

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СТОЛКНОВЕНИЙ ПРИ НАЛИЧИИ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

II. ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ $6^2D_{3/2}$ -СОСТОЯНИЯ ТАЛЛИЯ

В. Н. Ребане, Т. К. Ребане и В. А. Черенковский

В модели разрыва сверхтонкой связи во время столкновения произведены теоретические расчеты деполяризации флуоресценции $6^2D_{3/2}$ -состояния атома таллия при столкновениях с атомами инертных газов. Дано обобщение понятия эффективного сечения деполяризации для случая многоэкспоненциальной релаксации. Найдено, что распад линейной поляризации широкой и большинства узких линий носит ясно выраженный многоэкспоненциальный характер и соответствующие сечения сильно зависят от давления. В случае круговой поляризации многоэкспоненциальный характер релаксации менее выражен и эффективные сечения деполяризации слабее зависят от давления. Измерена деполяризация круговой и линейной поляризации широкой линии $6^2D_{3/2}$ — $6^2P_{3/2}$. Теория согласуется с опытом в пределах погрешностей измерений.

В работах [1, 2] измерялось разрушение линейной поляризации флуоресценции $6^2D_{3/2}$ -состояния атома таллия под действием столкновений с атомами ряда инертных газов. Здесь эти измерения дополняются изучением круговой поляризации, а вся задача интерпретируется на основе теории, развитой в [3].

Теоретическая часть

Для стабильных изотопов Tl^{203} и Tl^{205} ядерный спин $i=1/2$, а сверхтонкая структура (СТС) почти одинакова. Возбужденное электронное состояние $6^2D_{3/2}$ распадается на два уровня СТС ($F=1$ и 2). Матрица плотности возбужденного ансамбля атомов имеет 64 элемента, из которых для девяти $F=F_1=1$, для двадцати пяти $F=F_1=2$, а для остальных тридцати $F \neq F_1$.

В стационарном режиме матрица плотности удовлетворяет уравнению

$$(R + C - \Gamma) \sigma + N = 0. \quad (1)$$

Матрица СТС C диагональна в F , M -представлении:

$$\langle F_2 F_3 M_2 M_3 | C | F F_1 M M_1 \rangle = \delta_{F_2 F} \delta_{F_3 F_1} \delta_{M_2 M} \delta_{M_3 M_1} \frac{iA}{2} [F(F+1) - F_1(F_1+1)]. \quad (2)$$

Постоянная магнитной СТС для $6^2D_{3/2}$ -состояния таллия равна $A = 42.2$ Мгц [4, 7]. Для отношения $2A/\Gamma_0$ (где Γ_0 — диагональные элементы матрицы Γ) в литературе опубликованы значения 2.75, 3.29 и 3.44 [1, 4, 5]. Наши расчеты были выполнены для значений $2A/\Gamma_0 = 2.75$ и 3.44 и дали для деполяризации близкие результаты.

В F , M -представлении элементы матрицы релаксации R даются формулой [3]

$$\langle F_2 F_3 M_2 M_3 | R | F F_1 M M_1 \rangle = - \sum_x \gamma_x^2 \sum_z (-1)^{M_3 - M_1} \times$$

$$\times \begin{bmatrix} j & i & F \\ m & \mu & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & i & F_1 \\ m_1 & \mu_1 & M_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & j & \kappa \\ m & -m_1 & q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & j & \kappa \\ m_2 & -m_3 & q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & i & F_2 \\ m_2 & \mu & M_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & i & F_3 \\ m_3 & \mu_1 & M_3 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Суммирование производится по всем нижним индексам (кроме M , M_1 , M_2 и M_3). Матричный элемент (3) отличен от нуля лишь тогда, когда $M_3 - M_2 = M_1 - M$ и ни одна из четырех величин F , F_1 , F_2 и F_3 не превосходит сумму трех остальных.

Будем считать, что возбуждение флуоресценции производится достаточно широкой линией, равномерно охватывающей всю СТС основного и возбужденного состояния, и что интенсивность мала, так что матрица плотности основного состояния $6^2P_{1/2}$ кратна единичной матрице. Тогда матрица накачки N определяется формулой

$$N_{MM_1}^{FF_1} = N_0 \sum_{F_0 M_0} \langle FM | (de_\lambda) | F_0 M_0 \rangle \langle F_1 M_1 | (de_\lambda) | F_0 M_0 \rangle^*. \quad (4)$$

Орт e_λ определяет поляризацию, а коэффициент N_0 — интенсивность возбуждающего света. Суммирование производится по всем магнитным подуровням СТС основного состояния $6^2P_{1/2}$.

