

Л-934

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



1700 / 2-77

10/5-77

P4 - 10435

В.Л.Любошиц

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ,  
НАХОДЯЩИХСЯ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ

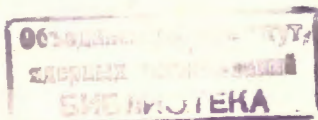
**1977**

P4 - 10435

В.Л.Любошиц

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ,  
НАХОДЯЩИХСЯ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Направлено в "Physics Letters"*



Диссипация энергии возбужденных атомов, находящихся  
вблизи поверхности поглощающей среды

Рассмотрен безизлучательный процесс передачи энергии возбуждения атома поглощающей среде. Вычислена вероятность безизлучательного EL-перехода для возбужденного атома, находящегося вблизи поверхности макроскопической среды с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\omega_0)$ . В пределе малых расстояний рассматриваемый процесс дает основной вклад в ширину уровня и определяет время жизни возбужденного состояния.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Dissipation of the Energy of Excited Atoms  
Located near an Absorptive Medium Surface

The nonradiative process of transfer of the excited atom energy to an absorptive medium is considered. The probability of the nonradiative EL-transition is calculated for an excited atom placed near a macroscopic medium surface with the complex dielectric function  $\epsilon(\omega_0)$ . In the limit of very small distances the discussed process yields a main contribution to the level width and determines the lifetime of the excited state.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energies, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1977

В связи с развитием методики мономолекулярных слоев стало возможным экспериментальное исследование флуоресценции атомов и молекул, находящихся на очень близком /порядка  $10 \text{ \AA}$ / расстоянии от границы раздела двух сред с разными показателями преломления <sup>1,2/</sup>. В теоретических работах <sup>3-8/</sup> изучался эффект изменения времени жизни возбужденного атома под влиянием металлического зеркала. При этом использовалась классическая теория распространения радиоволн, излучаемых дипольной антенной. Результаты, полученные в <sup>3-8/</sup>, справедливы только в случае E1-переходов. В настоящей заметке мы рассмотрим безизлучательный электромагнитный процесс, в ходе которого квантовая система, расположенная на определенном расстоянии от поверхности поглощающей среды, переходит из возбужденного состояния в основное, а освобождающаяся энергия диссипируется в среде. При очень малых расстояниях вероятность этого процесса превышает вероятность излучения реального фотона. Наш подход относится к любым мультипольным переходам электрического типа.

Пусть осциллирующий  $2^L$ -польный электрический момент находится в вакууме на расстоянии  $D$  от плоской поверхности макроскопической среды с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\omega_0)$ . Зададим сферические компоненты  $2^L$ -польного момента в системе координат с осью  $z$ , параллельной вектору нормали  $\vec{n}$  к поверхности среды:

$$Q_{Lm}(t) = Q_{Lm} e^{i\omega_0 t} + Q_{Lm}^* e^{-i\omega_0 t} \quad /1/$$

В дальнейшем будем считать, что  $D \ll \frac{c}{\omega_0 |\epsilon(\omega_0)|^{1/2}}$ . На расстояниях  $R \ll \frac{c}{\omega_0 |\epsilon(\omega_0)|^{1/2}}$  ( $R \geq D$ ) напряженность

электрического поля в среде можно определять по формулам электростатики. В соответствии с известным решением задачи о поле точечного заряда, расположенного на некотором расстоянии от плоской границы двух диэлектриков /9/, §7/, в рассматриваемом случае электрическое поле в поглощающей среде равно по величине полю, которое создает в вакууме фиктивный  $2^L$ -польный момент с компонентами

$$\tilde{Q}_{Lm}(t) = 2 \operatorname{Re} \left[ \frac{Q_{Lm}}{1 + \epsilon(\omega_0)} e^{i\omega_0 t} \right], \quad /2/$$

находящийся в той же точке, что и реальный мультиполь.

