменты нижнего состояния $\mathbf{J}_a$ имеют положительное выстраивание вдоль z -оси или вдоль вектора $\mathbf{E}$ (см. рис. 5, г), что непосредственно следует из ортогональности $\mathbf{d}\perp\mathbf{E}$. Здесь также ρ_a и ρ_b на рис. 5, в, г дополняют друг друга до сферы.

Перейдем к выражениям для наблюдаемых сигналов. Проще всего эффект наблюдается в интенсивности и поляризации флуоресценции, возбужденной лучом накачки, например, на каком-нибудь удобном переходе $b\rightarrow c$ (см. рис. 2). В приближении балансных уравнений (4.3), (4.4) аналитические выражения для интенсивностей и степени поляризации при $Q\uparrow Q\downarrow$ -переходе в геометрии рис. 4 приведены уже в работе [11]. Они получаются подстановкой $\rho_b(\theta, \varphi)$ из (4.3) в (3.11) и (3.14) с учетом указанных правил нахождения угловых коэффициентов $G(\theta, \varphi)$ и $G'(\theta, \varphi)$ и имеют простой вид

$$\begin{aligned} QI_{\parallel} &= \Gamma_p \rho_a^0 \chi^{-1} \left(a\chi^{-3/2} - \chi^{-1} + \frac{1}{3} \right), \\ QI_{\perp} &= \Gamma_p \rho_a^0 \chi^{-1} \left(-a\chi^{-3/2} - a\chi^{-1/2} + \chi^{-1} + \frac{2}{3} \right), \\ QP &= \frac{3a\chi^{-1/2} (3\chi^{-1} + 1) - 9\chi^{-1}}{3a\chi^{-1/2} (\chi^{-1} - 1) - 3\chi^{-1} + 4}, \\ a &= \arctg \chi^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Видно, что безразмерная величина — степень поляризации $Q P$ — зависит только от одного, причем также безразмерного параметра χ , поэтому зависимость $Q P(\chi)$ (рис. 6, б), является как бы градуировочной кривой, позволяющей сразу же определить величину $\chi = \Gamma_p/\gamma_z$. Уменьшение $Q P$ с ростом χ происходит из-за того, что интенсивность $Q I_{\parallel}$ испытывает

большее насыщение, чем ${}_Q I_{\perp}$ (рис. 6, а). Причину «деполяризации» из-за выстраивания нижнего состояния можно понять из вида распределения $J_a(\theta, \varphi)$, (рис. 5, б). Действительно, дефицит числа частиц с $\mathbf{J}_a \parallel \mathbf{E}$ («отрицательное» выстраивание) порождает дефицит частиц с $\mathbf{J}_b \parallel \mathbf{E}$ в возбужденном состоянии, а именно такие молекулы вносят преимущественный вклад в ${}_Q I_{\parallel}$. В результате распределение на рис. 5, а менее «вытянуто» вдоль z -оси, чем при слабом возбуждении (рис. 4, а).

Первый эксперимент [11] показал заметное уменьшение ${}_Q P$ перехода $(X^1\Sigma_g^+, 3,43) \rightarrow (B^1\Pi_u, 6,43) \rightarrow (X^1\Sigma_g^+, 13,43)$ в Na_2 с ростом плотности мощности излучения возбуждающего Ar^+ -лазера (488,0 нм). На рис. 6, а приведены кривые ${}_Q I_{\parallel, \perp}$ из [85] на том же переходе, а на рис. 6, б — соответствующая зависимость ${}_Q P(\chi)$, полученная согласно (4.5).

Выражения для перехода (Р, R)-типа в возбуждении и излучении имеют вид

$$\begin{aligned} {}_{P,R} I_{\parallel} &= \Gamma_P \rho_a^0 (b^2 - 1) \left[c(b^3 - 2b + b^{-1}) - b^2 + \frac{5}{3} \right], \\ {}_{P,R} I_{\perp} &= \frac{\Gamma_P \rho_a^0}{2} (b^2 - 1) \left[c(b^{-1} - b^3) + b^2 + \frac{1}{3} \right], \\ {}_{P,R} P &= \frac{c(3b^3 - 4b + b^{-1}) - 3b^2 + 3}{c(b^3 - 4b + 3b^{-1}) - b^2 + (11/3)}, \\ b^2 &= 1 + 2\chi^{-1}, \quad c = \text{Arth } b^{-1}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Причину «деполяризации» с ростом χ для переходов Р, R-типа, впервые зарегистрированной на I_2 в [86], можно в классической модели понять из следующих соображений. Так как осцилляторы $\mathbf{d} \perp \mathbf{J}$ и вращаются вокруг $\mathbf{J}$ (см. рис. 3), то в условиях положительного выстраивания $J_a(\theta, \varphi)$ на рис. 5, г среди $\mathbf{d}$ меньше таких, которые вращаются в плоскостях xz и yz , а преобладают вращающиеся в плоскости x, y , т. е. перпендикулярные $\mathbf{E} \parallel Oz$. Именно такие осцилляторы после поглощения вносят больший вклад в интенсивность ${}_{P,R} I_{\perp}$, поляризованную в той же плоскости x, y , чем в ортогонально поляризованную интенсивность ${}_{P,R} I_{\parallel}$. А это приводит к уменьшению степени поляризации по сравнению со случаем сферического распределения J_a . Позднее [87] была зарегистрирована оптическая ориентация основного состояния $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, 2,45)$ при возбуждении $X \rightarrow A$ перехода светом циркулярной поляризации. Выражения для зависимости $P(\chi)$ для состояний с конечным $\mathbf{J}$ можно найти в работе [88].

Первым применением эффектов было определение скоростей и сечений процессов релаксации, созданной в нижнем состоянии поляризации. Дралингер и Зеир [12] извеличины ${}_Q P$ (4.5) определяли зависимость $\chi = \Gamma_P / \gamma_z$ от давления примесных инертных газов, а также H_2 , N_2 , CH_4 . Для перехода к значениям скорости релаксации γ_z в [12] измерялась кинетика установления оптического выстраивания после включения накачки. Похожие измерения проведены в [89] на молекуле $I_2(X^1\Sigma_g^+, 0,13$ и 15). При определении эффективных сечений авторы [12, 89] получили нелинейную зависимость $\chi^{-1} \sim \gamma_z$ от концентрации N с изломом в области малых $N < N'$. Значения сечений в области $N > N'$, определенные по (4.1), составляют около 10^{-14} см^2 ; они в основном отражают столкновительную релаксацию за счет вращательных переходов $J_i'' \rightarrow J_a''$. Близкие значения сечений получены тем же методом в [90, 91] для K_2 и Na_2 . В то же время интерпретация поведения $\chi(N)$ при $N < N'$ как упругих столкновений, заполняющих провалы Беннета, вряд ли верна. Такая интерпретация не нашла подтверждения в прямых измерениях кинетики релаксации [73, 76, 92, 93]. Скорее всего из-за определяющей роли проле-

та через луч при малых N нельзя пользоваться (4.1), и излом носит искусственный характер, как показано в [73, 78]. Формулой (4.1) можно пользоваться, если сформировано однородное распределение мощности лазера по круговому сечению луча радиуса r_0 , тогда [78]

$$T_0^{-1} \approx 0,854 \langle v_{\text{вер}} \rangle r_0^{-1}, \quad (4.7)$$

где $\langle v_{\text{вер}} \rangle$ — наиболее вероятная скорость движения молекул.

Использование этого условия в (4.1) позволяет путем экстраполяции значений $P(\chi)$ к $N \rightarrow 0$ перейти к временной шкале. Это было использовано [94, 95] для решения в некотором смысле обратной задачи — определения Γ_p с целью измерить абсолютную концентрацию молекул K_2 в парах калия; полученные в области температур (470—525) К данные неплохо согласуются с [70].

Для детального изучения релаксационных процессов в основном состоянии димеров применяется «двухлазерный» метод с использованием пробного луча с другой длиной волны. Так, Оттингером и Шредером [84] интенсивное излучение Ar^+ -лазера использовалось для оптического опустошения $\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+, 1, 24)$, в то время как регистрировалась флуоресценция, возбужденная лазером на красителе с соседних уровней $J_a'' + \Delta J''$, $\Delta J'' = (2, 4 \dots 14)$ и определялись сечения процессов переноса при столкновениях с He, Ne, Ar, Kr, Xe, равные $(5-8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ для $\Delta J'' = 2$. Здесь оптическое опустошение применялось как «метка» нижнего колебательно-вращательного уровня. Используемый подход имеет весьма общий характер, так как лежит в основе методов, использующих сигналы с модулированной заселенностью; см. обзор [96], а также лазерной поляризационной спектроскопии [97, 98], о которой будет подробнее сказано в следующем разделе.

4.3. Переходный процесс. Возможность прямого определения скорости релаксации дает кинетика переходного процесса после «мгновенного» включения либо выключения луча накачки. В применении к основному состоянию молекул первый эксперимент такого рода был реализован в группе Шавлова [92]. Авторы измеряли кинетику «репопуляции» (восстановления населенности) состояния $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, 0,47)$, опустошенного интенсивным импульсом лазера на красителе в процессе $X \rightarrow B$ -перехода, по временной зависимости коэффициента поглощения слабого пробного лазера на красителе, вызывающего ($X \rightarrow A$) переход с того же уровня v_a'' , J_a'' . Более чувствительным оказался лазерно-флуоресцентный метод, предложенный одновременно в [76, 93]. В наиболее простом варианте (рис. 7), интенсивный лазерный луч периодически «мгновенно» ослабляется, превращаясь в пробный. Временная зависимость флуоресценции при таком способе модуляции, регистрируемая по схеме $a \rightarrow b \rightarrow c$ (см. рис. 2), приведена на рис. 7, б. Область 1 соответствует установлению накачки до стационарного состояния (область 2). Наиболее удобной для определения γ_Σ является область 3, так как возрастание интенсивности при $t > t_0$ прямо отражает процесс термализации опустошенного уровня к равновесию (область 4). Процесс в области 3 линейный по поглощению и в случае преобладания столкновений над пролетом может считаться моноэкспоненциальным. Здесь необходимо, чтобы T_p^{-1} , $T_{\text{пр}}^{-1} \gg \gamma_\Sigma + \Gamma_p$. Значения эффективных сечений при релаксации $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ со всеми инертными газами лежат в пределах $(0,5-1,6) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ [73]. Похожие результаты получены в [93] для Na_2 .

Вопрос о том, как в линейном переходном процессе (область 3) проявляются поляризационные моменты основного состояния ρ_0^* , релаксирующие при изотропных столкновениях со скоростями γ_* , рассмотрен в

[101]. Если принять $\Gamma_K \gg \gamma_K$, то кинетика излучения при $t > t_0$ (рис. 7, б), на масштабе γ_K^{-1} «управляется» зависимостью от времени ${}_3\rho_0^x(t)$:

$${}_3\rho_0^0(t) = -({}_4\rho_0^0 - {}_2\rho_0^0) \exp[-\gamma_0(t - t_0)] + {}_4\rho_0^0, \quad K = 0, \quad (4.8)$$

$${}_3\rho_0^K(t) = {}_2\rho_0^K \exp[-\gamma_K(t - t_0)], \quad K \neq 0,$$

где ${}_2\rho_0^K$, ${}_4\rho_0^K$ относятся к областям 2 и 4 на рис. 7, б. Здесь интересно, что, например, в случае предельно слабого линейно поляризованного возбуждения проявляются моменты ранга $K = 0, 2, 4$, т. е. в общем случае могут быть три экспоненты. Однако для многих случаев, по аналогии с данными для возбужденных состояний (раздел 3), не следует ожидать заметных различий между γ_0 , γ_2 , γ_4 , что, как правило, оправдывает моноэкспоненциальную аппроксимацию.

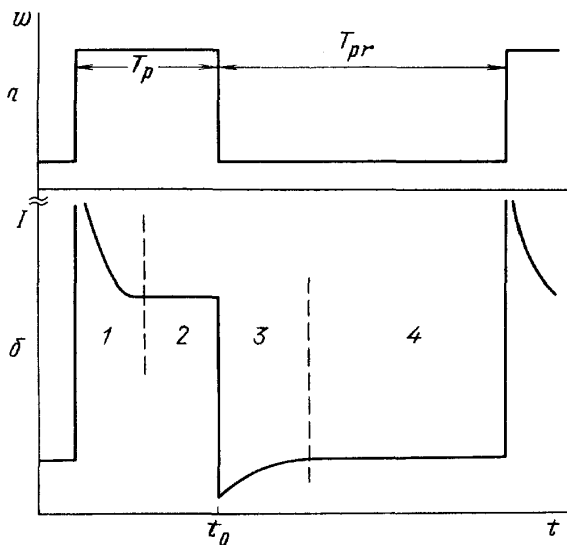


Рис. 7. а, б—Иллюстрирующая метод переходного процесса зависимость от времени для возбуждающего излучения (а) и для интенсивности флуоресценции (б)

Ситуация существенно меняется в случае преобладания пролетной релаксации при гауссовом профиле луча накачки, когда не выполняется (4.1). Расчет и эксперимент [73, 78] дает заметное отличие от экспоненциальности процесса в 3 с «затягиванием» в начальной части кривой.

4.4. Молекулярные пучки и магнитный резонанс. Принципиально новые результаты дает переход от молекул в объеме к пучкам. Во-первых, при этом существенно повышается эффективность опустошения нижнего уровня, так как релаксация определяется только времяпролетным эффектом. Наиболее ярким примером тому может служить работа Бергмана с сотр. [82], в которой получена настолько высокая степень выстраивания с использованием (Р, R)-типа перехода Na_2 в сверхзвуковых пучках, что можно говорить о «приготовлении» молекул в одном конкретном $|M_J''|$ -состоянии. Во-вторых, при изучении столкновений сочетание оптического опустошения уровня v_a'', J_a'' с методикой скрещенных пучков позволило получить наиболее детализованные характеристики элементарного акта столкновительного перехода $v_a'', J_a'' \leftrightarrow v_i'', J_i''$ в виде дифференциальных сечений с фиксированными начальными и конечными колебательно-вращательными числами. Эта задача также решена в уже упоминавшемся обширном цикле работ Бергмана с сотр., Серри и др., из которых приведем [80—83] (см. также монографию [77]), где измерялись дифференциальные сечения для скрещенных пучков Na/Na_2 и инертного газа. Обнаружены эффекты радуги, определены потенциалы взаимодействия. Измерение дифференциальных

сечений неупругого вращательного рассеяния с применением техники оптической накачки [82] позволило подтвердить тенденцию к сохранению ориентации углового момента (выполнение правила $|\Delta M''| \ll J''$). При этом результаты, полученные для $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{Ne}$, не противоречат правилу отбора $\Delta M'' = 0$.

Применение лазерной оптической накачки к пучку молекул позволило Рознеру, Хольту и Гейли [99] развить технику двойного лазерного радиочастотного резонанса для изучения сверхтонкой структуры. Суть метода заключается в том, чтобы осуществить комбинацию методики магнитного резонанса в молекулярных пучках Раби, Рамзая и др. (см. [27]) с лазерно-флуоресцентным методом в условиях оптической накачки. Преимущества ясны: возможность исследовать отдельный уровень v'', J'' , отсутствие необходимости в создании мощных неоднородных магнитных полей, повышение чувствительности. Схема метода следующая. Пучок молекул пересекается лазерным лучом накачки, создающим

Т а б л и ц а IV. Факторы Ланде g основного электронного состояния и константы сверхтонкого взаимодействия (eqQ — электрическая квадрупольная, c — ядерная спин-вращательная) некоторых димеров

Димер	Состояние	Фактор Ланде g , 10^{-5}	c , Гц	eqQ , кГц
$^7\text{Li}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	5,9170 [132]		60 [130]
$^{23}\text{Na}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	2,1329 [100]	320 ± 180 [190] $242,9 \pm 1,5$ [100]	-423 [132] $-458,98$ $-0,000728J''(J''+1)$ [100] -158 [132]
$^{39}\text{K}_2$	$X^1\Sigma_g^+$ $v'' = 1, J'' = 73$	$1,1854$ [132] $1,24 \pm 0,07$ [142] $1,30 \pm 0,27$ [137] $1,16 \pm 0,15$ [128]	72 ± 61 [191]	
$^{85}\text{Rb}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	$0,522$ [132]		
$^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$	$X^1\Sigma_g^+$	$0,515$ [132]	249 ± 35 ($^{87}\text{Rb}_2$) [191]	-1100 [132]
$^{133}\text{Cs}_2$	$X^1\Sigma_g^+$	$0,298$ [132]	101 ± 12 [190]	230 [132]
$^{130}\text{Te}_2$	XO_g^+ $v'' = 6, J'' = 52$	$-19,6 \pm 0,8$ [142]		
I_2	$X^1\Sigma_g^+$ $v'' = 0, J'' = 13$ и 15		$3,162$ [206]	$-2\,452\,583,7$ [206]

в процессе опустошения разность заселенностей сверхтонких подуровней F'' , затем проходит через область переменного магнитного поля амплитуды около 3,5 Гс, вызывающего изменения заселенности, детектируемые «ниже по течению» по флуоресценции, вызванной другим лучом того же лазера. Форма линии резонанса содержит усреднение по фактору $\exp(-i\omega_F T_0)$, где ω_F — интервал сверхтонкой структуры, T_0 — время пролета молекулы через область действия радиочастотного поля, имеющее T_0 около 3 мс. Так как эффект должен усредняться по распределению скоростей в пучке, экспоненциальный фактор в данных условиях исчезает при $\omega_F/2\pi \approx 20$ кГц, что в основном определяет предельное разрешение. Первые результаты [99] получены для уровня $v''_a = 0, J''_a = 28$ молекулы $^{23}\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и позволили впервые измерить константу спин-вращательного взаимодействия c и уточнить константу квадрупольного взаимодействия eqQ . Характерная величина детектированного сверхтонкого расщепления составила порядка 100 кГц. Исключо-

чительная точность достигнута в более поздней работе той же группы [100] с применением лазера на красителе при возбуждении $\text{Na}_2 (\text{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{A}^1\Sigma_u^+)$, J_a'' от 1 до 29; часть результатов приведена в табл. IV. Подобный метод применен в работе [206] к молекуле иода I_2 .