Постоянные релаксации электронных мультипольных моментов γ^{λ} для интересующего нас здесь случая ($j=3/2$) вычислены в работе [6]. Они равны соответственно: $\gamma^{(0)}=0$, $\gamma^{(1)}=0.92 \text{ nvs}$, $\gamma^{(2)}=1.14 \text{ nvs}$ и $\gamma^{(3)}=1.01 \text{ nvs}$, где величина s имеет размерность площади и дается формулой

$$s = 0.6 \Gamma (1.8) [24\pi^2 (\Delta c/\hbar\nu)^2]^{1/2}.$$

Введены следующие обозначения: n — число атомов постороннего инертного газа в кубическом сантиметре; v — средняя относительная скорость сталкивающихся атомов; Δc — разность постоянных дисперсионного взаимодействия возбужденного атома Tl ($6^2D_{3/2}$) с атомом инертного газа для двух значений абсолютной величины проекции момента j на линию, соединяющих атомы ($|m_j|=3/2$ и $1/2$).

Согласно формулам для поляризованной флуоресценции [3], круговая поляризация флуоресценции при наблюдении по оси x определяется элементами матрицы плотности, для которых $M_1 - M = 1$, а линейная поляризация при наблюдении по оси z — элементами $\sigma_{M_1 M}^{F_1 F}$, для которых $M_1 - M = 2$. В F , M -представлении система уравнений (1) распадается на блоки по значениям разности $M_1 - M$. Случаю $M_1 - M = 2$ соответствует 8 уравнений, а случаю $M_1 - M = 1$ — 12 уравнений. Эти системы были решены на ЭВМ для целого ряда давлений инертного газа, соответствующих изменению безразмерного параметра $u = nvs/\Gamma_0$ от 0 до 5.

До перехода к изложению результатов расчетов необходимо сделать несколько замечаний об интерпретации деполаризации при наличии СТС и, в частности, уточнить понятие эффективного сечения деполаризации. Степени поляризации будем считать определенными по Борну [10].

$$\mathcal{P}_{\text{лин.}} = (I_x - I_y)/I; \quad \mathcal{P}_{\text{круг.}} = (I_{z+iy} - I_{z-iy})/I, \quad (5)$$

где I — суммарная интенсивность флуоресценции в данном частотном интервале. Если СТС отсутствует, то степень поляризации заданного типа (κ, q) пропорциональна величине ρ_q^κ [3], где индекс $\kappa=1$ или 2 соответствует круговой или линейной поляризации, а q указывает орт, вдоль которого поляризован свет. В стационарном режиме в отсутствие СТС степень поляризации равна

$$\mathcal{P}_q^\kappa = \Gamma_0 / (\Gamma_0 + \gamma^\kappa). \quad (6)$$

Эта формула следует из формулы (4) работы [3] и соответствует одноэкспоненциальному распаду поляризации во времени с постоянной затуха-

хания γ^x , пропорциональной давлению p . Эффективное сечение деполяризации по определению равно

$$\sigma^x \equiv \gamma^x / (nv) \quad (7)$$

и, очевидно, не зависит от давления.

При наличии СТС картина деполяризации усложняется ввиду того, что матрица СТС C не коммутирует с матрицей релаксации R . В случае узких линий величины $\rho_Q^K(F_2F_1)$ (формула (26) работы [3]), определяющие их поляризацию, являются собственными векторами матрицы СТС, но «смешиваются» под действием матрицы релаксации со всеми величинами $\rho_Q^K(F_2F_3)$ (с теми же K и Q , но со всевозможными F_2 и F_3). В случае широкой линии поляризация определяется величинами $\sum_{\mu} \rho_{Q, \mu}^x$ (формула (31) [3]).

