Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ФИЗИКА

П. П. ФЕОФИЛОВ

К ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ И ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 30 VI 1955)

1. Квантовая теория поляризации резонансного излучения основана, как известно, на рассмотрении относительной вероятности π- и σ-переходов между компонентами расщепления уровней энергии атомов в магнитном поле и на принципе спектроскопической стабильности Бора — Гейзенберга, согласно которому поляризация излучения в отсутствие внешнего магнитного поля такова же, как и при наличии поля, не изменяющего симметрии системы [1]. Значения поляризации, вычисляемые в теории для отдельных частных случаев, находятся в хорошем согласии с наблюдаемыми на опыте.

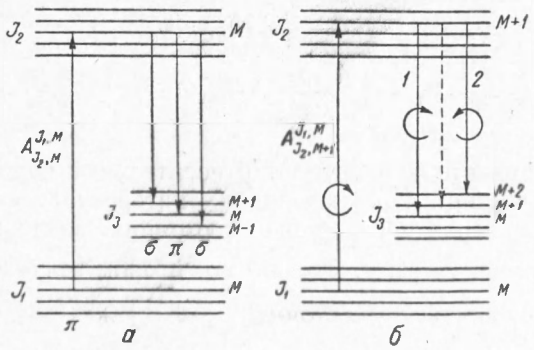


Рис. 1. Схемы переходов: *а* — при линейно поляризованном возбуждении, *б* — при циркулярно поляризованном возбуждении

Ниже мы приводим результаты расчета степени поляризации резонансного излучения и флуоресценции атомов как функции внутренних квантовых чисел J уровней, между которыми происходят переходы, определяющие процесс люминесценции. Подобный расчет, выполненный на основе указанных предпосылок в общем виде, ранее, повидимому, не производился.

В магнитном поле уровень энергии атома, характеризуемый значением внутреннего квантового числа, равным J, расщепляется в результате снятия вырождения на $2J+1$ магнитных подуровней с различными значениями магнитного квантового числа M ($-J \leqslant M \leqslant J$). Относительные интенсивности π-компонент ($\Delta M = 0$) и σ-компонент ($\Delta M = \pm 1$) излучения при переходах с $\Delta J = 0, \pm 1$ (правило отбора для дипольного излучения) определяются формулами, выведенными на основе принципа соответствия Кронигом и Гёнлем [2]:

$$\Delta J = 0 \begin{cases} A^{J,\,M}_{J,\,M} = AM^2, & (\pi) \\ A^{J,\,M}_{J,\,M\pm1} = \frac{A}{2}(J \mp M)(J \pm M + 1). & (\sigma) \end{cases} \tag{1а}$$

$$\Delta J = +1 \begin{cases} A^{J,\,M}_{J+1,\,M} = A[(J+1)^2 - M^2], & (\pi) \\ A^{J,\,M}_{J+1,\,M\pm1} = \frac{A}{2}(J \pm M + 1)(J \pm M + 2). & (\sigma) \end{cases} \tag{1б}$$

$$\Delta J = -1 \begin{cases} A^{J,\,M}_{J-1,\,M} = A(J^2 - M^2), & (\pi) \\ A^{J,\,M}_{J-1,\,M\pm1} = \frac{A}{2}(J \mp M)(J \mp M - 1). & (\sigma) \end{cases} \tag{1в}$$

Здесь $A^{J_1, M_1}_{J_2, M_2}$ — вероятности перехода между уровнями, характеризуемыми, соответственно, значениями квантовых чисел J_1, M_1 и J_2, M_2.

2. Линейно поляризованное возбуждение. Рассмотрим процесс, протекающий по схеме рис. 1*а* и происходящий при возбуждении атома (переход $J_1 \to J_2$) линейно поляризованным светом. Значения чисел J_1, J_2 и J_3 могут быть произвольными, однако, пока мы ограничиваемся рассмотрением дипольных переходов, они должны быть взаимно связаны правилом отбора $\Delta J = 0, \pm 1$. Введем вспомогательное магнитное поле, параллельное электрическому вектору возбуждающего света. При

Таблица 1

Степень поляризации P и степень циркулярности C флуоресценции атомов

	J_1	J_2	J_3	$P(J)$	$C(J)$	$P(\infty)$	$C(\infty)$
I	J	J	J	$\frac{(2J-1)(2J+3)}{8J^2+8J-1}$	$\frac{5}{8J^2+8J-1}$	$\frac{1}{2}$	0
II	J	$J+1$	J	$\frac{(J+2)(2J+5)}{14J^2+23J+10}$	$\frac{5(J+2)(2J+1)}{14J^2+23J+10}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{5}{7}$
III	J	$J-1$	J	$\frac{(J-1)(2J-3)}{14J^2+5J+1}$	$\frac{5(J-1)(2J+1)}{14J^2+5J+1}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{5}{7}$
IV	J	J	$J+1$	$-\frac{2J-1}{6J+7}$	$-\frac{5}{6J+7}$	$-\frac{1}{3}$	0
V	J	$J+1$	$J+1$	$-\frac{2J+5}{6J+5}$	$\frac{5}{6J+5}$	$-\frac{1}{3}$	0
VI	J	J	$J-1$	$-\frac{2J+3}{6J-1}$	$\frac{5}{6J-1}$	$-\frac{1}{3}$	0
VII	J	$J-1$	$J-1$	$-\frac{2J-3}{6J+1}$	$-\frac{5}{6J+1}$	$-\frac{1}{3}$	0
VIII	J	$J+1$	$J+2$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{5}{7}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{5}{7}$
IX	J	$J-1$	$J-2$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{5}{7}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{5}{7}$