5. Влияние внешнего магнитного поля на распределение угловых моментов.

5.1. Общие соображения. В последующие после открытия эффекта Ханле [1] десятилетия и вплоть до работ Кастлера по оптической накачке атомов [2], этой тематике было посвящено не так уж много работ (подробней см. [7]). Ситуация изменилась после работ Коулгроува и др. [102] в 1959 году, когда эффекту Ханле была дана интерпретация как частного случая пересечения зеемановских подуровней состояния в магнитном поле. Позднее в работах Александрова и Сириеса с сотр. пересечение уровней, в свою очередь, было отнесено к более общей группе явлений интерференции магнитных подуровней, в том числе и невырожденных, таких, как квантовые биения при импульсном возбуждении [103, 104], резонанс биений при гармонически модулированном возбуждении [105, 106], фазовый резонанс биений [107, 108] и еще некоторые другие виды резонансов; см., например, [109, 110]. Изложение основ этих явлений можно найти в монографиях [9, 15, 16] и обзорах [3, 4, 111—114]. Для электронно-возбужденных молекул эффект Ханле обсужден в [115] и впервые зарегистрирован в 1969 г. на димерах $\text{Na}_2 (\text{B}^1\Pi_u)$ [14], а квантовые биения зарегистрированы в 1974 г. на $\text{I}_2 (\text{B}^3\Pi)$ [116].

Основные черты интерференционных явлений вполне могут быть не только поняты, но и количественно описаны на основании следующего классического рассмотрения. Каждый угловой момент $\mathbf{J}$ сопряжен с коллинеарным ему магнитным моментом

$$\mu_J = g_J (\mu_0) [J(J+1)]^{1/2}.$$

Магнитное поле $\mathbf{B}$ вызывает прецессию углового момента $\mathbf{J}$ вокруг $\mathbf{B}$ с угловой скоростью $\omega_J = g_J \mu_0 \mathbf{B} / \hbar$. В случае когда ансамбль угловых моментов имеет аксиальную симметрию (т. е. описывается поляризационными моментами ρ_Q^K , характеризующими так называемое продольное выстраивание) по отношению к $\mathbf{B}$, поле не влияет на распределение угловых моментов. Иными словами, такое поле не оказывает влияния на компоненты ρ_Q^K с $Q=0$. Если распределение $\mathbf{J}$ описывается также ρ_Q^K с $Q \neq 0$, то в случае возбуждения коротким световым импульсом магнитное поле после импульса не оказывает влияния на величину

$$\text{Mod } \rho_Q^K = [(\text{Re } \rho_Q^K)^2 + (\text{Im } \rho_Q^K)^2]^{1/2}, \quad (5.1)$$

но из-за прецессии угловых моментов меняет фазу ψ :

$$\text{tg } \psi = \frac{\text{Im } \rho_Q^K}{\text{Re } \rho_Q^K} = \text{tg } (\psi_0 + Q\omega_J t),$$

где ψ_0 — фаза ρ_Q^K в момент возбуждения. Это значит, что ввиду свойств симметрии описываемое мультипольными моментами ρ_Q^K угловое распределение за период $t_1 = 2\pi/Q\omega_J$ поворачивается на угол $\varphi_1 = 2\pi/Q$ и переходит в само себя. Представление об этом дает рис. 8.

Конечно, одновременно с поворотом в магнитном поле с молекулами происходят и релаксационные процессы, например их радиационный

распад со скоростью Γ_K по закону

$$\text{Mod } \rho_Q^K(t) = \text{Mod } \rho_Q^K(0) \exp(-\Gamma_K t). \quad (5.2)$$

Оба процесса (5.1) и (5.2) независимы в том смысле, что на изменения фазы ψ радиационный распад влияния не оказывает. Эти представления и позволяют перейти к рассмотрению интерференционных явлений, связанных с когерентностью молекулярного ансамбля.

5.2. Эффект Хэнле. Рассмотрим слабый возбуждающий свет, который действует непрерывно. В этом случае стационарное распределение угловых моментов в возбужденном состоянии создается следующим

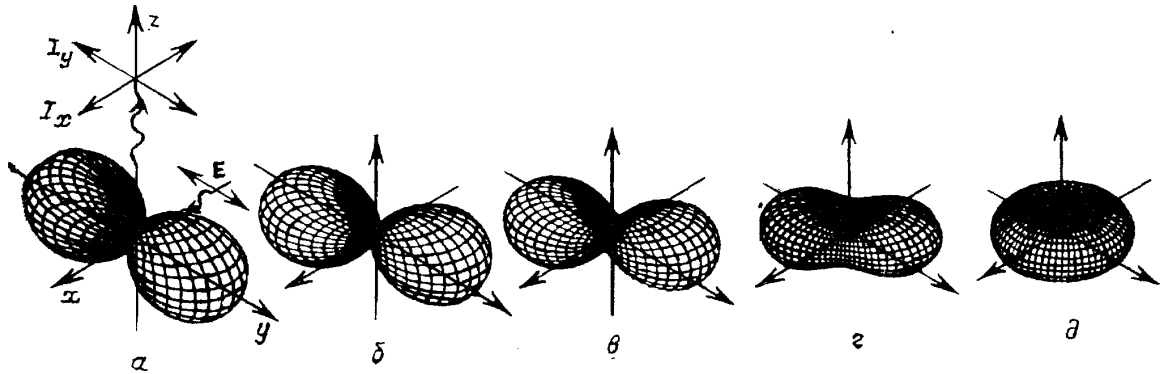


Рис. 8. Изменение распределения моментов возбужденного состояния $\rho_b(\theta, \varphi)$ из-за прецессии в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel Oz$ в случае выстраивания при $Q\uparrow$ -возбуждении слабым светом. Значения $\omega_{J'}/\Gamma$ равны: а — 0; б — 0,5; в — 1,0; г — 1,5; д — ∞

образом. Распределение угловых моментов определяется отношением скоростей прецессии и релаксации $\omega_{J'}/\Gamma_K$. На рис. 8 показаны распределения угловых моментов молекулы в возбужденном состоянии для различных соотношений $\omega_{J'}/\Gamma_K$ при $Q\uparrow$ -возбуждении слабым линейно поляризованным светом. На рис. 13 (см. ниже) в подобной ситуации предполагается возбуждение светом круговой поляризации, распространяющимся вдоль x -оси.

При линейно поляризованном возбуждении сигнал Ханле традиционно регистрируют по степени поляризации при наблюдении вдоль магнитного поля (см. рис. 10). Магнитное поле согласно (5.1) не влияет на суммарную интенсивность излучения, а только перераспределяет его в пространстве. Это означает, что общее количество возбужденных молекул не зависит от напряженности поля $\mathbf{B}$, т. е. объемы фигур, изображенных на рис. 8 и 13, постоянны. Для рис. 8 не меняется интенсивность излучения, распространяющегося вдоль магнитного поля $\mathbf{B}$, следовательно, $I_y + I_x = \text{const}$, и достаточно рассмотреть величину $I_y - I_x \sim P$, которая, согласно (3.12), пропорциональна

$$I_y - I_x \sim \text{Re}_b \rho_Q^K(t) = \text{Mod}_b \rho_Q^K(0) \exp(-\Gamma_K t) \cos(\psi_0 + Q\omega_{J'} t). \quad (5.3)$$

Для получения ожидаемого сигнала при стационарном возбуждении и наблюдении необходимо усреднить величину $\text{Re}_b \rho_2^2(t)$ по времени

$$I_y - I_x \sim \overline{\text{Re}_b \rho_2^2} = \text{Mod}_b \rho_2^2(0) \frac{\Gamma_2 \cos \psi_0 + 2\omega_{J'} \sin \psi_0}{\Gamma_2^2 + 4\omega_{J'}^2}. \quad (5.4)$$

Например, когда $\mathbf{E}$ -вектор лежит в $x\eta$ -плоскости и образует угол φ с x -осью, то $\psi_0 = 2\varphi$. Следовательно, если $\mathbf{E}$ параллелен y -оси, мы получаем

традиционную лоренцеву зависимость степени поляризации от магнитного поля

$$P = P_0 \frac{1}{1 + 4 (g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2)^2}, \quad (5.5)$$

которая позволяет, если известна одна из величин g_J или Γ_2 , определять другую. В качестве примера на рис. 9 приведен сигнал Ханле из работы [53], позволивший для молекулы $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+)$ определить фактор Ланде, приведенный в табл. III. Исследования по определению факторов Ланде и времен жизни методом эффекта Ханле проведены для значительного числа молекул и радикалов. Укажем первые работы, выполненные в 1969—1970 гг.: на $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ [117], $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ [118], $\text{CS}(\text{A}^1\Pi)$ [119], $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+)$ [120]. Их основной целью была демонстрация эффекта и его

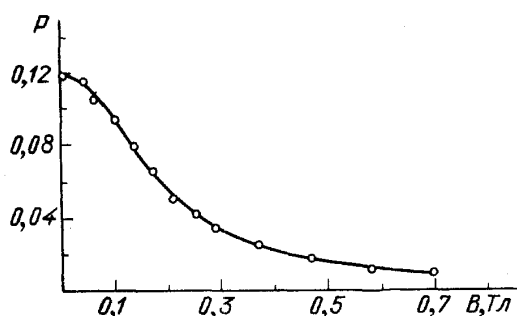


Рис. 9. Эффект Ханле возбужденного уровня $\text{Te}_2(\text{AO}_u^+, 11,53)$ при слабом возбуждении $(6,52) \rightarrow (11,53)$ [53]

применение к измерению времени жизни, в ряде случаев в сочетании с методом двойного резонанса для определения g_J . Задача нахождения факторов Ланде вращательных уровней решалась, в частности, для I_2 [5, 121], Se_2 [25], Te_2 [26, 53] и др.

Если $\mathbf{E}$ -вектор находится в x, y -плоскости под углом 45° к x -оси, то зависимость степени поляризации от магнитного поля (5.4) имеет дисперсионную форму

$$P = P_0 \frac{g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2}{1 + 4 (g_J \mu_0 B / \hbar \Gamma_2)^2}, \quad (5.6)$$

позволяющую определить знак фактора Ланде, что было реализовано для Se_2 [122], Te_2 [26, 123], K_2 [123] (см. ниже рис. 15, кривая 1). Амплитуда дисперсионного сигнала может быть несколько увеличена, если немного изменить геометрию регистрации [123].

Более сложная картина возникает, когда возбуждающий свет достаточно интенсивен и создает анизотропное распределение угловых моментов молекул также и в основном состоянии. Сигнал Ханле в таких условиях впервые зарегистрирован на молекулах Na_2 и K_2 в работах [71, 124]. Классическое описание приведено Дюкло [32]. На рис. 10 одно над другим показаны распределения угловых моментов $\rho_b(\theta, \varphi)$ возбужденного и $\rho_a(\theta, \varphi)$ основного состояний для (P, R) -перехода. Для построения рисунка использовано стационарное решение системы уравнений, которая приведена ниже в разделе 6. Когда нет магнитного поля, $\omega_J/\Gamma_K, \omega_J'/\gamma_K = 0$, возбуждающий свет создает анизотропию $\mathbf{J}$ как в возбужденном, так и основном состоянии (см. рис. 10, а, а также рис. 5 и его обсуждение). При включении поля B в зависимости от соотношения знаков факторов Ланде g_J и g_J' угловые моменты основного $\mathbf{J}_a$ и возбужденного состояния $\mathbf{J}_b$ могут прецессировать вокруг $\mathbf{B}$ как в одном и том же, так и в противоположных направлениях. Здесь важно, на какой угол в среднем за время жизни Γ_K^{-1} и γ_K^{-1} успевают повернуться угловые моменты в том и другом состоянии, т. е. соотношение параметров ω_J/Γ_K и ω_J'/γ_K .

Изображенная на рис. 10 ситуация соответствует случаю, когда $g_{J'}g_{J''} > 0$, т. е. знаки факторов Ланде одинаковы и $\omega_{J''}/\gamma_K = 22\omega_{J'}/\Gamma_K$. Предполагалось, что $\Gamma_K = \Gamma$, $\gamma_K = \gamma$. Если об анизотропии угловых моментов по-прежнему судить по степени поляризации флуоресценции при наблюдении вдоль **B**, условиям рис. 10 соответствует зависимость $P(\omega_{J''}/\gamma)$ на рис. 11, где приведены данные эксперимента на $^{130}\text{Te}_2$ [125]. Увеличе-

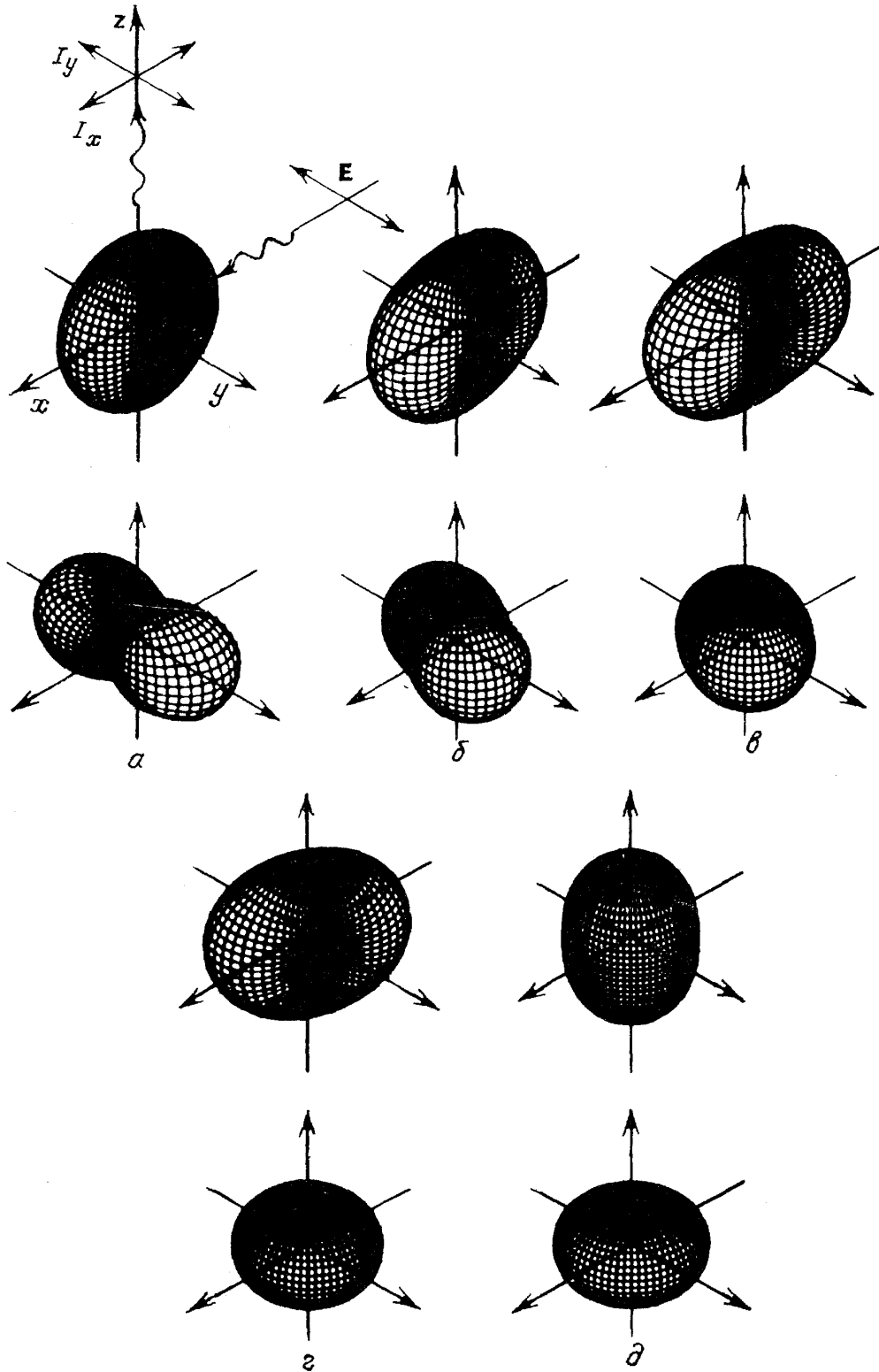


Рис. 10. Распределение $\rho_a(\theta, \varphi)$ (внизу) и $\rho_b(\theta, \varphi)$ (вверху) для линейно поляризованного возбуждения (P, R) $\uparrow$ -типа, $\Gamma_p/\gamma = 10/3$, $\Gamma_p/\Gamma = 10^{-2}$. Отношения $\omega_{J''}/\gamma$ и $\omega_{J'}/\Gamma$ равны соответственно: а — нулю, б — 1 и 0,05, в — 2,6 и 0,11, г — 10 и 0,46; д — бесконечно велики

ние степени поляризации при малых значениях $\omega_{J''}/\gamma$ отражает сигнал Ханле основного состояния, которое в нашем примере более чувствительно к влиянию магнитного поля. При больших $\omega_{J''}/\gamma$ появляется более широкий сигнал, соответствующий возбужденному уровню. Здесь обращает на себя внимание один примечательный факт: в условиях, когда эффект от основного состояния уже разыгрался ($\omega_{J''}/\gamma \gg 1$), а эффект возбужденного состояния еще проявляется слабо ($\omega_{J'}/\Gamma \ll 1$), степень поляризации флуоресценции превышает значение $1/7$, имеющее место при слабом возбуждении [17]. Такой эффект обнаружен экспериментально [125] и детально проанализирован в [126]. Его наглядная трактовка становится понятна из обсуждения рис. 5, в, г в разделе 4.2. Если обратиться к рис. 10, то видно, что при $\omega_{J''}/\gamma > 1$ распределение $\rho_a(\theta, \varphi)$ стремится к тороидальному, положение (в), т. е. исчезает анизотропия моментов в плоскости x, y , однако по-прежнему дискриминирован момент $\mathbf{J}_a \parallel Oz$. Это означает уменьшение числа поглощающих осцилляторов с $\mathbf{d} \perp \mathbf{J}_a$, вращающихся вместе с осью молекулы в плоскости x, y . Но именно эти осцилляторы, будучи возбуждены преимущественно вдоль $\mathbf{E} \parallel Oy$, из-за