Они являются собственными векторами матрицы релаксации R , но «смешиваются» под воздействием матрицы СТС C . Из правил отбора, рассмотренных в [3], следует, что как для узких, так и широких линий в релаксации степени поляризации типа κ принимает участие релаксация всех тех электронных тензоров κ_1 , для которых $|\kappa_1 - \kappa| \leq 2i$. В результате релаксация (и деполяризация флуоресценции) носит многоэкспоненциальный характер, и в отличие от случая отсутствия СТС, не описывается какой-либо одной постоянной релаксации (одним постоянным эффективным сечением).

В конкретном случае, когда $i=1/2$ (изотопы таллия), в распаде круговой поляризации участвуют электронные постоянные релаксации γ^1 и γ^2 , а в распаде линейной поляризации — γ^1 , γ^2 и γ^3 .

Многоэкспоненциальный распад поляризаций при наличии СТС приводит к необходимости переопределения понятия эффективного сечения деполяризации. Пусть $P^x(p)$ есть зависящая от давления степень поляризации типа κ . Ее можно представить в виде

$$\mathcal{S}^x(p) = \Gamma_0 / [\Gamma_0 + \gamma^x(p)]. \quad (8)$$

Последнее равенство является определением функции $\gamma^x(p)$. Зависимость последней от давления при наличии СТС будет, вообще говоря, нелинейной. Так как при $p=0$ $\gamma_p^x=0$, то имеет место равенство

$$f^x(p) = \gamma^x(p) / \Gamma_0, \quad (9)$$

где функция f^x связана со степенью поляризации соотношением

$$f^x(p) \equiv [\mathcal{S}^x(0) - \mathcal{S}^x(p)] / \mathcal{S}^x(p). \quad (10)$$

В случае одноэкспоненциального распада поляризации $f^x(p)$ есть линейная функция давления и эффективное сечение деполяризации определяется из наклона кривой $f^x(p)$

$$\sigma^x = (kT\Gamma_0/v) \frac{df^x}{dp}. \quad (11)$$

Представляется естественным принять формулу (11) за определение эффективного сечения деполяризации и в случае многоэкспоненциального распада (в частности, при наличии СТС). В отличие от одноэкспоненциального случая при наличии СТС формула (11) будет давать «локальные» значения эффективных сечений деполяризации, которые, вообще говоря, зависят от давления.

После решения системы уравнений для матрицы плотности (1) ЭВМ вычисляла степени поляризации P^x и функции f^x (при $\kappa=1$ и 2) в зависимости от параметра u как для широкой линии, так и для узких линий, испускаемых при переходах $6^2D_{7/2} - 6^2P_{j_0}$. Рассмотрим сперва результаты для широкой линии (табл. 1), соответствующей переходам на все уровни СТС нижележащего состояния $6^2P_{1/2}$ или $6^2P_{3/2}$ (поляризационные характеристики обеих широких линий одинаково зависят от давления, т. е. описываются одинаковыми функциями $f^x(u)$). Рассчитанные зави-

Таблица 1

Эффективные сечения деполяризации в зависимости от давления

u	Линейная поляризация (σ)					Круговая поляризация (σ^1)				
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
0	0.99	1.10	0.91	0.90	1.02	0.84	1.07	0.74	1.01	0.59
0.5	0.89	1.12	0.77	0.66	0.97	0.82	1.08	0.74	1.03	0.59
1	0.81	1.12	0.66	0.50	0.93	0.81	1.07	0.74	1.05	0.60
1.5	0.75	1.13	0.60	0.43	0.91	0.81	1.06	0.74	1.06	0.58
2	0.72	1.13	0.57	0.40	0.85	0.81	1.05	0.74	1.08	0.58
2.5	0.71	1.14	0.55	0.39	0.88	0.81	1.03	0.74	1.09	0.57
3	0.70	1.14	0.55	0.39	0.88	0.81	1.03	0.74	1.10	0.57
3.5	0.70	1.14	0.55	0.40	0.88	0.81	1.03	0.75	1.12	0.57
4	0.70	1.14	0.55	0.41	0.88	0.81	1.00	0.75	1.13	0.56
4.5	0.70	1.14	0.56	0.41	0.88	0.81	1.00	0.75	1.14	0.56

Примечание. Эффективные сечения выражены в единицах λ , а давление — через параметр u . Определение величин λ и u дано в основном тексте. Шляковая линия обозначена номером 0, а узкие линии — номерами от 1 до 4.