этом каждый из уровней окажется расщепленным на $2J+1$ магнитных подуровней. Поскольку возбуждающий свет линейно поляризован, в поглощении будут фигурировать только π-переходы ($\Delta M = 0$). Относительные вероятности переходов $A^{J_1, M}_{J_2, M}$ будут характеризовать относительную заполненность подуровней возбужденного состояния 2 со значениями магнитного квантового числа, равными M. С каждого из этих подуровней, в общем случае, возможны три перехода в состояние 3, сопровождаемые излучением: один π-переход с относительной интенсивностью $I^{J_2, M}_{J_3, M} = A^{J_2, M}_{J_3, M}$ и два σ-перехода с интенсивностями $I^{J_2, M}_{J_3, M+1} = {}^1/_2 A^{J_2, M}_{J_3, M+1}$ и $I^{J_2, M}_{J_3, M-1} = {}^1/_2 A^{J_2, M}_{J_3, M-1}$ (при наблюдении перпендикулярно полю). Полная интенсивность π-переходов определится, очевидно, суммированием $I^{J_2, M}_{J_3, M}$ по всем магнитным подуровням:

$$I_\pi = \sum_{-J_1}^{J_1} A^{J_1, M}_{J_2, M} A^{J_2, M}_{J_3, M}, \tag{2}$$

а полная интенсивность σ-переходов — суммированием $I^{J_2, M}_{J_3, M+1}$ и $I^{J_2, M}_{J_3, M-1}$:

$$I_\sigma = {}^1/_2 \sum_{-J_1}^{J_1} A^{J_1, M}_{J_2, M} \left(A^{J_2, M}_{J_3, M+1} + A^{J_2, M}_{J_3, M-1}\right). \tag{3}$$

Тогда степень поляризации в заданном направлении наблюдения определится выражением

$$P=\frac{I_\pi-I_\sigma}{I_\pi+I_\sigma}=\frac{\sum\limits_{-J_1}^{J_1}A^{J_1,\,M}_{J_2,\,M}\left[2A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M}-A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M+1}-A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M-1}\right]}{\sum\limits_{-J_1}^{J_1}A^{J_1,\,M}_{J_2,\,M}\left[2A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M}+A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M+1}+A^{J_2,\,M}_{J_3,\,M-1}\right]}. \qquad (4)$$

Воспользовавшись выражениями для относительных вероятностей π- и σ-переходов (1), мы произвели по формуле (4) вычисления $P(J)$ для 9 комбинаций значений J_1, J_2 и J_3, допускаемых правилами отбора для дипольных переходов.

Результаты вычисления приведены в табл. 1 и изображены графически на рис. 2. Первые три случая ($J_1=J_3$) соответствуют резонансному излучению, остальные — ступенчатой флуоресценции.

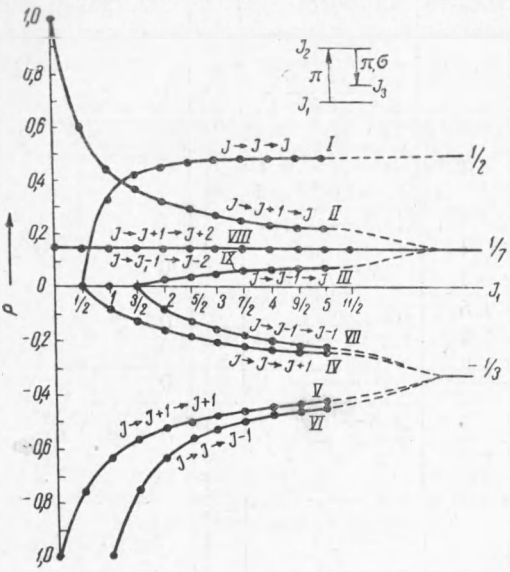


Рис. 2

Полученные формулы, в соответствии с принципом спектроскопической стабильности, справедливы и в отсутствие внешнего поля, поскольку вспомогательное магнитное поле, необходимое для проведения расчета, было направлено вдоль электрического вектора возбуждающего света, являющегося в этом случае осью симметрии системы.