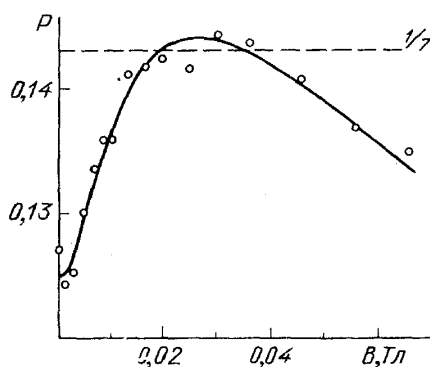


Рис. 11. Та же зависимость, что на рис. 9, но в области меньших магнитных полей и для интенсивной накачки ($\omega \approx 20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $\chi \approx 3$) [125]

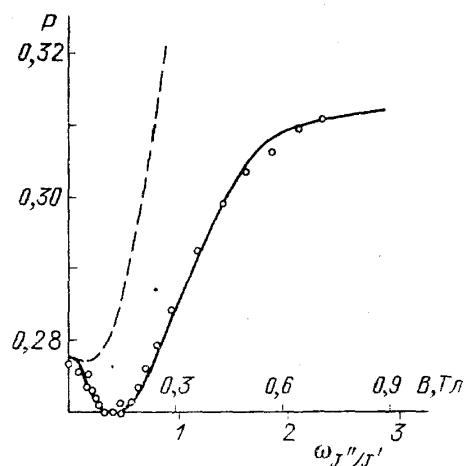


Рис. 12. Экспериментально зарегистрированное (точки) проявление дополнительной структуры эффекта Ханле нижнего состояния $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$. Сплошная кривая — результат аппроксимации при $\gamma = 0,35 \text{ мкс}^{-1}$, $\Gamma_p = 2,4 \text{ мкс}^{-1}$, остальные данные из табл. III, IV. Штриховая линия рассчитана для тех же параметров, но при одинаковых знаках $g_{J''}$ и $g_{J'}$ [128]

быстрого вращения переносят возбуждения от направления Oy (основной вклад в I_y) к направлению Ox (вклад в I_x), что, по сути, и означает «вращательную» деполяризацию, дающую $P = 1/7$ при слабом возбуждении. Поэтому анизотропия моментов $\mathbf{J}_a$, положение (в), приводит к частичному снятию деполяризующего действия молекулярного вращения, что наглядно проявляется в более «вытянутом» вдоль $Oy \parallel \mathbf{E}$ распределении ρ_b по сравнению со случаем рис. 4, б, когда отсутствует оптическая накачка.

Так как прямо влияющий на степень поляризации флуоресценции мультипольный момент $b\rho_2^2$ интенсивным возбуждающим светом связывается с целым набором моментов основного состояния $a\rho_q^2$ и, кроме того, суммарная интенсивность в направлении магнитного поля $I_x + I_y$ при нелинейном поглощении также зависит от магнитного поля, то интерпретация нелинейного сигнала Ханле на языке поляризационных моментов усложняется, как и сама форма сигнала. Например, когда $g_{J'}g_{J''} < 0$, т. е.

знаки факторов Ландё состояний различаются, в зависимости $P(\mathbf{B})$ вблизи $\mathbf{B}=0$ может появиться дополнительная узкая структура, вызванная появлением через $a\rho_q^4$ нелинейного связанного с ним момента ранга $\kappa=6$, а также более высоких рангов. Такая структура при $Q\uparrow$ -поглощении видна на рис. 12. Она экспериментально обнаружена в [71, 127, 128] и интерпретирована в [129], а для состояний конечными J'' — в [134].

Влияние внешнего магнитного поля на флуоресценцию при циркулярно поляризованном возбуждении и наблюдении более сложна [130]. Картина распределения моментов ориентированного ансамбля дана на рис. 13. В этом случае свет, наряду с выстраиванием, создает ориентацию (т. е. мультипольный момент нечетного ранга) угловых моментов как на верхнем, так и на нижнем уровне. При ориентации угловых моментов основного состояния можно ожидать проявления в сигнале также и октупольной ориентации $a\rho_q^3$. Такая ориентация зарегистрирована, например, в работах Зеира с сотрудниками при столкновении пучка молекул с поверхностью [131].

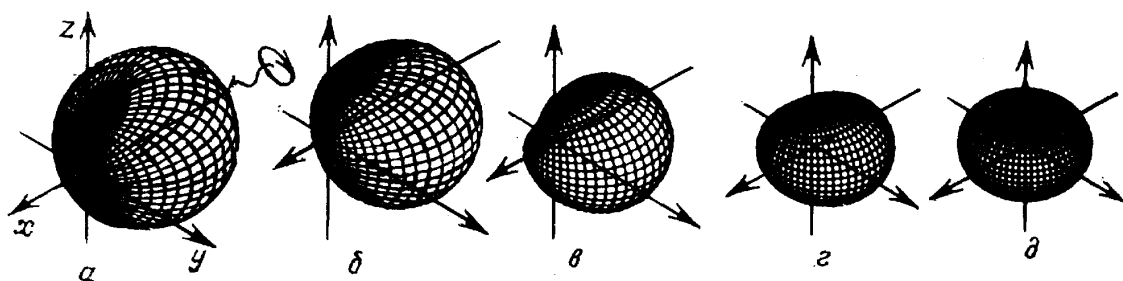


Рис. 13. Прецессии распределения моментов $\rho_b(\theta, \varphi)$ вокруг магнитного поля $\mathbf{B}\parallel O_z$ в случае ориентации при $(P, R)\uparrow$ -возбуждении циркулярной поляризации светом. Значения $\omega_{J'}/\Gamma$ равны: а — 0; б — 0,5; в — 1,5; г — 5,0; д — ∞

Обратимся к случаю, когда влияние магнитного поля более сильно в возбужденном состоянии, т. е. $\omega_{J'}/\Gamma_K \gg \omega_{J'}/\gamma_{\kappa}$. Теперь магнитное поле $\mathbf{B}$ намного быстрее усредняет в плоскости x, y распределение угловых моментов для возбужденного состояния, чем для основного, и эффект основного состояния не проявляется во флуоресценции, наблюдаемой вдоль $\mathbf{B}$. Однако если регистрировать степень поляризации флуоресценции «с конца» $\mathbf{E}$ -вектора (рис. 14), т. е. вдоль y -оси, сигнал от основного состояния будет наблюдаем [134]. Данные экспериментов с I_2 [124], где $\omega_{J'}/\Gamma_K \gg \omega_{J'}/\gamma_{\kappa}$, а также расчета, приведены на рис. 14.

Остановимся на возможности получения факторов Ланде основного состояния через сигнал Ханле. Ранее для димеров единственным методом был метод магнитного резонанса в пучках Рамзая, которым в [132] измерены $g_{J''}$ факторы всех щелочных димеров (см. табл. IV). Эффект Ханле основного состояния по сути не слишком пригоден для определения $g_{J''}$, так как необходимо отдельно измерить скорость релаксации γ_{κ} , что само по себе не просто; см. раздел 4. Определенную возможность здесь дает реализованное в [128] использование условий (4.7) пролетной релаксации; полученный таким образом результат для $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ приведен в табл. IV. Представляет интерес определить знак $g_{J''}$ -фактора. Магнетизм диамагнитного основного состояния имеет гиромангнитную природу, см. [27—29, 35, 132, 133] и приведенные там ссылки; он обусловлен как электронным вкладом, так и вращением ядер. При этом в случае преобладания электронного вклада знак отрицателен, как для $\text{Te}_2(\text{XO}_g^+)$ (см. табл. IV). Если же преобладает вращение ядер, то знак $g_{J''}$ положителен, как для щелочных димеров. Задача определения знака решается [123] регистрацией «дисперсионных» контуров (5.6). Из

приведенных на рис. 15 примеров видно, что для K_2 , где $g_{J''}g_{J'} < 0$ нелинейный сигнал Ханле основного состояния приводит к большей крутизне кривой 2 по сравнению с кривой 1. Для Te_2 , где $g_{J''}g_{J'} > 0$, появляется дополнительная узкая структура, кривая 3.

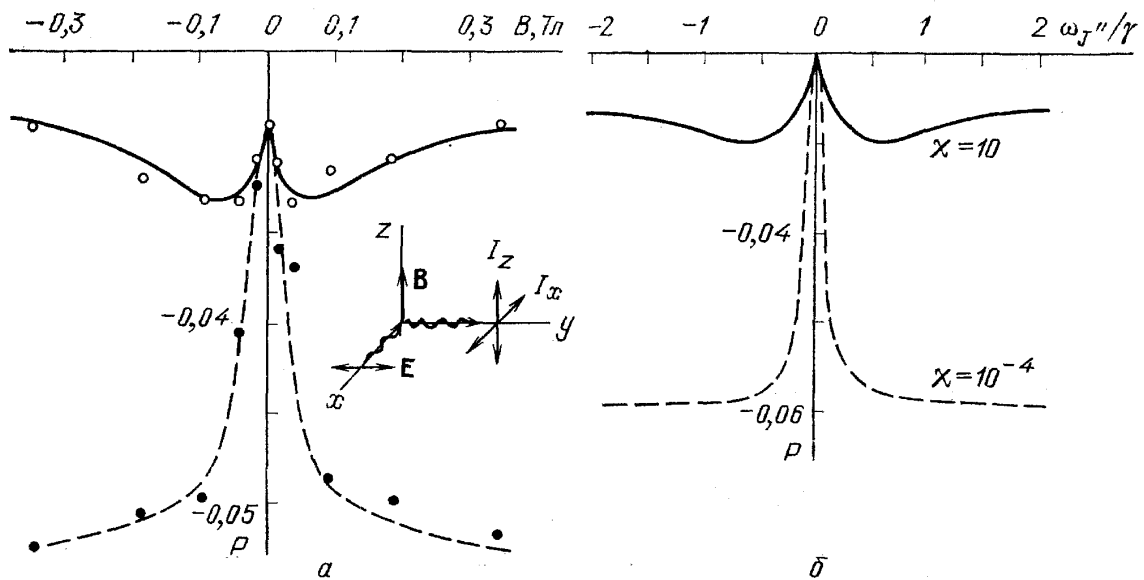


Рис. 14. Изменения степени поляризации с ростом магнитного поля при наблюдении с «конца» Е-вектора. а — Эксперимент на $I_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0, J''=13 \text{ и } 15) \rightarrow (B^3\Pi_u^+, v'=43, J'=12 \text{ и } 16)$; пунктир относится к слабому возбуждению. б — Расчет, $\omega_{J''}/\gamma = 5\omega_{J'}/\Gamma$ [162]

Сигналы пересечения уровней позволяют, если известно $g_{J''}$, определить релаксационные константы γ и сечения σ для основного состояния [71, 124, 125, 127, 128, 135]. Из-за присутствия сильного светового поля, смешивающего $a\rho_q^x$, их нельзя соотносить с релаксацией поляризацион-

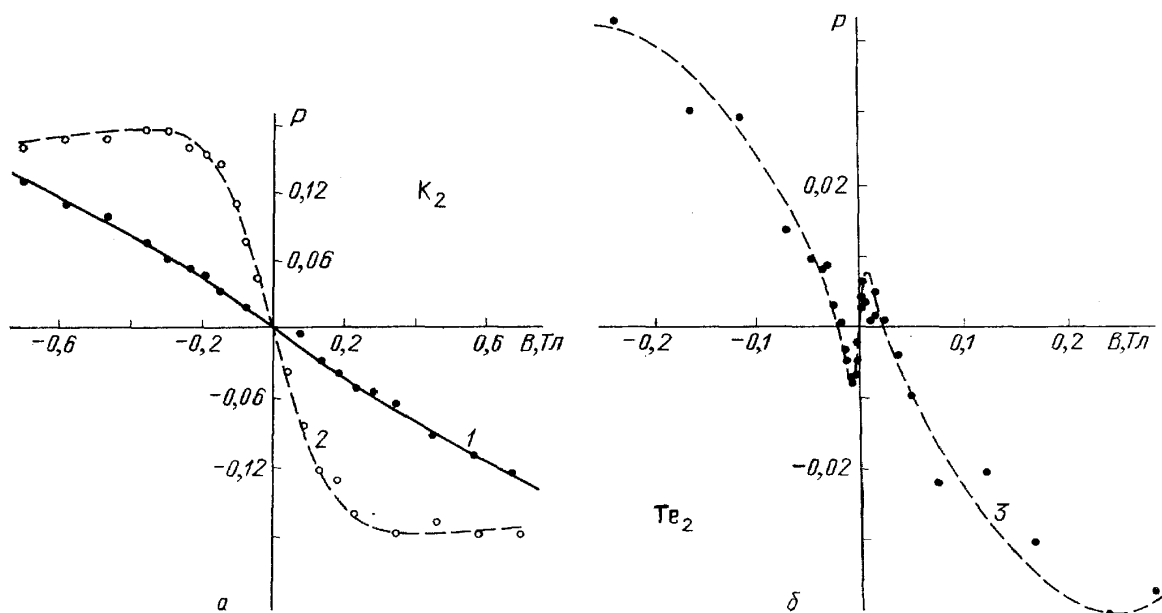


Рис. 15. Зарегистрированные «дисперсионные» сигналы Ханле. 1 — для K_2 , возбуждение $(X^1\Sigma_g^+, 1,73) \rightarrow (B^1\Pi_u, 8,73)$, $\chi \ll 1$; 2 — то же, $\chi=3,0$; 3 — $^{130}Te_2$, возбуждение $(XO_g^+, 1,132) \rightarrow (AO_u^+, 11,131)$ [123]

ных моментов определенного ранга. В пределе слабого линейно поляризованного возбуждения, когда речь идет о традиционных сигналах, согласно (5.4), может быть определена скорость релаксации выстраивания Γ_2 . Сложнее определить скорость релаксации ориентации Γ_1 , так как при возбуждении светом круговой циркуляции возникает также выстраивание. Для этого можно использовать возбуждение светом с заданными параметрами эллиптичности и направлением лучей [48].

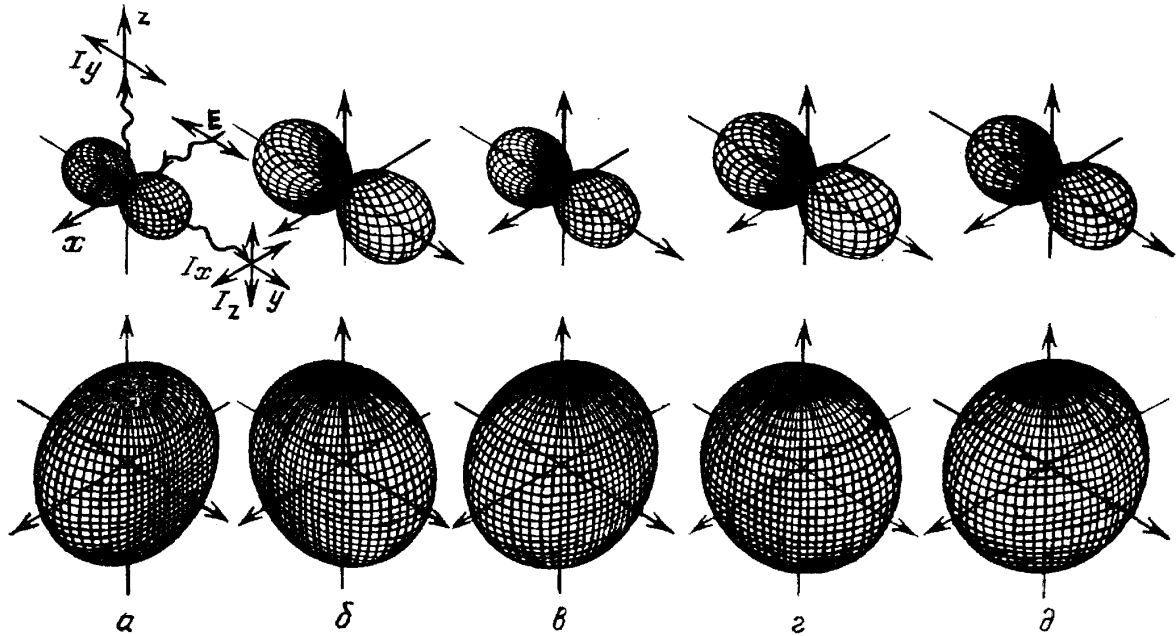


Рис. 16. Изменение во времени («пульсации») распределения ρ_b моментов возбужденного уровня (вверху) из-за прецессии вокруг $\mathbf{B} \parallel Oz$ созданного δ -импульсом распределения ρ_a моментов нижнего состояния (внизу) при $\omega_J/\gamma = 5$. $a - \gamma t = 0$; $b - \gamma t = \pi/10$; $\theta - \gamma t = \pi/5$; $z - \gamma t = 3\pi/10$; $\theta - \gamma t = 2\pi/5$

Итак, нелинейные сигналы пересечения уровней, включающие основное состояние молекул, демонстрируют разрушение его поляризации внешним полем и позволяют определить отношение релаксационных констант к фактору Ланде колебательного вращательного уровня, с которого происходит поглощение.