симости $f^x(u)$ для линейной ($x=2$) и круговой ($x=1$) поляризации широкой линии приведены на рис. 1 (здесь и ниже даются результаты для случая $2A/G_0=3.44$). Из рис. 1 видно, что распад круговой поляризации (описываемый функцией f^1) практически линейно зависит от давления, в то время как функция f^2 (распад линейной поляризации) обнаруживает заметные отклонения от линейности. В соответствии с этим сечение деполяризации практически постоянно для круговой поляризации, но заметно убывает с ростом давления для линейной поляризации (табл. 1).

Меньшая «чувствительность» круговой поляризации к деталям многоэкспоненциальной релаксации является, по-видимому, общим правилом (особенно ясно это видно из результатов, получаемых по теории возмущений, см. продолжение данной работы).

Аналогичные расчеты производились для четырех узких линий, соответствующих переходам со всех уровней СТС состояния $6^2D_{3/2}$ на отдельные уровни F_0 нижнего состояния $6^2P_{j_0}$. Ради удобства перенумеруем эти линии: 1 — $j_0=1/2$, $F_0=0$; 2 — $j_0=1/2$, $F_0=1$; 3 — $j_0=3/2$, $F_0=1$; 4 — $j_0=3/2$, $F_0=2$. Резко выражена нелинейность распада линейной поляризации линий 2 и 3 (соответствующие эффективные сечения изменяются на интервале от $u=0$ до $u=5$ примерно вдвое) (табл. 1). Для остальных узких линий эффективные сечения слабее зависят от давления (но тем не менее эта зависимость прослеживается для круговой поляризации линий 1 и 3 и линейной поляризации линии 4). Эффективные сечения деполяризации практически постоянны лишь для круговой поляризации линий 2 и 4 и линейной поляризации линии 1. Вид функций $f^1(u)$ и $f^2(u)$, графически иллюстрирующий характер деполяризации узких линий, приведен на рис. 2 (линии 1 и 2) и на рис. 3 (линии 3 и 4).

В целом результаты расчетов подтверждают существенно многоэкспоненциальный характер распада поляризации, особенно в случае линейной поляризации широкой и ряда узких линий.

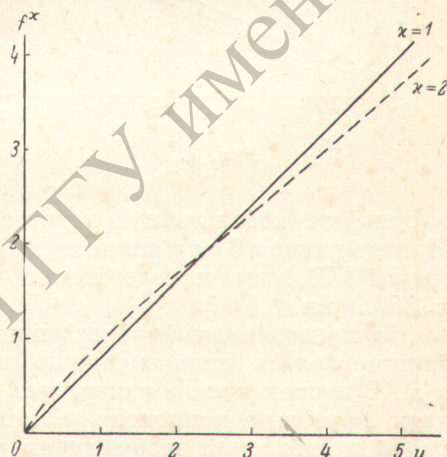


Рис. 1.

Поляризованная флуоресценция паров таллия изучалась с помощью следующей установки. Кварцевая кювета диаметром 3 см с плоскими окнами помещалась в электрическую печь с бифилярной обмоткой. В печь были вмонтированы кварцевые окна для предотвращения неравномерного охлаждения кюветы. Температура печи измерялась термопарой и регулировалась с помощью ЛАТР-1. Стабилизация тока осуществлялась феррорезонансным стабилизатором. Кювета соединялась без затвора с вакуумной установкой, позволявшей менять давление постороннего (инертного) газа, которое измерялось U -образным масляным манометром. Облучение кюветы производилось вдоль оси x резонансной линией 276.8 нм (переход $6^2D_{3/2} - 6^2P_{1/2}$) от таллиевой лампы типа Белла—Блюма. Круговая поляризация достигалась с помощью ультрафиолетового призмного поляроида и четвертьволновой пластинки, изготовленной из целлофана. Предварительно свет пропусклся через жидкостный фильтр (раствор сульфата никеля

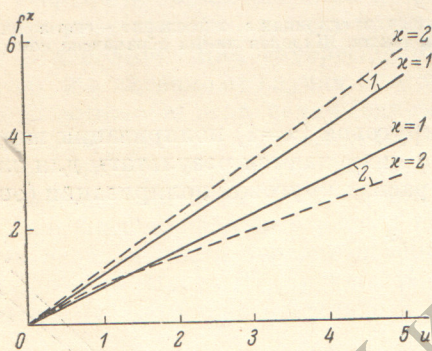


Рис. 2.