3. Циркулярно поляризованное возбуждение. Если резонансное излучение или флуоресценция возбуждаются светом, поляризованным по кругу, внешнее магнитное поле приложено параллельно возбуждающему лучу и наблюдение производится вдоль луча, то в общем случае будут наблюдаться две циркулярно поляризованные компоненты с взаимно-противоположным направлением вращения. Для количественной оценки относительной интенсивности компонент излучения (I_1 и I_2) можно ввести, по аналогии с понятием о степени поляризации, понятие о степени циркулярности излучения

$$C=\frac{I_1-I_2}{I_1+I_2}. \qquad (5)$$

Расчет степени циркулярности излучения как функции квантовых чисел J уровней, между которыми происходят переходы (см. рис. 1*б*), может быть выполнен аналогично расчету степени поляризации по формуле:

$$C=\frac{\sum\limits_{-J_1}^{J_1}A^{J_1,\,M}_{J_2,\,M+1}\left(A^{J_2,\,M+1}_{J_3,\,M}-A^{J_2,\,M+1}_{J_3,\,M+2}\right)}{\sum\limits_{-J_1}^{J_1}A^{J_1,\,M}_{J_2,\,M+1}\left(A^{J_2,\,M+1}_{J_3,\,M}+A^{J_2,\,M+1}_{J_3,\,M+2}\right)}. \qquad (6)$$

Результаты вычисления $C(J)$ для 9 возможных комбинаций J_1, J_2 и J_3 приведены в табл. 1 и изображены графически на рис. 3. Поскольку вспомогательное поле, направленное вдоль возбуждающего луча, не нарушает при циркулярно поляризованном возбуждении симметрии системы,

полученные формулы справедливы, согласно принципу Бора — Гейзенберга, и в отсутствие внешнего поля.

4. Сравнение формул, полученных для случаев IV и VII, V и VI и VIII и IX, показывает, что степень поляризации и степень циркулярности излучения при рассмотренной схеме переходов не зависят от направления, в котором совершаются переходы:

$$P(J_1 \to J_2 \to J_3) = P(J_3 \to J_2 \to J_1),$$
$$C(J_1 \to J_2 \to J_3) = C(J_3 \to J_2 \to J_1). \qquad (7)$$

Формулы табл. 1 непосредственно применимы к четным изотопам. В случае нечетных изотопов под J в этих формулах следует понимать квантовое число сверхтонкой структуры, т. е. сумму внутреннего квантового числа и квантового числа, определяющего спин ядра.

Полученные формулы применимы также для вычисления степени поляризации резонансной люминесценции двухатомных молекул, поскольку относительные интенсивности компонент зеемановского расщепления в этом случае также определяются формулами (1) ([3]). При этом под J следует понимать полный момент количества движения молекулы, складывающийся из момента количества движения ядер и проекции полного момента количества движения электронов на ось молекулы. Поляризация излучения оказывается здесь различной в различных ветвях электронно-вращательного спектра (P-, R- и Q-ветвях) и резко зависит от длины волны возбуждающего света в пределах одного электронного перехода. Вспомогательная табл. 2 указывает, каким случаям, приведенным в табл. 1, соответствуют различные комбинации, возможные при резонансной флуоресценции двухатомных молекул.

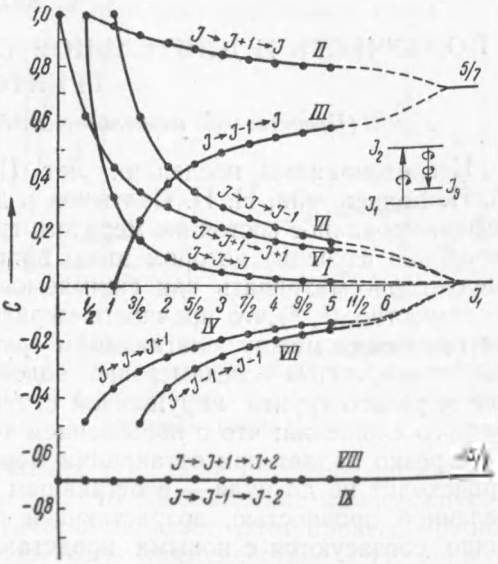


Рис. 3

Таблица 2

	Поглощение в ветви	Излучение в ветви	$P(\infty)$
I	Q	Q	$1/2$
II	R	R	$1/7$
III	P	P	$1/7$
IV	Q	P	$-1/3$
V	R	Q	$-1/3$
VI	Q	R	$-1/3$
VII	P	Q	$-1/3$
VIII	R	P	$1/7$
IX	P	R	$1/7$

Рассмотрение предельных значений $P(J)$ показывает, что при достаточно больших J процесс люминесценции двухатомных молекул допускает классическое моделирование при помощи линейных осциллаторов, ориентированных параллельно или перпендикулярно оси молекулы.

Поступило
30 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] См., напр., А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, М.—Л., 1937; П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951, [2] R. de L. Kronig, Zs. f. Phys., **31**, 885 (1925); H. Hönl, Zs. f. Phys., **31**, 340 (1925); H. Hönl, F. London, ibid., **33**, 803 (1925); Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949. [3] F. H. Crawford, Rev. Mod. Phys., **6**, 90 (1934); S. Mrozowski, Acta Phys. polonica, **5**, **85** (1936); E. Laffitte, J. de phys. radium, **16**, 66 (1955).