5.3. Импульсное возбуждение. Вернемся к случаю, когда возбуждение производится световым импульсом, длительность которого много меньше характерных времен релаксации. Тогда одновременно происходит распад и прецессия распределения $\rho_Q^K(t)$ согласно (5.1) и (5.2), что описывается приведенным ранее выражением (5.3). Если следить в геометрии рис. 16 за развитием во времени интенсивности флуоресценции, то, например, для I_x из (3.12) можно получить

$$I_x \sim k_{1b}\rho_0^0 + k_{2b}\rho_0^2 + k_{3b}\text{Re}\rho_2^2 = \\ = k_{1b}\rho_0^0 + k_{2b}\rho_0^2 + k_{3b}\text{Mod}\rho_2^2(0) \exp(-\Gamma_2 t) \cos(\psi_0 + 2\omega_J t). \quad (5.7)$$

Выражение (5.7) демонстрирует проявление квантовых биений поляризационного момента $b\rho_2^2$ в интенсивности излучения, заключающееся в наложении гармонических осцилляции с частотой $2\omega_J$ на фактор экспоненциального распада $\exp(-\Gamma_2 t)$. Как мы видим, в основе явления та же природа, что и эффекта Ханле — конкуренция прецессии распределения $\rho_b(\theta, \varphi)$ вокруг поля $\mathbf{B}$ с релаксацией, но имеется очень существенное отличие — синхронизирующий фазы единый момент возбуждения t_0 (при-

нято $t_0=0$). Мы здесь не будем обсуждать подробнее явление биений, отсылая к пионерским работам и обзорам [3, 15, 16, 103, 104, 109, 110, 114], а обратимся к проявлению эффекта от основного состояния молекул [136, 137]. Для этого выразим $b\rho_Q^K(t)$ через мультипольные моменты нижнего состояния $a\rho_q^*(t)$ [137]

$$b\rho_Q^K = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_K - iQ\omega_{J'}} \sum_{q} {}^K D_q^* a\rho_q^*(t). \quad (5.8)$$

Коэффициенты ${}^K D_q^*$ являются действительными величинами. Чтобы надежно разделить сигналы квантовых биений основного и возбужденного состояния, необходимо выполнение условий $\Gamma_K \gg Q\omega_{J'}$, γ_K . Тогда

$$\text{Re } b\rho_Q^K(t) = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_K} \sum_{q} {}^K D_q^* \text{Re } a\rho_q^*(t). \quad (5.9)$$

Созданное δ -импульсом в момент времени $t_0=0$ распределение угловых моментов нижнего состояния развивается со временем на масштабе $t \sim \gamma_K^{-1}$

$$\text{Re } a\rho_q^*(t) = \delta_{q0} - (\delta_{q0} - a\rho_q^*(0)) \exp(-\gamma_K t) \cos q\omega_{J'} t. \quad (5.10)$$

Из (5.9), (5.10) видно, что через $b\rho_Q^K$ во флуоресценции проявляются осцилляции моментов основного состояния $a\rho_q^*$ с частотой $q\omega_{J'}$. Амплитуда

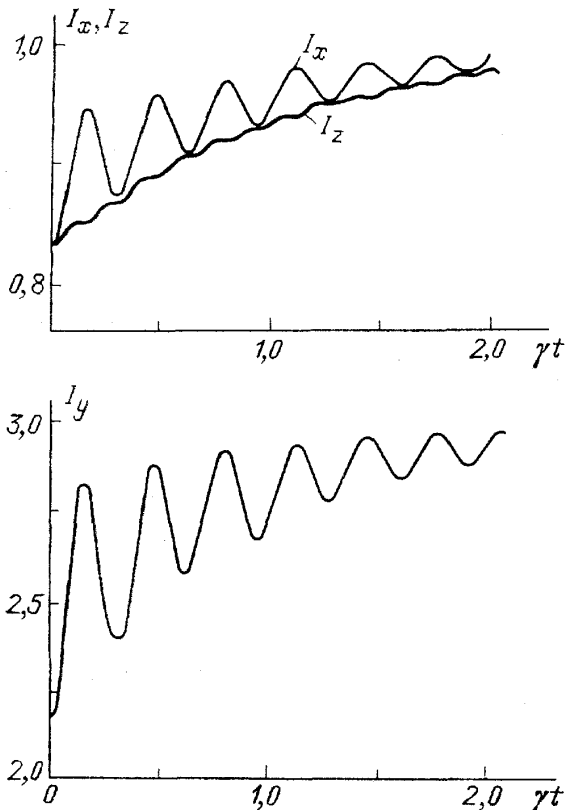


Рис. 17. Расчетные сигналы квантовых биений основного состояния для $\omega_{J'}/\gamma = 10$ (геометрия соответствует рис. 16) [137]

осцилляции убывает на фоне возрастания сигнала из-за термализации со скоростью γ_K . Наглядно проявление биений от основного состояния можно представить аналогично эффекту Ханле как переход в себя распределения $\rho_a(\theta, \varphi)$ (см. рис. 16), при прецессии вокруг **B** с периодом $t_1 = 2\pi/q\omega_{J'}$, что приводит к периодическому изменению числа способных поглощать молекул. Это проявляется как периодическое возрастание количества возбужденных молекул или пульсации объема соответствующих фигур рис. 16 (верхние картинки).

Графическая иллюстрация выражений для наблюдаемых сигналов $I(t)$ [137] при линейно поляризованном возбуждении приведена на рис. 17. Видно, что в I_x, I_y проявляются и доминируют биения с частотой $2\omega_{J'}$, а в I_z — только «гексадекапольные» биения с частотой $4\omega_{J'}$.

При экспериментальном наблюдении квантовых биений от основного состояния молекул

главной проблемой является необходимость использования больших величин магнитного поля. Это связано с малыми $g_{J'}$ -факторами диамагнитных состояний (10^{-5} — 10^{-4} ; см. табл. IV) и необходимостью проявления на масштабе γ_K^{-1} достаточного числа периодов осцилляции. На рис. 18

приведен пример зарегистрированных [136] сигналов на K_2 ($X^1\Sigma_g^+$). Лазерный луч (632,8 нм) модулировался с глубиной 0,8—0,9 в виде импульсов длительностью $\Delta t \approx (1-2) \cdot 10^{-6}$ с. Кинетика переходного процесса в излучении (компонента I_y), возбуждаемая «подложкой» после обрыва импульса, приведена на рис. 18, а. На рис. 18, б, где включено магнитное поле $B=0,816$ Тл, направленное вдоль z -оси, можно различить осцилляции. Сигнал рис. 18, в, полученный вычитанием двух сигналов и умножением на фактор $\exp(\gamma t)$, компенсирующий затухание амплитуды, позволяет определить частоту биений ω_J'' . Видно, что желательно уменьшить период биений для более четкого их проявления, однако здесь просто не хватило возможностей используемого электромагнита. Тем не менее зависимость ω_J'' от B (рис. 18, г) приводит к величине фактора Ланде для $v''=1$, $J''=73$, равной $g_{J''} = (1,30 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$. Главное достоинство метода связано с регистра-

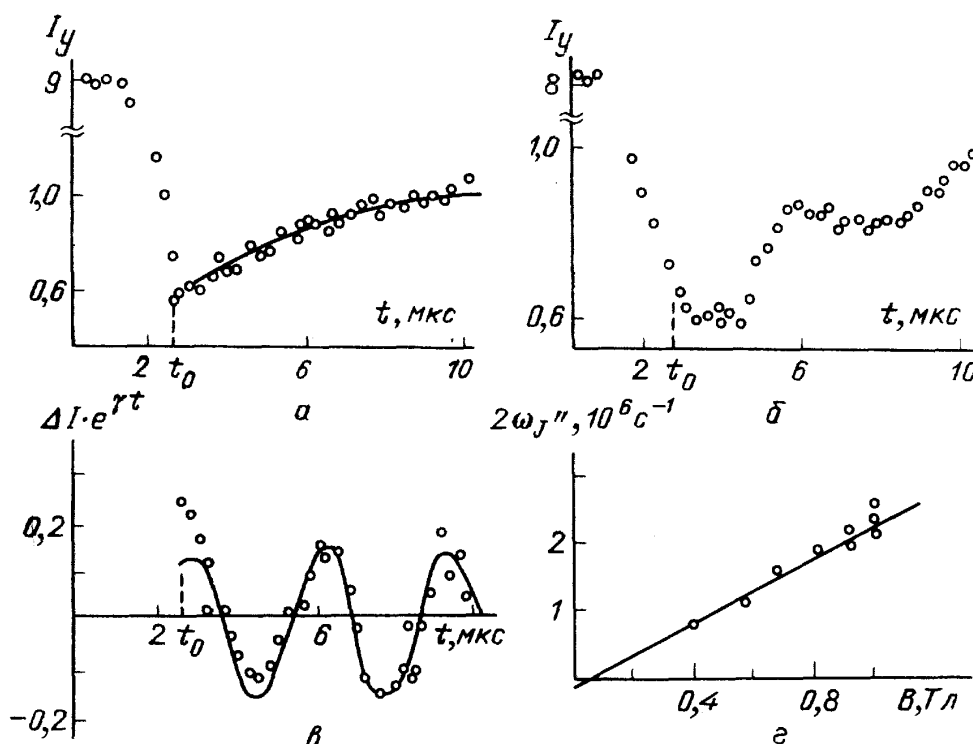


Рис. 18. Экспериментально зарегистрированные сигналы квантовых биений на $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ в переходном процессе. а — Поле выключено. б — $B=0,816$ Тл. в — Разностный сигнал с компенсацией затухания амплитуды биений. г — Зависимость ω_J'' от B [136]

цией в области слабого возбуждения, т. е. когда действие сильного светового импульса прекращено. Во многих случаях [137] вполне удовлетворительна аппроксимация сигнала рис. 18, б в виде

$$I(t) = I(t \rightarrow \infty) - C_1 \exp(-\gamma t) + C_2 \cos(2\omega_J'' t + \psi_0) \exp(-\gamma t). \quad (5.11)$$

При решении проблемы увеличения ω_J''/γ , когда погрешность решающим образом уменьшается, такая методика представляется оптимальной для измерения факторов Ланде уровней основного состояния с фиксированным колебательным и вращательным числом.

5.4. Резонанс биений. Другой вариант регистрации биений основного состояния двухатомных молекул через флуоресценцию предложен в [138] и заключается в гармонической модуляции с частотой Ω , возбуждающего лазерного луча, когда скорость поглощения меняется по закону $\Gamma_p = \Gamma_{p0}(1 - \varepsilon \sin \Omega t)$. Если молекулы находятся в магнитном

поле $\mathbf{B}$, то в окрестности $\Omega_1 = qg_{J''}\mu_0 B/\hbar$ наблюдается резонансное изменение регистрируемой флуоресценции. Значение q здесь снова связано с симметрией распределения угловых моментов $\mathbf{J}_a$. Действительно, при совпадении Ω_1 с частотой перехода в себя при прецессии вокруг $\mathbf{B}$ распределения ρ_a (см. рис. 16) следует ожидать более эффективного возбуждения (нечто вроде стробоскопического эффекта), что и вызывает сигнал резонанса биений. Примечательно, что, в отличие от ситуации в возбужденном состоянии при возбуждении слабым светом [15, 16, 105, 106, 109, 110], здесь эффект носит нелинейный характер и поэтому проявляется при усредненной по времени регистрации.

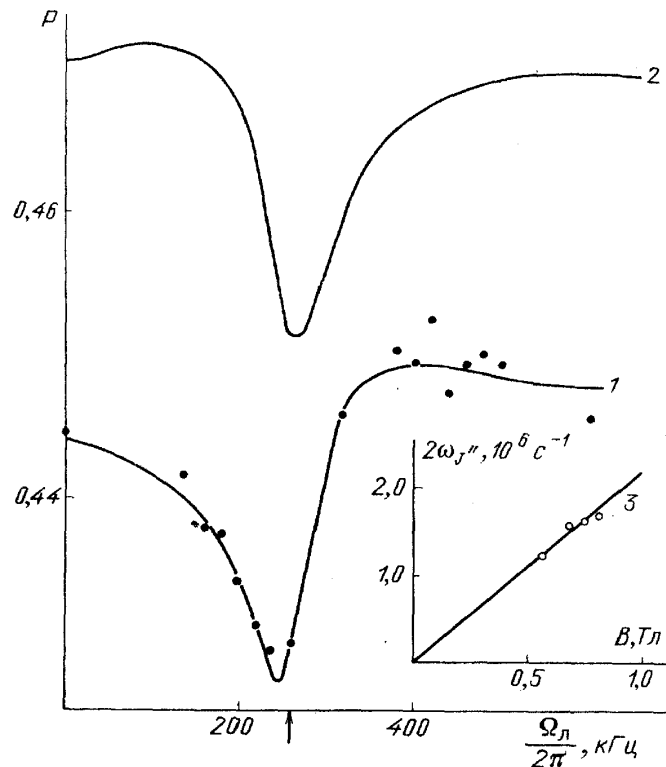


Рис. 19. Сигналы резонанса биений $K_2(X^1\Sigma_g^+, 1,73)$ в виде зависимости степени поляризации флуоресценции от частоты модуляции возбуждения Ω_1 в постоянном магнитном поле 0,589 Тл. Стрелка обозначает значение $\Omega_1 = 2\omega_{J''}$ [142]

Вид сигнала, зарегистрированного [139, 141] на том же тестовом объекте $K_2(X^1\Sigma_g^+)$, приведен на рис. 19. Хотя происхождение эффекта вполне понятно и в простейшем приближении описывается аналитическими выражениями [138], их точность оказывается недостаточной, так как ситуация заметно усложняется (по сравнению с квантовыми биениями) в связи с присутствием поля накачки, вызывающего нелинейный сдвиг положения резонанса и изменяющего форму кривой. Усилия, затраченные в [140—142], позволили на базе классических представлений с достаточной точностью описать форму регистрируемого сигнала (сплошная кривая на рис. 19), используя $\omega_{J''}$ в качестве одного из подгоночных параметров. Определенная таким образом зависимость $\omega_{J''}(B)$ дает значение фактора Ланде $g_{J''} = (1,24 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$. Результат для $^{130}\text{Te}_2(\text{XO}_g^+, 6,52)$, полученный методом резонанса биений в [138] с учетом обработки [142] дает $g_{J''} = -(19,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$ (см. табл. IV).

Отметим интересную особенность: в [139] зарегистрирован гексадекапольный сигнал резонанса биений (при $q=4$) в виде небольшого максимума в области $\Omega_1 = 4\omega_{J''}$. При описании эффекта, как и в случае нелинейного сигнала Ханле, важно правильно учесть знаки факторов Лан-

де $g_{J''}$ и $g_{J'}$ комбинирующих состояний. Нелинейные параметрический, фазовый и релаксационный резонансы в молекулах рассмотрены в [143], однако экспериментально они не зарегистрированы. Основные проблемы здесь снова связаны с большими магнитными полями (по сравнению с атомными системами) и необходимостью разрешения колебательно-вращательной структуры. При разрешении этих трудностей нелинейные методы интерференции невырожденных состояний позволят независимо определить факторы Ланде и скорости релаксации поляризационных моментов.

5.5. Поляризационная спектроскопия. До сих пор о поляризации (ориентации или выстраивании) угловых моментов молекул как в возбужденном, так и в основном состоянии мы судили по флуоресценции. Если нашей целью является исследование основного состояния молекул, то такой подход следует рассматривать как не совсем прямой. Ведь сначала свет в результате поглощения переводит молекулу в возбужденное состояние, где она может претерпеть различные воздействия (столкновения, влияние внешних полей и т. д.), и только после этого происходит высвечивание, по которому мы и судим об основном состоянии молекул.

Очевидно, если регистрировать не флуоресценцию, а поглощение света различной поляризации, можно непосредственно получать информацию о распределении угловых моментов основного состояния молекул. Действительно, если пренебречь вынужденными переходами, величина коэффициента поглощения α зависит только от поляризации света $\hat{E}$ и от поляризации угловых моментов основного уровня молекулы [144]:

$$\alpha(\hat{E}) = A \sum_{\kappa} (-1)^{\kappa+\Delta} (2\kappa+1)^{1/2} C_{1\Delta 1, -\Delta}^{\kappa 0} \sum_q (-1)^q \Phi_q^{\kappa}(\hat{E}) a \rho_{-q}^{\kappa}. \quad (5.12)$$

Однако измерение поглощения света молекулами с заданного колебательно-вращательного уровня является достаточно сложной задачей, требующей значительных концентраций молекул и узких лазерных линий, поэтому метод поглощения по чувствительности значительно уступает флуоресцентному, по крайней мере в видимой области спектра. Основные трудности связаны с необходимостью регистрации малых изменений интенсивности на фоне большого проходящего сигнала.