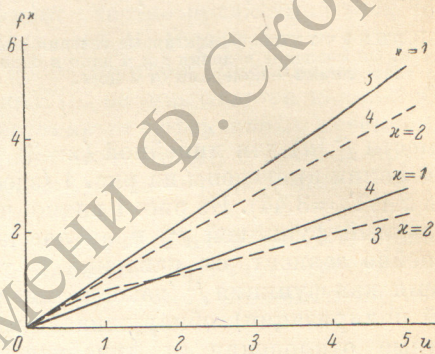


Рис. 3.

и сульфата кобальта с концентрациями 350 и 210 г/л соответственно). При его длине в 6 см и ширине 4.6 см фильтр пропускал 23% интенсивности линии 276.8 нм и задерживал почти полностью линии 377.6, 351.9 и 352.9 нм.

Поляризованная флуоресценция 352.9 нм (переход $6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$) регистрировалась одновременно по двум каналам наблюдения (вдоль осей x и z). В первом канале измерялась разность интенсивностей ($I_{z+iy} - I_{z-iy}$) двух круговых компонент поляризации. Так как наблюдение велось вдоль направления возбуждения, то свет пропусклся через стеклянные линзы, полностью поглощающие возбуждающую линию 276.8 нм, затем — через вращающийся пленочный поляризатор и неподвижную четвертьволновую пластинку. Световой поток регистрировался ФЭУ-39, сигнал с которого через катодный повторитель и синхронный детектор записывался самописцем ЭПП-09. Непосредственно перед ФЭУ помещался фильтр УФС-1, задерживавший рассеянный световой фон.

Во втором канале наблюдения в отдельности измерялись интенсивности I_x и I_y , знание которых позволило вычислить суммарную интенсивность флуоресценции при 352.9 нм. Использовались кварцевые линзы и фильтр, задерживавший ультрафиолетовый свет. Поляризатор мог находиться в двух положениях, которые соответствовали пропусканию света с электрическим вектором либо вдоль оси x , либо вдоль оси y .

Результаты измерений по двум каналам позволили определить степень круговой поляризации (по Борну) для флуоресценции $6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$

$$\mathcal{P} = (I_{z+iy} - I_{z-iy}) / (I_x + 2I_y). \quad (12)$$

Поскольку, однако, присутствие инертного газа вызывало также безызлучательные переходы $6^2D_{3/2} - 6^2D_{5/2}$, то во втором канале регистрировалась также линия 351.5 нм (переход $6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$). Поэтому в знаменатель

формулы (12), определяющий суммарную интенсивность флуоресценции 352.9 нм, были внесены соответствующие поправки. При этом предполагалось, что флуоресценция из состояния $6^2D_{3/2}$ полностью деполяризована и что отношение интенсивностей линий 352.9 и 351.5 нм описывается эмпирической формулой, предложенной в работе [2]: $I_{352.9}/I_{351.5} = b + 1/(ap)$. Постоянные a и b , характеризующие эффективность безызлучательных переходов $6^2D_{3/2} - 6^2D_{5/2}$, были для различных инертных газов измерены в [2]. С учетом сказанного для степени поляризации линии 352.9 нм была получена исправленная формула

$$\mathcal{P} = 2(I_{z+iy} - I_{z-iy}) / \left\{ \left[3(I_x + I_y) \left(1 + \frac{ap}{1+abp} \right) \right] + I_y - I_x \right\}. \quad (13)$$

В отсутствие инертного газа (при $p=0$) формулы (12) и (13) совпадают.