Начиная с работ Хёнша, Шавлова и др. [97, 98, 145] эти недостатки успешно преодолеваются путем использования метода поляризационной спектроскопии. Суть этого метода следующая. В результате воздействия интенсивного лазерного излучения на разреженную газовую среду атомов или молекул эта среда поляризуется, то есть приобретает наведенный дихроизм и гиротропию. Если среду поместить между скрещенными поляризаторами и просвечивать слабой пробной волной, через систему пройдет только та часть волны, которая будет определяться анизотропными свойствами газа [146]. Метод позволяет регистрировать спектры с высоким разрешением и хорошим отношением сигнала к шуму как в атомах [97], так и молекулах [96, 98, 145, 146]. Использование поляризационной спектроскопии позволяет измерить скорость релаксации поляризационных моментов различного ранга; см., например, [147, 148]. Рассмотрим, как внешнее магнитное поле, изменяющее распределение угловых моментов частиц, оказывает влияние на сигналы поляризационной спектроскопии. Такие эксперименты на атомах Na проведены в [149]. Эксперимент можно построить так, что при зондировании среды светом широкого спектрального состава в ситуации, когда $\Gamma_p \ll \Gamma_k$, сигнал поляризационной спектроскопии будет определяться исключительно поглощением. При этом скрещенные поляризаторы позволяют измерить по-

лезный сигнал на небольшом фоне проходящего света. Этот небольшой фон связан с тем, что амплитуда поляризационного сигнала наибольшая и интерпретировать его наиболее просто в том случае, когда угол между осями поляризаторов на небольшую величину ε отличается от прямого [77, 144]. Пусть сильное поле $\mathbf{E}_s$, создающее поляризацию угловых моментов молекулы в основном состоянии, линейно поляризовано вдоль y -оси, а слабое зондирующее поле $\mathbf{E}_v$ распространяется вдоль z -оси и поляризовано под углом $\pi/4$ к x -оси (рис. 20). В этом случае сигнал за скрещенным с $\mathbf{E}_v$ -анализатором определяется разностью коэффициентов

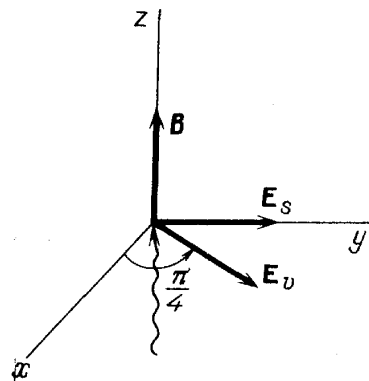


Рис. 20. Геометрия эксперимента по поляризационной спектроскопии

поглощения $\alpha_x - \alpha_y$ для света с поляризацией вдоль x - и y -осей. Такой результат легко понять. Так как в результате действия сильной волны $\mathbf{E}_s$ количество молекул с угловым моментом, направленным вдоль этих осей, различно (см. рис. 5, б, г), то компоненты E_{vx} и E_{vy} волны $\mathbf{E}_v$ поглощаются по-разному. Вследствие этого происходит поворот плоскости поляризации пробной волны и появляется сигнал I_p . Его величина может быть рассчитана как [144, 150, 151]

$$I_p \sim \frac{\varepsilon^2}{4} + \varepsilon \frac{l}{4} (\alpha_x - \alpha_y) = \frac{\varepsilon^2}{4} + \varepsilon \frac{l}{4} U_\Delta \text{Re} \rho_2^2, \quad (5.13)$$

где l — длина пути пробного луча в поляризованном газе, а U_Δ — коэффициент, зависящий от типа молекулярного перехода. Понятно, что зависимость величины $\text{Re} \rho_2^2$ от времени и внешнего магнитного поля совпадает с аналогичной зависимостью (5.3) для возбужденного уровня b , т. е.

$$\text{Re} \rho_2^2(t) = \text{Mod} \rho_2^2(0) \exp(-\gamma_2 t) \cos(2\omega_J t + \psi_0). \quad (5.14)$$

Таким образом, методами поляризационной спектроскопии для основного состояния молекул могут быть зарегистрированы все типы сигналов, которые выше рассматривались при слабом возбуждении для возбужденного состояния. Это — кинетика релаксации после импульсного включения сильной волны, квантовые биения, резонанс биений, а также эффект Ханле. Конечно, не следует забывать, что вычисление поляризационных моментов ρ_2^2 для основного состояния является более сложной задачей, чем расчет $b\rho_2^2$ при слабом возбуждении. Возникновение $a\rho_2^2$ связано с нелинейным взаимодействием волны $\mathbf{E}_s$ с молекулами в основном состоянии и описывается системой уравнений, которая приведена в следующем разделе. В случае исследования сигналов биений после импульсного возбуждения созданный сильным импульсом мультипольный момент $a\rho_2^2$ затем эволюционирует «свободно», поэтому его релаксация со скоростью γ_2 и прецессия в магнитном поле полностью описывается выражением (5.14).

В работе [144] рассмотрены другие возможные разновидности геометрии построения экспериментов для исследования молекул методами поляризационной спектроскопии. Остается лишь сожалеть, что до настоящего времени возможности поляризационной спектроскопии для экспериментального исследования молекул использованы только эпизодически и в основном для расшифровки спектров.

6. Уравнения движения поляризационных моментов для произвольных J . Для более детального анализа экспериментов, использующих выстроенные и ориентированные (поляризованные) молекулы как в возбужденном, так и в основном состоянии, воспользуемся Квантовой механической системой уравнений движения для поляризационных моментов Φ_q^{κ} и f_Q^K нижнего и верхнего уровня, между которыми возбуждается переход. В этих уравнениях с максимальной детальностью выписаны коэффициенты, характеризующие угловую часть взаимодействия и влияние внешнего поля. В то же время, динамические параметры заметно упрощены (Γ_p , Γ_K , γ_{κ} и др.), что возможно в предположении накачки светом широкого спектрального состава. Влияние монохроматичности возбуждения в нелинейных условиях на оптическую накачку имеет достаточно сложный характер, и мы отсылаем здесь к специальным источникам, см., например, [24, 63, 64, 66]. Уравнения фактически записаны для двух состояний, связанных поглощением, с учетом приближений, обсужденных в разделе 4.

Современный взгляд на процесс возникновения оптической накачки атомов и молекул сложился в основном в работах [18, 32, 45, 61, 152—154]. В своем обзоре мы будем следовать этой идеологии, учитывая некоторые особенности, имеющие место для двухатомных молекул. При наличии внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$, направленного вдоль z -оси, система уравнений, основанная на обсужденной в четвертом разделе статьи модели, имеет вид [155]

$$\begin{aligned} \dot{f}_Q^K = & \Gamma_p \sum_{X,\kappa}^K \Gamma^{X\kappa} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa)} \}_Q^K + \\ & + 2i\omega_S \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{X,K'}^K A_{1-}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - \\ & - \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{X,K'}^K A_{1+}^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K')} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_{J'}) f_Q^K, \quad (6.1a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\Phi}_q^{\kappa} = & -\Gamma_p \sum_{X,\kappa'}^{\kappa} A_{+}^{X\kappa'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa')} \}_q^{\kappa} + 2i\omega_S \sum_{X,\kappa'}^{\kappa} A_{-}^{X\kappa'} \{ \Phi^{(X)} \otimes \varphi^{(\kappa')} \}_q^{\kappa} + \\ & + \Gamma_p \left(\frac{\Pi_{J'}}{\Pi_{J''}} \right)^2 \sum_{X,K}^{\kappa} F_1^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes f^{(K)} \}_q^{\kappa} - (\gamma_{\kappa} - iq\omega_{J''}) \Phi_q^{\kappa} + \\ & + \Gamma_{J'J''} C_{\kappa} \delta_{K\kappa} \delta_{Qq} f_Q^K + \lambda_q^{\kappa} \delta_{\kappa 0} \delta_{q0}. \quad (6.1b) \end{aligned}$$

Эти уравнения обобщают использованные ранее подходы для описания оптической накачки атомов и молекул [134, 138, 152, 153, 154]. Первый член в обоих уравнениях описывает поглощение света со скоростью Γ_p , приводящее к возникновению выстраивания и ориентации молекул как в основном, так и в возбужденном состоянии, второй — влияние динамического Штаркэффекта, приводящего к сдвигу частоты перехода на величину $\cos$, которая отличается от нуля при несовпадении центра линии возбуждения с центром линии поглощения [152, 153, 156, 157], третий — вынужденное испускание света. Четвертый член описывает релаксацию поляризационных моментов со скоростями Γ_K , γ_{κ} и влияние на них внешнего магнитного поля. Предпоследнее слагаемое в уравнении (6.1б)

описывает имеющие, как правило, небольшую вероятность, но все же присутствующие обратные спонтанные переходы, а последнее — перенос заселенности на нижний уровень от термостата.

Коэффициенты ${}^K F^{X\kappa}$, ${}^{\kappa} F_1^{XK}$, ${}^{\kappa} A_{\pm}^{X\kappa'}$, ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$ и C_{κ} учитывают сохранение углового момента при оптическом переходе и имеют вид

$${}^K F^{X\kappa} = \frac{\Pi_{J'}^3 \Pi_{X\kappa}^2}{\Pi_{J''K}} (-1)^{X+1} \begin{Bmatrix} K & J' & J' \\ X & 1 & 1 \\ \kappa & J'' & J'' \end{Bmatrix}, \quad (6.2)$$

$${}^{\kappa} A_{\pm}^{X\kappa'} = \frac{1 \pm (-1)^{\kappa+X+\kappa'}}{2} \frac{\Pi_{J'X\kappa'}^2}{\Pi_{\kappa}} (-1)^{J'-J''+\kappa'} \begin{Bmatrix} \kappa & X & \kappa' \\ J'' & J'' & J'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & X \\ J'' & J'' & J' \end{Bmatrix}, \quad (6.3)$$

$$C_{\kappa} = (-1)^{J'-J''+\kappa+1} \Pi_{J''J'} \begin{Bmatrix} J'' & J'' & \kappa \\ J' & J' & 1 \end{Bmatrix}, \quad (6.4)$$

где

$$\Pi_{ab\dots} = [(2a+1)(2b+1)\dots]^{1/2}.$$

Коэффициенты ${}^K A_{1\pm}^{XK'}$ и ${}^{\kappa} F_1^{XK}$ получаются из ${}^{\kappa} A_{\pm}^{X\kappa'}$, ${}^K F^{X\kappa}$ переменными J'' и J' в выражениях (6.2) и (6.3). Величины в фигурных скобках есть 6j- и 9j-символы. Неприводимое тензорное произведение определено как

$$\{\Phi^{(X)} \otimes f^{(K)}\}_q^{\kappa} = \sum_{\xi, Q} C_{X\xi KQ}^{\kappa q} \Phi_{\xi}^X f_Q^K. \quad (6.5)$$

Формулы, позволяющие рассчитывать значения компонент тензора Дьяконова Φ_{ξ}^X для различных поляризаций и направлений распространения лазерного луча, получены в работах [45, 48]. Величины Γ_p и ω_s описывают динамическую часть вероятности оптического перехода [152, 153]

$$\Gamma_p = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle|^2 i(\omega_0), \quad (6.6)$$

$$\omega_s = \frac{1}{\hbar^2} \text{V.p.} \int \frac{|\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle|^2}{\omega_l - \omega_0} i(\omega_l) d\omega_l;$$

здесь $\langle J' \| \hat{d} \| J'' \rangle$ — приведенный матричный элемент перехода $J'' \rightarrow J'$ (см. рис. 2), ω_l — частота лазерного излучения, имеющего спектральную плотность интенсивности $i(\omega_l)$, ω_0 — резонансная частота перехода.

Индукцируемая лучом накачки флуоресценция с поляризацией, описываемой тензором Φ_{ξ}^X , при переходе $b \rightarrow c$ молекулы с уровня (α', v', J') на уровень (α'', v'', J'') (см. рис. 2), имеет интенсивность [45]

$$I = I_0 \sum_{K=0}^2 \Pi_K^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ J' & J' & J'' \end{Bmatrix} \sum_{K=-Q}^Q (-1)^Q f_Q^K \Phi_{-Q}^K. \quad (6.7)$$

Когда $J', J'' \sim 100$, решение системы (6.1) встречает определенные трудности из-за большого количества связанных уравнений. Так как $0 \leq K \leq 2J'$, $0 \leq \kappa \leq 2J''$, а $-K \leq Q \leq K$, $-\kappa \leq q \leq \kappa$, их общее количество равно $(2J'+1)^2 + (2J''+1)^2$. При решении столь большой системы при значениях параметров Γ_p/Γ_K , Γ_p/γ_{κ} , ω_s/Γ_K , $\omega_s/\gamma_{\kappa} < 1$ можно разлагать Φ_q^K , f_Q^K в ряд по степеням этих параметров. Хотя такой подход, как правило, не дает возможности получить достаточно точное описание сигналов, он очень полезен, так как позволяет прийти к обозримым аналитическим связям между рассчитываемыми величинами. При больших значениях параметров систему уравнений (6.1) следует решать численно. В этом случае, с учетом того, что на наблюдаемый сигнал флуоресценции

(6.7) непосредственно влияют лишь f_Q^K ранга $K \leq 2$, можно ограничить количество включаемых в рассмотрение поляризационных моментов. Так, при Γ_p/Γ_K , Γ_p/γ_K , ω_s/Γ_K , $\omega_s/\gamma_K \sim 10$, решение получается достаточно точным при учете в системе уравнений (6.1) моментов ранга K , $K \leq 10$ [88]. Более детально методика численного решения системы уравнений (6.1) рассмотрена в работе [88].

Остановимся на проявлении динамического штарк-эффекта в процесс оптической накачки молекул. Наиболее интересно это влияние проявляется при возбуждении молекул светом линейной поляризации. В модели дипольных осцилляторов такое влияние рассмотрено в работе [158, 159]. В этом случае под действием динамического штарк-эффекта происходит переход созданного светом выстраивания в ориентацию, что вызывает появление во флуоресценции отличной от нуля циркулярной поляризации излучения.

Для примера рассмотрим поглощение на переходе $J_a'' = 1 \rightarrow J_b' = 2$. Пусть вектор световой волны $\mathbf{E}$ и внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$ ортогональны. Предположим, как это часто имеет место в димерах [160], что $\Gamma_K = \Gamma \gg \Gamma_p \gg \gamma_K = \gamma$. Тогда под действием динамического штарк-эффекта в основном состоянии молекулы возникает продольная компонента ориентации ϕ_0^1 . Во втором приближении, разлагая ϕ_0^1 по малому параметру, получаем [155]

$$\phi_0^1 = \frac{\sqrt{2}}{108} \frac{\omega_s \Gamma_p}{\gamma} \frac{\omega_{J''}}{\gamma^2 + 4\omega_{J''}^2}. \quad (6.8)$$

Тот же возбуждающий свет связывает ϕ_0^1 с непосредственно влияющей на сигнал излучения продольной ориентацией возбужденного уровня

$$f_0^1 = \frac{\Gamma_p}{\Gamma} \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_0^1 = \frac{\sqrt{6}}{324} \frac{\omega_s \Gamma_p^2}{\gamma \Gamma} \frac{\omega_{J''}}{\gamma^2 + 4\omega_{J''}^2}. \quad (6.9)$$

В этом случае при наблюдении с конца вектора магнитного поля возникает излучение циркулярной поляризации. Так, разность интенсивностей флуоресценции, поляризованной по правому (r) и левому (l) кругу (рис. 21) на переходе $J_b' = 2 \rightarrow J_c'' = 1$, равна

$$I_r - I_l \sim \frac{3}{\sqrt{30}} f_0^1,$$

а на переходе $J_b' = 2 \rightarrow J_c'' = 3$

$$I_r - I_l \sim \frac{2}{\sqrt{30}} f_0^1.$$

Чтобы наряду с продольной возникала и поперечная ориентация молекулярного ансамбля, т. е. компонента $\Phi_{\pm 1}^1$, необходимо, чтобы угол между $\mathbf{E}$ -вектором света и магнитным полем $\mathbf{B}$ отличался от 0 и $\pi/2$ [155].

Для состояний с большим значением углового момента эффект проявляется менее выражено и в пределе $J'' \rightarrow \infty$ исчезает [155]. Однако влияние эффекта может все же оставаться заметным также при значении $J'' \approx 20$ и более [155]. Так, на рис. 21 приведена рассчитанная на ЭВМ зависимость степени циркулярной поляризации C от величины $\omega_{J''}/\gamma$ для хорошо исследованного перехода $(J_a'' = 18) \rightarrow (J_b' = 17) \rightarrow (J_c'' = 16)$ в молекуле Na_2 при возбуждении линией 632,8 нм He—Ne лазера [162]. В расчетах полагалось $\gamma_K = \gamma = 0,3 \text{ мкс}^{-1}$, $\Gamma_K = \Gamma = 83,3 \text{ мкс}^{-1}$, $\Gamma_{J'J''} = 0,83 \text{ мкс}^{-1}$, $\omega_{J''}/\omega_{J'} = -1$. Видно, что, в случае когда значение $\Gamma_p = \omega_s$ всего в несколько раз превышает величину скорости релаксации в основ-

ном состоянии γ , возникает степень циркулярности излучения, превышающая 0,01, что экспериментально должно быть надежно измеримо.

Наконец, следует коснуться вопроса о возможности реализовать в эксперименте заметное (по сравнению с Γ_p) значение штарковского сдвига ω_s . Из определения Γ_p и ω_s получаем

$$\frac{\omega_s}{\Gamma_p} = \frac{1}{2\pi} \text{V.p.} \int \frac{i(\omega_l) d\omega_l}{(\omega_l - \omega_0) i(\omega_0)}. \quad (6.10)$$

Если принять, что форма линии возбуждения лоренцева с центром на частоте ω_L и полушириной $\Delta\omega_L$, то получаем

$$\frac{\omega_s}{\Gamma_p} = \frac{\omega_0 - \omega_L}{\Delta\omega_L}.$$

Для гауссового контура возбуждения результат численного интегрирования (6.10) [156] приведен на рис. 22. На основании изложенных результатов можно сделать вывод, что ситуация, когда ω_s и Γ_p величины одного порядка, вполне реальна.

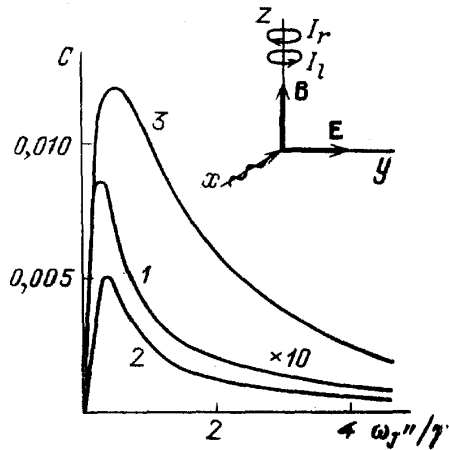


Рис. 21. Появление степени циркулярности C при линейно поляризованном возбуждении. При расчете полагалось: 1 — $\Gamma_p = \omega_s = 0,3 \text{ мкс}^{-1}$; 2 — $\Gamma_p = \omega_s = 1,0 \text{ мкс}^{-1}$; 3 — $\Gamma_p = \omega_s = 3,0 \text{ мкс}^{-1}$.