По данным измерений во втором канале была также вновь определена зависимость линейной поляризации флуоресценции от давления (которая в работе [1] измерялась менее прямым методом, с использованием магнитной деполяризации). По аналогии с формулой (13) исправленная с учетом безызлучательных переходов степень линейной поляризации вычислялась по формуле

$$\mathcal{P}_{\text{лин.}} = 2(I_y - I_x) / \left\{ \left[3(I_x + I_y) \left(1 + \frac{ap}{1+abp} \right) \right] + I_y - I_x \right\}. \quad (14)$$

На основе экспериментальных результатов были вычислены функции $f^x(p)$ (формула (10)) и их дифференцированием были найдены эффективные сечения деполяризации. Из-за разброса точек, а также возможного неравномерного распределения интенсивности в пределах СТС экспериментальные эффективные сечения содержат погрешности до 25%.

Для сопоставления теории с опытом требовалось сперва определить численные значения параметра s для столкновений возбужденного атома таллия с различными атомами инертных газов. Необходимые значения разностей постоянных дисперсионного взаимодействия были оценены по формуле, приведенной в [6]: $\Delta c = 0.4e^2\alpha < n^2 >$; поляризуемости инертных газов α заимствовались из работы [8], а средний квадрат расстояния внешнего $6d$ -электрона таллия от ядра вычислялся с функциями Слейтера [9] при $Z_{\text{эфф.}} = 1$ и $n_{\text{эфф.}} = 4.2$. Найденные значения Δc и s приведены в первых столбцах табл. 2. В остальных столбцах производится сопоставление тео-

Таблица 2
Эффективные сечения деполяризации широкой линии флуоресценции
Tl $6^2D_{3/2}$ при низких давлениях

Инертный газ	$\Delta c \cdot 10^{60}$, эргсм ⁹	$s \cdot 10^{16}$, см ²	$\sigma_{\text{круг.}} \cdot 10^{16}$, см ²		$\sigma_{\text{лин.}} \cdot 10^{16}$, см ²		$\sigma_{\text{лин.}}/\sigma_{\text{круг.}}$	
			теория	опыт	теория	опыт	теория	опыт
He	228	111	93	220	110	270	1.18	1.22
Ne	489	197	165	—	194	—	1.18	—
Ar	1730	392	329	250	370	385	1.18	1.5
Kr	2760	519	435	—	512	—	1.18	—
Xe	4500	669	561	510	660	780	1.18	1.5

ретических и экспериментальных эффективных сечений деполяризации, усредненных по интервалу давлений 0–1 мм рт. ст. Приведены также отношения сечений распада линейной и круговой поляризации (так как теоретическое значение этого отношения не зависит от погрешностей приближенного определения величины Δc , то его значение более надежно, чем теоретические значения эффективных сечений в отдельности).

Сильное расхождение теоретических и экспериментальных сечений в случае столкновений с атомами He объясняется непригодностью прибли-

жения дисперсионных сил (из-за малой поляризуемости атома Не доминируют близкодествующие силы) [6, 11]. В остальных случаях согласие теории с экспериментом можно считать удовлетворительным (но не хорошим). Для более детальной проверки предсказаний теории и использования всей информации, которую в принципе предоставляет изучение деполяризации при наличии СТС (в частности, о релаксации высших электронных мультипольных моментов) желательно дальнейшее усовершенствование экспериментальной методики (учет реального профиля возбуждающей линии, изучение релаксации по деполяризации узких линий).

Литература

- [1] С. Теплова, М. Чайка, В. Черенковский. *Опт. и спектр.*, 25, 346, 1968.
- [2] М. Чайка, В. Черенковский. *Опт. и спектр.*, 32, 4039, 1972.
- [3] В. Н. Ребанае, Т. К. Ребанае. *Опт. и спектр.*, 33, 405, 1972.
- [4] W. Gough, G. W. Series. *Proc. Phys. Soc.*, 85, 469, 1965.
- [5] A. Gallagher, A. Lurio. *Phys. Rev.*, A136, 86, 1964.
- [6] А. И. Окуневич, В. И. Перель. *ЖЭТФ*, 58, 666, 1970.
- [7] P. Zimmermann. *Zs. f. Phys.*, 226, 415, 1969.
- [8] A. Dalgarno, A. E. Kingston. *Proc. Roy. Soc.*, 259, 425, 1960.
- [9] Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл. *Квантовая химия*, 219, М., 1948.
- [10] М. Борн. *Оптика*. ОНТИ, 1937.
- [11] J. P. Faroux, J. Brossel. *Compt. Rend.*, 265, 1412, 1967.

Поступило в Редакцию 30 июня 1971 г.