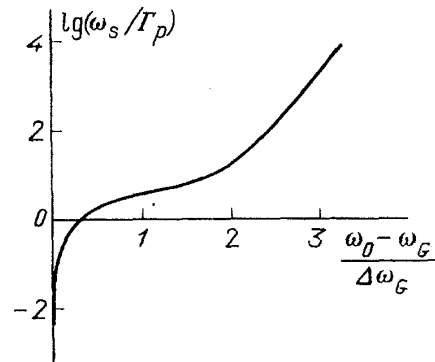


Рис. 22. Зависимость величины $\lg(\omega_s/\Gamma_p)$ от отношения $(\omega_0 - \omega_G)/(\Delta\omega_G)^{-1}$, где обозначения соответствуют контуру $i(\omega) = i_0 \exp[-(\omega - \omega_G)^2/\Delta\omega_G^2]$.

Подытожим основные особенности явления перехода выстраивания в ориентацию под действием динамического эффекта Штарка:

а) является выражено нелинейным эффектом, так как его наблюдаемое проявление — возникновение циркулярной поляризации флуоресценции — кубически зависит от интенсивности возбуждения, см. (6.9);

б) эффект имеет квантовую природу, поскольку исчезает при переходе к классическому пределу больших угловых моментов;

в) проявляется только при наличии внешнего магнитного поля, как это видно из (6.8).

В случае $J \gg 1$ для ряда задач можно использовать упрощенную систему уравнений движения поляризационных моментов. Упрощение заключается в переходе к классическому пределу $J \rightarrow \infty$ в коэффициентах сложения углового момента в формулах (6.2) — (6.4). В результате асимптотического перехода получается [40, 156]

$${}^{L_1}A_{1-}^{L_2L_3} = {}^{L_1}A_{-}^{L_2L_3} = 0, \quad C_{\kappa} = 1, \quad (6.11)$$

$${}^{L_1}F^{L_2L_3} = {}^{L_1}F_1^{L_2L_3} = {}^{L_1}A_+^{L_2L_3} = {}^{L_1}A_{1+}^{L_2L_3} = {}^{L_1}S^{L_2L_3} = (-1)^{\Delta} \frac{\Pi_{L_2L_3}}{\Pi_{L_1}} C_{1\Delta 1, -\Delta}^{L_2 0} C_{L_2 0 L_1 0}^{L_3 0},$$

где $\Delta = J' - J''$, и система уравнений (6.1) упрощается:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_Q^K = & \Gamma_p \sum_{X,K} {}^K S^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes {}_a \rho^{(K)} \}_Q^K - \\ & - \Gamma_p \sum_{X,K'} {}^K S^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes {}_b \rho^{(K')} \}_Q^K - (\Gamma_K - iQ\omega_{J'}) {}_b \rho_Q^K, \end{aligned} \quad (6.12a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_q^X = & -\Gamma_p \sum_{X,K'} {}^X S^{XK'} \{ \Phi^{(X)} \otimes {}_a \rho^{(K')} \}_q^X + \Gamma_p \sum_{X,K} {}^X S^{XK} \{ \Phi^{(X)} \otimes {}_b \rho^{(K)} \}_q^X - \\ & - (\gamma_X - iq\omega_{J'}) {}_a \rho_q^X + \Gamma_{J'J''} \delta_{KX} \delta_Q {}_b \rho_Q^K + \lambda_q^X \delta_{X0} \delta_{q0}. \end{aligned} \quad (6.12b)$$

Здесь фактически фигурируют те же классические поляризационные моменты, введенные в (3.7). В системе уравнений (6.12) исчезли слагаемые, пропорциональные ω_s . Уравнения позволяют [161] конструировать графические изображения распределения моментов, приведенные на рис. 4, 5, 8, 10, 13 и 16.

В этом месте возникает вопрос: начиная с каких значений квантовых чисел J' , J'' угловой момент можно считать достаточно большим, чтобы пользоваться асимптотическими уравнениями (6.12)? Ответ в значительной степени зависит от того, какой тип молекулярного перехода — P, Q или R — рассматривать. Оценку качества асимптотического приближения можно проводить, сравнивая рассчитанные значения наблюдаемого сигнала, например, степени поляризации излучения, используя точные и асимптотические уравнения. Оценки [11, 33, 88] показывают, что для достижения точности расчета сравнимой с возможностью эксперимента ($\Delta P \sim 10^{-3}$) к классическому пределу $J \rightarrow \infty$ можно перейти для RP-, PR-, QQ-типов переходов при $J \sim 20$, а для PP-, и RR-переходов только при $J \sim 100$. Для более конкретного ответа на вопрос о возможности использования асимптотических уравнений необходимо каждую ситуацию анализировать в отдельности.

В заключение следует подчеркнуть, что система уравнений (6.1), а для $J \gg 1$ ее асимптотический предел (6.12) включают, по-видимому, все основные эффекты, которые следует принять во внимание с учетом оправданных для широкополосного возбуждения приближений. Уравнения позволяют описывать рассмотренные в предыдущих разделах сигналы интенсивности и поляризации флуоресценции, их кинетику, интерференционные явления типа сигналов пересечения уровней, квантовых биений и параметрических резонансов, а также сигналы, регистрируемые методами поляризационной спектроскопии.

7. Другие методы. Изложенный до сих пор материал имел в своей основе создание анизотропного распределения угловых моментов непосредственно при поглощении лазерного света. В то же время известны, причем в ряде случаев достаточно давно, другие способы выстраивания либо ориентации углового момента двухатомных молекул. Некоторые из них, такие, как флуоресцентное заселение высоколежащих уровней либо селективная по M'' фотодиссоциация, имеют много общего с уже изложенным методом. Принципиально иную основу имеет поляризация углового момента при столкновениях с другими частицами в газах либо с поверхностью, а также под действием внешнего неоднородного магнитного либо электрического поля. Однако и здесь достаточно много общих моментов с оптической накачкой. В качестве индикатора созданной анизотропии моментов J нередко используются поляризационные характеристики возбужденной лазером флуоресценции. Для описания распределения J используется изложенный аппарат мультипольных моментов или им пропорциональных коэффициентов. Ниже будут рассмотрены, хотя и достаточно коротко, некоторые идеи и приложения различных подходов

создания поляризованных молекул, в том числе не связанных со световым воздействием.

7.1. Флуоресцентное заселение. Наряду с оптическим «опустошением» в молекулах, как и в атомах, рис. 1, можно осуществить оптическую накачку «заселением» (терминология Хэппера [7]) через флуоресценцию в цикле $J'' \rightarrow J' \rightarrow J_1''$ (рис. 23). Здесь особый интерес представляет создание ориентации и выстраивания на термически не заселенных, высоколежащих уровнях v_1'' , J_1'' основного электронного состояния. В спонтанном процессе $J' \rightarrow J_1''$ на уровень J_1'' переносятся с верхнего уровня J' созданные на нем поляризационные моменты. Таким образом, состояние v_1'' , J_1'' является оптически выстроенным либо ориентированным с временем жизни $\tau_1 = 1/\gamma_1''$, определяемым скоростью релаксации соответствующего поляризационного момента $1/\Phi_q''$.

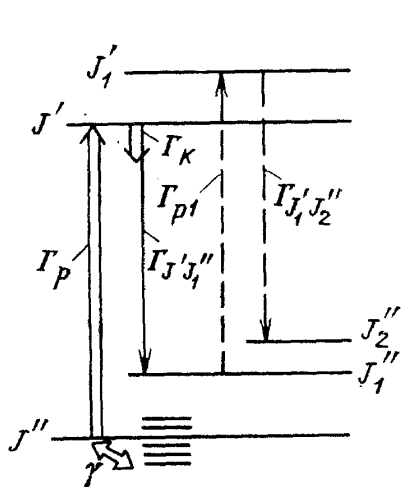


Рис. 23. Схема создания и регистрации оптической накачки «заселением»

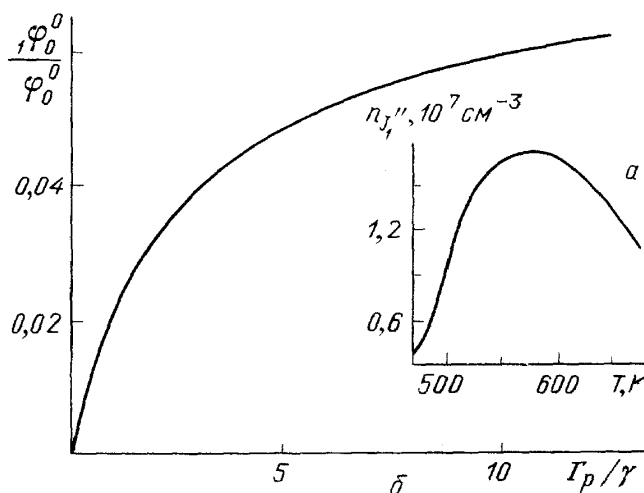


Рис. 24. а — Населенность $n_{J_1''}$ высоколежащих уровней K_2 в процессе индуцированной лазером флуоресценции. б — Влияние оптического опустошения [164]

Из сказанного понятно, что в определенном смысле такого рода процесс практически всегда имеет место, осуществляясь через резонансную серию флуоресценции с вероятностью соответствующих радиационных процессов. В этом смысле процесс иногда называют «франк-кондоновской накачкой» [208]. Проблемой здесь является, во-первых, создать достаточную концентрацию флуоресцентно заселенных состояний $n_{J_1''}$ и, во-вторых, обеспечить их детектирование. Последнее может осуществляться с помощью второго цикла флуоресценции, $J_1'' \rightarrow J_1' \rightarrow J_2''$ (см. рис. 23), возбуждаемой пробным лучом Γ_{p1} другой частоты. Это один из методов экспериментов спектроскопии модуляции населенности типа «метки нижнего уровня», предложенного Каминским, Шавловым и др.; см. об этом [77, 96, 163].

Оценить, какую часть молекул удастся «перекачать» на уровень v_1'' , можно из соотношения констант $k_{J_1''} = n_0 \Gamma_p \Gamma_{J' J_1''} / 3 \Gamma_1 \gamma$, где Γ_1 и γ — релаксационные константы верхних и нижних уровней. Пример расчета [164] приведен на рис. 24, а для димеров калия K_2 в калиевых парах при параметрах, близких к данным в табл. III. Видно, что увеличение температуры паров, а значит, общей концентрации K_2 лишь до опреде-

ленного предела увеличивает $n_{J_1''}$, так как возрастает роль тушащих соударений $K_2(B^1\Pi_u) + K$ [54]. Увеличение мощности накачки Γ_p также имеет ограничение из-за возрастания нелинейности процесса $\chi = \Gamma_p/\gamma$ [165] при опустошении нижнего уровня, см. кривую на рис. 24, б.

Численное моделирование ожидаемых сигналов Ханле и квантовых биений при оптической накачке «заселением» приведено в [164]. Для слабой накачки $\Gamma_p/\gamma \ll 1$ получаются достаточно простые выражения, описывающие ожидаемый сигнал Ханле. Например, если пробный луч E_{p1} в цикле $J_1'' \rightarrow J_1'$ поляризован ортогонально вектору E_p в цикле $J'' \rightarrow J'$ (см. рис. 23), для $Q\uparrow$ -перехода степень линейной поляризации на масштабе $\omega_{J''/1}\gamma \sim 1$

$$Q^P(E_{p1} \perp E_p) = \frac{-4(\omega_{J_1''/1}\gamma)^2}{1 + 8(\omega_{J_1''/1}\gamma)^2}, \quad (7.1)$$

$\omega_{J_1''}$ — частота прецессии уровня J_1'' . Как следует из (7.1), сигнал имеет большую амплитуду, равную 1/2.

Итак, обсуждаемый способ накачки «заселением» при решении проблем регистрации позволяет включить в рассмотрение высоколежащие колебательно-вращательные уровни. Их магнетизм может обнаруживать весьма интересную природу из-за близости диссоциационного предела, см., например, расчеты для HF, DF, TF в [166]. Можно прогнозировать осуществление подобных экспериментов в ближайшем будущем.

7.2. Фотодиссоциация и фотоионизация. Процесс фотодиссоциации происходит при возбуждении молекул в некоторое состояние с последующим спонтанным распадом на составляющие атомы. Так как вероятность фотодиссоциации в согласии с изложенным в разделе 2.3 зависит от угла между E -вектором иницирующего света и дипольным моментом перехода d , оставшиеся неразрушенными молекулы могут в той или иной мере оказаться поляризованными. Впервые такой эксперимент предложен в [167] и затем осуществлен [168—170] еще в «долазерную» эру Демельтом и др. на простейшем молекулярном объекте — ионе H_2^+ . Авторы ввели термин «селективная фотодиссоциация», имея в виду селективность процесса по направлениям углового момента. Эффект выстраивания H_2^+ в основном электронном состоянии с вращательными числами ≤ 2 детектировался методом магнитного резонанса между зеемановскими подуровнями сверхтонкой структуры в магнитном поле $(50—115) \cdot 10^{-3}$ Гс. Регистрировалось изменение числа ионов, удерживаемых в радиочастотных ловушках (за их разработку Демельту присуждена Нобелевская премия по физике за 1989 г.). В экспериментах получена информация о факторах Ланде и константах сверхтонкого взаимодействия H_2^+ .

Идея и теоретическое описание реализации выстраивания нейтральных молекул содержатся в работах Берсона и Лина [171], Зеира [172], Линга и Уилсона [173]. Из классического рассмотрения следует, что распределение моментов молекул, оставшихся нераспавшимися, например, после действия линейно поляризованного лазерного импульса, зависит от типа перехода: для перпендикулярного перехода, (см. рис. 3, в), распределение более изотропно, чем для параллельного (см. рис. 3, б). Успешный эксперимент такого рода реализован де Фризом, Мартином и др. [174]. Молекулы IBr в пучке, оставшиеся неразрушенными при диссоциации в результате воздействия линейно поляризованного излучения Nd—ИАГ-лазера, оказались оптически выстроенными. Так как флуоресценция происходит через параллельный переход (P, R)-типа (см.

рис. 3, б), создается положительное выстраивание углового момента, подобно рис. 4а, отсюда плоскость преимущественного вращения молекулы ортогональна световому вектору **Е**. Доказательством служила обнаруженная зависимость хемилюминесценции эксимерных молекул Xe^*I либо Xe^*Br , являющихся продуктами реакции I^*Br с ортогональным атомарным пучком метастабильного Xe^* , от угла между **Е** и относительной скоростью реагентов. Результаты позволяют делать важный для понимания механизма формирования эксимера вывод, что сечение реакции максимально, если Xe^* налетает параллельно плоскости молекулярного вращения.

В ряде других экспериментов детектировали не молекулы, а атомарные продукты. Так, Линг и Уилсон [173], анализируя угловое распределение продуктов фотораспада пучка молекул I^*Br , а именно атомов $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2,1/2})$, подтвердили предсказание теории. В работах Васютинского [175, 176] на примере молекул CsI и TlBr показано, что сохранение углового момента в процессе фотодиссоциации с помощью циркулярно поляризованного света приводит к ориентации образующихся атомов, которая проявляется через магнитный резонанс атомарных продуктов. Сказанное верно, если время жизни молекулы в неустойчивом состоянии, через которое идет фотодиссоциация, много меньше времени связи электронного момента молекулы с их вращением, и созданная в возбужденном состоянии ориентация практически без потерь передается атомам.

Развивая идею, предложенную еще в 1968 г. ван Брантом и Зеиром [177], ряд авторов, см., в частности, [5, 178, 179], исследовали поляризацию флуоресценции атомов, возбужденных в процессе фотодиссоциации двухатомных молекул. В работе [179] приведен Квантовомеханический расчет поляризационных свойств флуоресценции фотофрагментов. Результаты экспериментов на Ca_2 подтвердили необходимость учета когерентных эффектов, возникающих при квантовой интерференции амплитуд распада на различные магнитные подуровни фрагментов на том основании, что измеренное значение поляризации $^1\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ -перехода Ca , равное 0,64, оказалось ближе к значению 0,78, полученному с учетом когерентности, нежели к классическому расчету, дающему 0,14.

В процессе фотоионизации также можно ожидать частичного выстраивания образующихся ионов, причем степень такого выстраивания должна полностью определяться относительной вероятностью альтернативных каналов ионизации. Индикатором такого выстраивания может являться поляризация флуоресценции молекулярного иона. Такой эксперимент успешно выполнили на ионе N_2^+ Полякофф, Зеир и др. [180]. Процесс фотоионизации молекулы азота $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + e^- (E_{\sigma_g}, E_{\pi_g})$ может происходить через параллельный (σ_g) и перпендикулярный (π_g) переходы. Из выражения (3.14) и табл. II следует, что для фотоионизации по каналу σ_g , когда оба дипольных момента лежат в плоскости вращения молекулы и независимы, $\langle \xi \rangle_\sigma = 45^\circ$, степень поляризации $P = 1/7$. Для ионизации через π_g -переход в случае $(\text{P}, \text{R}) \downarrow$ -высвечивания $\langle \xi \rangle_{\pi\text{R}} = \langle \xi \rangle_{\pi\text{P}} = 45^\circ$, для $\text{Q} \downarrow - \langle \xi \rangle_{\pi\text{Q}} = 90^\circ$, что в среднем дает $P = -1/13$. Итак, наблюдаемая поляризация излучения иона

$$P_{\text{фи}} = (1-r)(7+13r)^{-1}, \quad (7.2)$$

где $r = D_\pi^2/D_\sigma^2$ — отношение сил соответствующих каналов фотоионизации, т. е. $P_{\text{фи}}$ зависит только от r . Авторы [180] использовали ионизацию синхротронным излучением $\lambda = 450-660 \text{ \AA}$, что соответствовало энергии фотона от 18,75 эВ (порог) + 0,7 эВ до примерно 27 эВ. Измеренные значения $P_{\text{фи}}$ изменялись соответственно от 0,052 до примерно вдвое меньшего значения, а отношения D_π^2/D_σ^2 — от 0,4 до 0,7.

7.3. Столкновения ориентированных частиц. Здесь мы начинаем рассмотрение способов создания анизотропии в системе угловых моментов основного состояния молекул, не связанных с прямым воздействием света на молекулы. Рассмотрим ситуацию, когда газ представляет собой смесь молекулярной и атомной компоненты, причем условия специально созданы такими, чтобы эффективно осуществить оптическую ориентацию атомов. Тогда из соображений сохранения спина при молекулярно-атомных реакциях следует ожидать, что возникает поляризация также молекулярной компоненты.

Рассмотрим вначале традиционную для оптической накачки атомов в смысле Кастлера [2, 21] систему: оптически ориентированный щелочной атом A в буферной среде инертного газа B . В щелочных атомах из-за сверхтонкого взаимодействия ориентированы также спины ядер. Однако в такой среде всегда присутствует примесь щелочных димеров A_2 в диамагнитном $^1\Sigma$ -состоянии. Существуют два основных столкновительных механизма, которые приводят к переносу ориентации от атома A к димеру A_2 : а) создание и разрушение молекул в тройных столкновениях $A + A + B \rightleftharpoons A_2 + B$; б) реакция обмена атом — димер $A + A_2 \rightleftharpoons A_2 + A$.

Зависимость констант диссоциации k_D и рекомбинации k_R в реакции (а) от оптической поляризации атомов A была предсказана Бернхеймом [181] и Кастлером [182], затем продемонстрирована в работах [183, 184]. Зависимость связана с тем очевидным фактом, что только атомы с противоположными электронными спинами могут рекомбинировать в молекулу A_2 ($X^1\Sigma_g^+$), отсюда $k_R = k_R^0(1 - S^2)$, где S — степень электронной спин-поляризации атомов. Весьма удобным индикатором возникновения димеров является кинетика индуцированной лазером молекулярной флуоресценции после включения магнитного резонанса, разрушающего поляризацию атомов, см. работу Хубера и Вебера [185] для смеси $Na-Na_2$.

Цикл работ [186—192] выполнен в тех же смесях, но по так называемой методике «оптической накачки молекул через атомно-димерный обмен», связанной с детектированием сигнала ЯМР димеров, ориентация ядер которых создается в реакциях (а) и (б) с участием оптически ориентированных атомов. Изменение ориентации ядерных спинов димеров в свою очередь через обратные реакции распада и обмена приводит к изменению ориентации щелочных атомов A , что и детектируется по изменению пропускания резонансного света накачки. Сложность механизма здесь компенсируется простотой эксперимента, по сути, стандартного для оптической ориентации атомов [6—10]. По ширине ЯМР-сигнала определены константы реакций (а) и (б) для Cs_2 и Rb_2 [186, 187], Na_2 [188], K_2 [189]. В работах [190, 191] с высокой точностью измерены значения магнитных моментов ядер в щелочных димерах. Это позволило определить разность констант магнитного экранирования $\sigma(A) - \sigma(A_2)$ между атомами и димерами (химический сдвиг), что, в свою очередь, позволило оценить постоянные спин-вращательного сверхтонкого взаимодействия c , следуя $H_{IJ} = chIJ$, где $c = 3g_I B_0 [\sigma(A) - \sigma(A_2)]$, g_I — ядерный g -фактор, B_0 — вращательная константа. Отметим, что если для $^{23}Na_2$ в [100] и для I_2 в [206] методом резонанса получены значительно более точные значения c (см. табл. IV), то результаты по K_2 , Rb_2 , Cs_2 из [191], несмотря на значительные погрешности, являются единственными до настоящего времени.

Определенные основания предполагать возникновение поляризованных молекул дают результаты недавно выполненных Картошкиным и Клементьевым [192, 193] исследований о сохранении проекции спина (правило Вигнера) в реакциях спинового обмена и хемоионизации при столкновениях спин-поляризованных метастабильных атомов гелия

He* (2^3S_1) и неона Ne* ($3P_2$) с парамагнитными молекулами O_2 ($3\Sigma_g^-$) и NO ($2\Pi_{1/2}$). К спин-поляризованным продуктам приводит также реакция хемоионизации при соударении He с диамагнитными молекулами, например, с водородом H_2 [194], когда по определенным каналам реакции создаются ионы H_2^+ . Однако в упомянутых и им подобных случаях детектировались лишь сигналы магнитного резонанса на атомах при отсутствии прямых экспериментальных данных по поляризации молекулярных продуктов.

7.4. Выстраивание и ориентация в пучках. Когда пучок молекул испытывает рассеяние на других частицах, например, атомах, в прошедшем пучке «ниже по течению» может возникнуть выстраивание угловых моментов (рис. 25). Столкновительный механизм получения «поляризованного» пучка двухатомных молекул был предложен еще в 1938 г. Гортером [195]. Появление выстраивания в простейшей модели

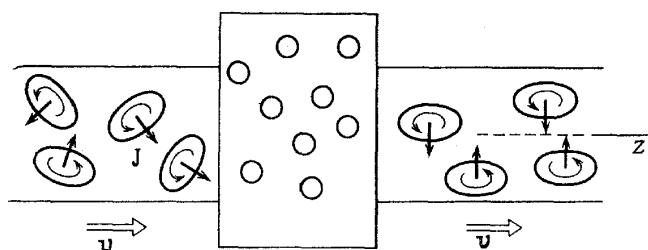


Рис. 25. Выстраивание молекулярного пучка при соударении со сферически-симметричными частицами

связано с анизотропией межмолекулярного потенциала при столкновениях, из-за чего сечение рассеяния молекулы зависит от ориентации ее момента J относительно взаимной скорости v_r сталкивающихся партнеров, имея наибольшую величину при $J \parallel v_r$. Если иметь в виду, например, истечение струи Na/Na₂ [196], то оба рассмотренных в разделе 7.3 процесса (а) и (б) действуют совместно, заставляя плоскости вращения молекул выстраиваться в направлении потока, т. е. «вдоль течения» относительно сферически симметричных атомов. Можно говорить, что создано отрицательное выстраивание моментов основного состояния J , подобное представленному на рис. 5, б, где осью симметрии распределения является направление потока z . Из сказанного в разделе 4 следует, что одним из методов детектирования эффекта является уменьшение степени поляризации флуоресценции P , если под $I_{\parallel}$ в (3.14) понимать поляризацию вдоль пучка, а под $I_{\perp}$ — вдоль возбуждающего лазерного луча. При этом P зависит от характеризующих выстраивание первых трех четных мультипольных моментов ранга 0, 2 и 4. Такой способ детектирования был предложен и осуществлен Синха и Зеиром с сотрудниками [196] с использованием $(B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ -флуоресценции $(Q\uparrow Q\downarrow)$ -типа в Na₂, возбужденной A_r^+ -лазером (488,0 нм). Обнаружено уменьшение P от 0,48 до 0,44 с ростом давления в печи. Важно отметить, что здесь лазерный луч не создает нелинейного выстраивания основного состояния, а лишь используется для ее индикации, т. е. должен являться пробным лучом. Именно рост эффекта с ростом давления подтверждает его «столкновительную» природу. Напомним, что при выстраивании из-за нелинейного поглощения, как легко видеть из (4.5), (4.6) и рис. 6, P увеличивается с ростом давления, так как уменьшается параметр $\chi = \Gamma_p/\gamma$ из-за роста γ .

Прямым подтверждением созданного в пучке выстраивания является его прецессия в магнитном поле, наблюдавшаяся по изменениям флуоресценции в работе Фиссера и др. [197], а недавно также Пулманом и Гершбахом на I₂ [208]. Авторы [208] нормируют к сравнимым условиям и обобщают результаты исследований в предыдущих работах на Na₂

[182, 196, 197], Li_2 [207], I_2 [208] в сверхзвуковой струе инертного газа. Можно заключить, что удачный выбор фактора подобия (произведение давления насыщенных паров источника на диаметр сопла) позволяет добиться значительной степени выстраивания (вплоть до ρ_0^2/ρ_0^0 в пределах от $-0,3$ до $-0,4$). На наш взгляд удачным для такого рода механизма выстраивания является термин «самовыстраивание в пучках», введенный М. П. Чайкой в работе [198], где проанализировано, каким образом самовыстраивание вызвало неожиданные для авторов эксперимента [199] особенности в сигнале Ханле пучка NO_2 .

Другим источником выстраивания в пучке может являться сам процесс формирования пучка, например, в сопле при истечении сверхзвуковой струи. Этот процесс исследован в [196, 197] и также определяется произведением давления на диаметр сопла (масштабный закон).

В последнее время довольно интенсивно исследуется возникновение выстраивания и ориентации при столкновениях с поверхностью кристалла, см., например, [131, 200], где Зиц, Кумель и Зеир измерили величину мультипольных моментов четного ранга $\kappa=2$ и 4 (продольное выстраивание), а также нечетного ранга $\kappa=1$ и 3 (ориентация), возникшие в молекулах азота при рассеянии сверхзвукового пучка N_2 на чистом кристалле серебра Ag (111). Детектирование анизотропии угловых моментов производилось чрезвычайно чувствительным методом резонансно усиленной многофотонной ионизации (REMPI). При использовании простейшей время-пролетной техники образовавшиеся ионы селективируются по массе и регистрируются в камере сбора ионов с почти стопроцентной эффективностью при отсутствии фона. Проблема извлечения информации об анизотропии моментов из данных $m+n$ REMPI рассмотрена в [202, 203] и др. Авторы использовали двухфотонный резонанс и четырехфотонную ионизацию ($2+4$ REMPI) с вращением плоскости поляризации либо изменением эллиптичности возбуждающего лазерного излучения. Обнаружена высокая степень отрицательного выстраивания угловых моментов N_2 с $J=14$ относительно нормали к поверхности из-за анизотропии действующих сил. Особый интерес представляет обнаружение ориентации (киральности), указывающее на наличие эффектов типа «поверхностного трения». Результаты по возникновению выстраивания вращательных состояний в результате неупругого рассеяния молекул NO на кристалле Pt (111) содержится в [201].

Кроме рассмотренных столкновительных механизмов создания анизотропии моментов, применяются исторически самые ранние методы, использующие действие внешнего магнитного и электрического полей. Сказанное относится и к известному методу Штерна — Герлаха на заре квантовой механики, позволяющему «отфильтровать» пучок с определенными направлениями магнитных моментов. Возможности метода расширились с использованием магнитного резонанса, в том числе в молекулах. В работах Рамзея были определены магнитные моменты, а из формы линии резонанса — константы сверхтонкого взаимодействия для H_2 и щелочных димеров, см. [27, 132] и табл. IV. Сводку данных по другим молекулам можно найти в работе [35]. К недостаткам метода следует отнести сложность установки, недостаточную чувствительность и отсутствие селекции по колебательно-вращательным состояниям, поэтому основное направление исследований связано с заменой магнита оптическим (лазерным) способом поляризации молекул; см. примеры в разделе 5.

Распространенным способом является ориентация молекул в пучках с помощью внешнего фокусирующего электрического поля специальной (гексапольной) конфигурации, см. об идее и принципах [204].

К сожалению, для двухатомных молекул даже огромные, практически недостижимые значения электрического поля приводят лишь к незначительной ориентации. Зато метод весьма успешно применяется к

полярным молекулам типа симметричного волчка особенно успешно к таким, как метилгалогены CH_3F , ..., CH_3I , хлороформ CHCl_3 и им подобные, а в последнее время к более широкому классу многоатомных молекул, см. о деталях [209] и содержащиеся там ссылки.

8. Заключение. Представленный обзор в основном содержит рассмотрение методов создания и детектирования поляризации угловых моментов простых молекул, а также вопросов когерентности и интерференции магнитных подуровней в этих системах. Основной, наиболее очевидной и прогрессирующей областью, требующей создания поляризованных молекул, является изучение роли пространственной ориентации частиц и их угловых моментов при неупругих столкновениях, в «полустолкновениях» в процессе фотодиссоциации и особенно в столкновениях, приводящих к химической реакции. Ориентированные пучки реагентов позволяют в прямых экспериментах выяснить влияние пространственного («steric») фактора на вероятность реакции и на угловое распределение продуктов. Роль оптических методов здесь сводится как к приготовлению поляризованных реагентов с селекцией по колебательному и вращательному уровню, так и к тестированию поляризации и углового распределения продуктов реакции. Один из первых успешных экспериментов такого рода изложен в работе [205]. Для получения информации о пространственной динамике соударений можно использовать не только пучки, но и рассмотренные в обзоре методы лазерной оптической ориентации в объеме. Можно ожидать расширения исследований, связанных с ролью выстраивания и ориентации при взаимодействии пучка молекул с поверхностью [131, 200, 201]. Признаком появления новой подотрасли химической динамики, посвященной рассматриваемым проблемам, является первое рабочее совещание по динамической стереохимии в ноябре 1986 г. (Иерусалим), а также симпозиум фарадеевского общества по поляризационным эффектам в реактивных столкновениях в декабре 1988 г. (ФРГ), материалы которых можно найти в изданиях, содержащих работы [210] и [211]. В перспективе можно представить некий «идеальный» стереодинамический эксперимент, в котором создаются ориентированные в заданных состояниях реагенты, а регистрируется распределение по внутренним степеням свободы, по углам разлета, а также ориентация продуктов, причем при необходимости в реальном масштабе времени.

Менее популярным является применение оптической поляризации молекул и когерентных эффектов для структурных исследований. На наш взгляд, здесь существуют не в полной мере оцененные возможности, связанные, в первую очередь, с той информацией, которая может быть получена из значений факторов Ланде. Прецессионные, систематизированные по колебательным и вращательным уровням значения факторов Ланде как основных, так и электронно-возбужденных состояний могут быть получены из экспериментов по интерференции когерентных подуровней (пересечение уровней, квантовые биения, параметрические резонансы). Их величина и знак являются чрезвычайно чувствительным индикатором внутримолекулярных взаимодействий различной природы [29], вызванных вращением двухатомной молекулы либо спин-орбитальным взаимодействием. В первом случае, например, фактор Ланде $^4\Sigma$ -состояния может быть в ряде случаев прямо выражен через величину Λ -удвоения взаимодействующего с ним достаточно удаленного $^4\Pi$ -терма соответствующей симметрии. Взаимодействие между термами заметно влияет на g -фактор также для парамагнитных состояний с большими угловыми моментами (≥ 100), собственный магнетизм которых очень мал. Сравнение измеренных факторов Ланде с теоретическим расчетом может позволить по-новому взглянуть на ряд старых проблем, связанных с изучением внутримолекулярных пертурбаций.

И наконец, не следует забывать, что с «несферическим» распределением угловых моментов молекулярного газа сталкивается практически каждый спектроскопист. При этом, если использовать лазерные источники возбуждения, то нелинейные эффекты, в частности оптическая поляризация нижнего уровня,— явление отнюдь не редкое, и умение его оценить и учесть может оказаться необходимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Hague W.*//Zs.Phys. 1924. Bd. 30. S. 93.
- 2. *Kastler A.*//J. Phys. et Rad. 1950. T. 11. P. 225.
- 3. *Series G. W.*//Contem. Phys. 1981. V. 22. P. 487.
- Hanle W.* *Memorien.*— Giessen: Justis-Liebig-Universität, 1989.
- 4. *Series G. W.*//Ann.de Phys. 1985. T. 10. P. 553.
- Berman P. R.*//Ibidem. P. 985.
- 5. *Billy et al.*//Ibidem. P. 1101.
- 6. Тезисы докладов Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул.—Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1986; Тезисы докладов II Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул.—Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1989.
- 7. *Happer W.*//Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. P. 169.
- 8. *Скроцкий Г. В., Изюмова Т. Г.*//УФН. 1961. Т. 73. С. 423.
- Карвер Т.*//УФН. 1964. Т. 84. С. 325.
- 9. *Померанцев Н. М., Рыжков В. М., Скроцкий Г. В.* Физические основы квантовой магнетометрии.—М.: Наука, 1972.
- 10. *Vavilov S. I., Levshin V. L.*//Zs. Phys. 1923. Bd. 16. S. 135.
- [11] *Drullinger R. E., Zare R. N.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5532.
- 12. *Drullinger R. E., Zare R. N.*//Ibidem. 1973. V. 59. P. 4225.
- Zare R. N.*//Colloques Intern. du C. N. R. S. 1973. T. 217. P. 29.
- 13. *Demtroder W., Mc Clintock M., Zare R. N.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5495.
- 14. *Mc Clintock M., Demtroder W., Zare R. N.*//Ibidem. P. 5509.
- 15. *Чайка М. П.* Интерференция вырожденных атомных состояний.—Л.: Наука, 1975.
- 16. *Александров Е. Б., Хвостенко Г. И., Чайка М. П.* Интерференция атомных состояний.—М.: Наука, 1991.
- 17. *Феофилов П. П.* Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов.—М.: Физматгиз, 1959.
- 18. *Окуневич А. И.*//Опт. и спектр. 1981. Т. 50. С. 443.
- 19. Физический энциклопедический словарь/Под ред. А. М. Прохорова.—М.: Сов. энциклопедия, 1983.—С.496.
- 20. Физическая энциклопедия. Т. 1/Под ред. А. М. Прохорова.—М.: Сов. энциклопедия, 1988.
- [21] *Kastler A.* *New Directions in Atomic Physics.*—New Haven; London: Yale Univ. Press 1972.
- 22. *Yeazell J. A., Stroud C. R., Jr.*//Phys. Rev. Ser. A. 1987. V. 35. P. 2806.
- 23. *Yeazell J. A., Stroud C. R., Jr.*//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1494.
- 24. *Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М.* Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул.—Новосибирск: Наука, 1979.
- 25. *Gouedard G., Lehmann J. C.*//Farad. Disc. Chem. Soc. 1981. V. 71. P. 143.
- 26. *Клинцаре И. П., Столяров А. В., Таманис М. Я., Фербер Р. С.*//Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 1018.
- 27. *Таунс Ч., Шавлов А.* Радиоспектроскопия.—М.: ИЛ, 1959.
- 28. *Ребане Т. К.* Современные проблемы квантовой химии/Под ред. М. Г. Веселова.—Л.: Наука, 1986.
- 29. *Lefebvre-Brion H., Field R. W.* *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules.*—New York; London: Academic Press, 1986.
- 30. *Stolyarov A. V., Pazyuk E. A., Kuznetsova L. A., Harya Ya. A., Ferber R. S.*//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 290.
- [31] *Ducloy M.*//J. de Phys. 1975. T. 36. P. 927.
- 32. *Ducloy M.*//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 357.
- 33. *Case D. A., Mc'Clelland G. M., Herschbach D. R.*//Mol. Phys. 1978. V. 35. P. 541.
- 34. *Насыров К. А., Шалагин А. М.*//ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 1649.
- 35. *Mizushima M.* *Theory of Rotating Diatomic Molecules.*—New York: J. Wiley and Sons, 1975.
- 36. *Варишолович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.* Квантовая теория углового момента.—Л.: Наука, 1975.
- 37. *Rowe M. D., Mc Caffery J.*//Chem. Phys. 1978. V. 34. P. 81.
- 38. *Rothe E. W., Ranjbar F., Sinha D., Reck G. P.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. P. 16.
- 39. *Zare R.* *Angular Momentum.*—Wiley-Interscience Publ., 1987.
- 40. *Аузиньш М. Я.*/Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1984. Т. 1. С. 9.
- [41] *Аузиньш М. П., Фербер Р. С.*//Ibidem. 1985. Т. 3. С. 3.

42. Fano U.//Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. P. 74.
43. Эдмондс А. Р.//Деформация атомных ядер.— М.: ИЛ, 1958.— С. 305.
44. Шелепин Л. А.//Физическая теория.— М.: Наука, 1980 С. 439
45. Дьяконов М. И.//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2213.
46. Omont A.//Prog. Quantum Electron. 1977. V. 5. P. 69.
47. Bain A. J., Mc Caffery A. J.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5883.
48. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 256
49. Dufrayard J., Nedelec O.//Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 279.
50. Kolwas M., Szönert J.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 498.
- [51] Rowe M. D., Mc Caffery A. J.//Chem. Phys. 1979. V. 43. P. 35
52. Brechignac Ph. et al.//Ibidem. 1980. V. 53. P. 165.
53. Ferber R. S., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 393.
54. Пирагс И. Я., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1986. Т. 61 С. 29.
55. Auzin'sh M. P., Ferber R. S., Harya Ya. A., Pirags I. Ya.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. P. 116.
56. Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D., Kato H.//Ibidem. 1977. V. 48. P. 91
57. Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D.//Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 845
58. Proctor M. J., Mc Caffery A. J.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 6038.
59. Jeyes S. R., Mc Caffery A. J., Rowe M. D.//Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 1865.
60. McCormack J., Mc Caffery A. J.//Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 405
- [61] Ducloy M.//Phys. Rev. Ser. A. 1973. V. 8. P. 1844.
62. Деком Б., Дюмон М., Дюклой М.//Лазерная спектроскопия атомов и молекул.— М.: Мир, 1979.— С. 325.
63. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагина А. М.//ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 2097.
64. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии.— М.: Наука, 1975.
65. Лазерная и когерентная спектроскопия/Под ред. Дж. Стейнфелда.— М.: Мир. 1982.
66. Измайлов А. У.//ЖПС. 1987. Т. 47. С. 359.
67. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
68. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Наука, 1980.
69. Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я. Факторы Франка — Кондона двухатомных молекул.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.
70. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов.— М.; Л.: Изд-во АН СССР 1961
- [71] Ferber R. S., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. P. 44].
72. Кузьменко Н. Е., Пирагс И. Я., Прытков С. Е., Столяров А. В., Фербер Р. С.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. 1987. Т. 4. С. 3.
73. Auzin'sh M. P., Ferber R. S., Pirags I. Ya.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. 2769.
74. Brebrick R. F.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1032.
75. Harya Ya. A., Ferber R. S., Kuz'menko N. E., Shmit O. A., Stolyarov A. V.//J. Mol. Spectr. 1987. V. 125. P. 1.
76. Аузиньш М. П., Пирагс И. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 589.
77. Демтредер В. Лазерная спектроскопия.— М.: Наука, 1985.
78. Суворов А. Е., Аузиньш М. П., Пирагс И. Я., Фербер Р. С.//Процессы переноса энергии в парах металлов/Под ред. Э. Краулини.— Рига: Латв. ун-т, 1981.— С. 42.
79. Амутов С. Н., Ермолаев И. М., Шалагин А. М.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1963.
80. Bergmann K., Engelhardt R., Hefter U., Witt J.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1446.
- [81] Bergmann K., Engelhardt R., Hefter U., Witt J.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2726.
- Bergmann K., Hefter U., Witt J.//Ibidem. 1980. V. 72. P. 4717.
82. Hefter U., Ziegler G., Mattheus A., Fischer A., Bergmann K.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 286.
83. Serri J. A., Morales A., Moskowitz W., Pritchard D. E., Becker C. U., Kinsey I. L.//Ibidem. 1980. V. 72. P. 6304.
84. Ottinger Ch., Schröder M.//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 3533.
85. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. 1975. Т. 4. С. 33.
86. Wall L. S., Bartlett K. C., Edwards D. F.//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 274.
87. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Опт. и спектр. 1976. Т. 41. С. 925.
88. Аузиньш М. П.//Ibidem. 1987. Т. 63. С. 1220.
89. Clark R., Mc Caffery A. J.//Mol. Phys. 1978. V. 35. P. 617.
90. Грушевский В. Б., Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. Л.//Опт. и спектр. 1977. Т. 42. С. 993.
- [91] Фербер Р. С.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 419.
92. Feinberg R., Teets R. E., Rubbmark J., Schawlow A. L.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4330.
93. König F., Weber H. G.//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 91.

94. Фербер Р. С., Пирагс И. Я. Способы определения абсолютной концентрации двух-атомных молекул в высокоразреженных парах.—Авторское свидетельство SU 1363030//Бюл. изобретений, 1987. № 48. С. 137.
95. Фербер Р. С.//Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.—Ужгород, 1988.—С. 22.
96. Kaminsky M. E. et al.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 671.
Schawlow A. L.//J. Opt. Soc. Am. 1977. V. 67. P. 140.
97. Wieman C., Hansch T. W.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 1170.
98. Teets R., Feinberg R., Hansch T. W., Schawlow A. L.//Ibidem. V. 37. P. 683.
99. Rosner S. D., Holt R. A., Gaily T. D.//Ibidem. 1975. V. 35. P. 755; V. 40. P. 851.
Adam A. G., Rosner S. D., Gaily T. D., Holt R. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 315.
100. Van Esbroeck P. E., Mc Lean R. A., Gaily T. D., Holt R. A., Rosner S. D.//Ibidem. 1985. V. 32. P. 2595.
- [101] Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. 1984. Т. 1. С. 16.
102. Colegrove F. D., Franken P. A., Lewis P. R., Sands R. H.//Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 420.
103. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1964. Т. 17. С. 957.
104. Dodd J. N., Warrington D. M., Kaul R. D.//Proc. Phys. Soc. Ser. A. 1964. V. 84. P. 176.
105. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1963. Т. 14. С. 436.
106. Corney A., Series G. W.//Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83. P. 213.
107. Александров Е. Б.//Опт. и спектр. 1965. Т. 19. С. 452.
108. Charman G.//Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. P. 1070.
109. Александров Е. Б.//УФН. 1972. Т. 107. С. 592.
110. Alexandrov E. B.//Proceedings of the VI Intern. Conference on Atomic Physics/Ed. R. Damburg.—Riga, 1979.—P. 521.
- [111] Новиков Л. И., Показаньев В. Г., Скроцкий Г. В.//УФН. 1970. Т. 101. С. 273.
112. Показаньев В. Г., Скроцкий Г. В.//УФН. 1972. Т. 107. С. 623.
113. Новиков Л. И., Скроцкий Г. В., Соломахо Г. И.//УФН. 1974. Т. 113. С. 597.
114. Dodd J. N., Series G. W.//Progress in Atomic Spectroscopy/Eds. W. Hanle, H. Klemperer.—Plenum Publ. Corp., 1978 — P. 639.
115. Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 4510.
116. Wallenstein R., Paisner J. A., Schawlow A. L.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 1333.
117. German K. R., Zare R. N.//Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 9.
118. Wells W. C., Isler R. C.//Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 705.
119. Silvers S. I., Bergeman T. H., Klemperer W.//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4385.
120. Gouedard G., Lehmann J. C.//C. R. Ac. Sci. Paris. Ser. B. 1970. T. 270. P. 1664.
- [121] Broyer M., Vigue J., Lehmann J. C.//Phys. Lett. Ser. A. 1972. V. 40A. P. 43.
122. Dalby F. W., Vigue J., Lehmann J. C.//Can. J. Phys. 1975. V. 53. P. 140.
123. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 989.
124. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Материалы XVIII Всесоюзного съезда по спектроскопии: Тесретическая спектроскопия. Горький.—М.: АН СССР. 1977.—С. 17.
125. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 755.
126. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Ibidem. 1985. Т. 59. С. И.
127. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1979.—С. 53
128. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1985. Т. 59. С. 1328.
129. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Ibidem. 1983. Т. 55. С. 1105.
Аузиньш М. П.//Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1987. С. 85.
130. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//ЖТФ. 1985. Т. 55. С. 1591.
- [131] Site G. O., Kuttel A. C., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. Pp. 2558, 2572.
132. Brooks R. A., Anderson C. N., Ramsay N. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1969. V. 136. P. 62.
133. Ребане Т. К.//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1342; Вестн. Ленингр. ун-та. 1965. Т. 4. С. 30.
134. Аузиньш М. Я.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 255.
135. Фербер Р. С.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1978. Т. 8. С. 85.
136. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 132.
137. Аузиньш М. П., Таманис М. Я., Фербер Р. С.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1182.
138. Ferber R. S., Okunevich A. I., Schmit O. A., Tamanis M. Ya.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 476.
139. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 376.
140. а) Аболтиньш А. Р., Фербер Р. С.//Процессы переноса энергии в парах металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1983.—С. 28.
б) Аузиньш М. П., Суворов А. Е., Фербер Р. С.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. Т. 6. С. 49.

- [141] Аузиньш М. П., Насыров К. А., Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шалагин А. М.// ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 1590.
142. *Auzin'sh M. P., Nasyrov K. A., Tamanis M. Ya., Ferber R. S., Shalagin A. M.*// Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. P. 101.
143. Аузиньш М. П.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1989. Т. 6. С. 3; Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 1277.
144. Аузиньш М. П.//Ibidem. 1989. Т. 67. С. 1044.
145. *Feinberg R., Hänsch T. W., Schawlow A. L., Teets K. E., Wieman C.*//Opt Commun 1976. V. 18. P. 227.
146. *Schawlow A. L.*//Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 697.
147. Шалагин А. М.//ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 99.
148. Арутюнян В. М., Адонц Г. Г., Канецяи Э. Г.//Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 792.
149. *Mlynek J.*//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1373.
150. *Bain A. J., McCaffery A. J., Proctor M. J., Whiteker B. J.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. P. 663.
151. *Bain A. J., McCaffery A. J.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2632.
152. *Cohen-Tannoudji C.*//Ann. de Phys. 1962. T. 7. P. 52.
153. Котликов Е. Н., Кондратьева В. Л.//Опт. и спектр. 1980. Т. 48. С. 367.
154. *Disloy M.*//Phys. Rev. 1974. V. A9. P. 1319.
155. Аузиньш М. П.//Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 1189.
156. Аузиньш М. П.//Ibidem. 1990. Т. 69. С. 302.
157. Бонч-Бруевич А. М., Ходовой В. А.//УФН. 1967. Т. 93. С. 74.
158. Котликов Е. Н., Чайка М. П.//Сб. тезисов VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.—Тбилиси. 1981.
159. Котликов Е. Н., Чайка М. П.//Опт. и спектр. 1983. Т. 55. С. 242.
160. Фербер Р. С.//[140a].—С. 3.
- [161] Аузиньш М. П.//Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 406.
162. Таманис М. Я., Фербер Р. С., Шмит О. А.//Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов/Под ред. Э. К. Краулини.—Рига: Латв. ун-т, 1977. С. 116.
163. *Gerber G., Möller R.*//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 546.
164. Аузиньш М. П., Фербер Р. С.//Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 275.
165. Фербер Р. С.//Оптическая ориентация атомов и молекул: Сб. научн. трудов/Под ред. Г. В. Клементьева.—Л.: ЛИЯФ, АН СССР, 1987.—С. 27.
166. Браун П. А., Володичева М. И., Ребане Т. К.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 306.
167. *Dehmelt H. G., Jefferts K. B.*//Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 1318.
168. *Richardson C. B., Jefferts K. B., Dehmelt H. G.*//Ibidem. 1968. V. 165. P. 80.
169. *Jefferts K. B.*//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 20. P. 39.
170. *Jefferts K. B.*//Ibidem. 1969. V. 26. P. 1476.
- [171] *Bersohn R., Lin S. H.*//Adv. Chem. Phys. 1969. V. 16. P. 67.
172. *Zare R. N.*//Mol. Photochem. 1972. V. 4. P. 1.
173. *Ling J. H., Wilson K. R.*//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 881.
174. *De Vries M. S., Srdanov V. I., Hanrahan C. P., Martin R. M.*//Ibidem. 1982. V. 77. P. 2688; 1983. V. 78. P. 5582.
175. Васютинский О. С.//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 457.
176. Васютинский О. С.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 993.
177. *Van Brunt R. J., Zare R. N.*//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4304.
178. *Hammati H. et al.*//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 28. P. 567.
179. *Vigue J., Beswick J. A., Broyer M.*//J. de Phys. 1983. T. 44. P. 1225.
180. *Poliakoff E. D., Dehmer J. L., Dill Dan, Parr A. C., Jackson K. N., Zare R. N.*//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 907.
- [181] *Bernheim R.* Optical Pumping.—New York: Benjamin, 1965.
182. *Kastler A.*//Acta Phys. Polon. 1968. V. 34. P. 643.
183. *Alzetta G., Gozzini A., Moi L.*//C. R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. 1972. T. 274. S. 39.
184. *Stock M., Weber H. G.*//Phys. Lett. Ser. A. 1974. V. 50. P. 343.
185. *Huber R., Weber H. G.*//Chem. Phys. 1978. V. 35. P. 461.
186. *Weber H. G., Glass H. J., Huber R., Kompitsas M., Schmidt G., Zu Putlitz G.*//Zs. Phys. 1974. Bd. 268. S. 91.
187. *Gupta R., Happer W., Moe G., Park W.*//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 574.
188. *Kompitsas M., Weber H. G.*//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 274.
189. *Kamke W.*//Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 55. P. 15.
190. *Huber R., König F., Weber H. G.*//Zs. Phys. Kl. A. 1977. Bd. 281. S. 25.
- [191] *Huber R., Knapp M., König F., Reinhard H., Weber H. G.*//Ibidem. 1980. Bd. 296. S. 296.
192. Картошкин В. А., Клементьев Г. В.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 465.
193. Картошкин В. А., Клементьев Г. В.//Ibidem. 1988. Т. 64. С. 1198.
194. Дмитриев С. П., Житников Р. А., Картошкин В. А., Клементьев Г. В., Мельников В. Д.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 840.
195. *Gorter C. J.*//Naturwissenschaften. 1938. Bd. 26. S. 140.
196. *Sinha M. P., Caldwell C. D., Zare R. N.*//J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 491.
197. *Visser A. G., Bekooij J. P. van der Meij L. K., De Vrengd C., Korving J.*//Chem. Phys. 1977. V. 20. P. 391.

198. Чайка М. П.//Опт. и спектр. 1986. Т. 60. С. 1003.
199. Weber H. G., Bilicki F., Miksch G.//Phys. Rev. Ser. A. **1984**. V. 30. P. 270.
200. Site G. O., Kummel A. C., Zare R. N.//J.Chem. Phys. **1987**. V. 87. P. 3247.
[201] Jacobs D. C., Kolasinski K. W., Shane S. F., Zare R. N.//Ibidem. **1989**. V. 91. P. 3182.
202. Jacobs D. C., Zare R. N.//Ibidem. **1986**. V. 85. P. 5457.
203. Kummel A. C., Sitz G. O., Zare R. N.//Ibidem. P. 687A; 1988. V. 88. P. 6707, 7357.
204. Brooks P. R.//Science. **1976**. V. **193**. P. 11.
205. Karny Z., Estler R. G., Zare R. N.//J. Chem. Phys. **1978**. V. **69**. P. 5199.
206. Yokozeki A., Muenter J. S.//Ibidem. **1980**. V. 72. P. 3796.
207. Rubahn H. G., Toennis J. P.//Ibidem. **1988**. V. **89**. P. 287.
208. Pullman D. P., Herschbach D. R.//Ibidem. **1989**. V. 90. P. 3881.
209. Parker D. H., Jalink H., Stolte S.//J. Phys. Chem. **1987**. V. 91. P. 5427.
Gandhi S. R., Xu Q. X., Curtiss T. J., Bernstein R. B.//Ibidem. P. 5437.
210. Bernstein R. B., Herschbach D. R., Levine R. D.//Ibidem. P. 5365.
211. Segal D. M., Burnetl K.//J. Chem. Soc.—Faraday Trans. 2. **1989**. V. **85**. P. 925.