Представим напряженность электрического поля в виде

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = 2 \operatorname{Re} (\vec{E}(\vec{r}) e^{i\omega_0 t}). \quad /3/$$

Тогда в электростатическом приближении

$$\vec{E}(\vec{r}) = - \frac{2}{1 + \epsilon(\omega_0)} \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \nabla \left\{ \frac{\sum_{m=-L}^L Y_{Lm}(\theta, \phi)}{r^{L+1}} \right\}, \quad /4/$$

где  $r, \theta, \phi$  - сферические координаты точки среды по отношению к  $2^L$ -польному излучателю,  $Y_{Lm}(\theta, \phi)$  - шаровые функции.

Известно, что среднее количество энергии  $J$ , поглощаемое за 1 с в осциллирующем поле /3/, определяется по формуле

$$J = \frac{\omega_0}{2\pi} \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0) \int_{V_S} |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}, \quad /5/$$

где интегрирование проводится по объему среды, ограниченному плоскостью  $S$  /9/, §61/. Мы интересуемся только электростатическим членом, входящим в  $J$ , который содержит наибольшую степень  $1/D$ , и пренебрегаем эффектами порядка  $\frac{\omega_0 D}{c}$ . В этом приближении

можно воспользоваться формулой /4/ для  $\vec{E}(\vec{r})$ . Подставляя /4/ в /5/, после ряда преобразований получаем \*

$$J = \frac{4 \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{|\epsilon(\omega_0) + 1|^2} \left( \sum_{m=-L}^L \frac{(2L)!}{(L+m)!(L-m)!} |Q_{Lm}|^2 \right) \frac{\omega_0}{(2D)^{2L+1}}. \quad /6/$$

Перейдем теперь к квантовой системе /атому, молекуле/. По принципу соответствия с классической теорией вероятность перехода из возбужденного состояния  $|b\rangle$  в основное  $|a\rangle$  за 1 секунду с передачей энергии возбуждения  $\hbar\omega_0$  поглощающей среде составляет

$$W_{b \rightarrow a} = \frac{J_{b \rightarrow a}}{\hbar \omega_0} = \frac{1}{2\pi\hbar} \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0) \int_{V_S} |\langle a | \vec{E}(\vec{r}) | b \rangle|^2 d^3\vec{r}, \quad /7/$$

где  $\langle a | \vec{E}(\vec{r}) | b \rangle$  - электрическое поле, отвечающее электромагнитному току перехода между рассматриваемыми состояниями.

Обозначим спины основного и возбужденного состояний атома  $s_1$  и  $s_2$ , а проекции спинов на вектор нормали к поверхности среды -  $m_1$  и  $m_2$ . С учетом /6/ и /7/ при малых значениях  $D$  вероятность безизлучательного EL-перехода описывается выражением

$$W_{b_{s_2 m_2} \rightarrow a_{s_1 m_1}} = \frac{4 \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{\hbar |\epsilon(\omega_0) + 1|^2} \left( \frac{1}{2D} \right)^{2L+1} \times \sum_{m=-L}^L \frac{(2L)!}{(L+m)!(L-m)!} |\langle a_{s_1 m_1} | \hat{Q}_{Lm} | b_{s_2 m_2} \rangle|^2. \quad /8/$$

Здесь

$$\langle a_{s_1 m_1} | \hat{Q}_{Lm} | b_{s_2 m_2} \rangle = Q_L C_{s_1 m_1 L m}^{s_2 m_2}$$

- матричные элементы компонент  $2^L$ -польного электрического момента, пропорциональные коэффициентам

\* Можно показать, что интеграл  $\frac{1}{2\pi} \int_{V_S} |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}$  равен энергии электростатического взаимодействия исходной системы  $Q$  с системой  $\tilde{Q}$ , которая получается из  $Q$  посредством зеркального отражения в плоскости раздела  $S$ .

Клебша-Гордона. Введем вероятность  $2^L$ -польного электрического излучения в единицу времени для изолированного атома /10/, §25/:

$$\gamma_L = \frac{2(L+1)}{\hbar L} \left(\frac{\omega_0}{c}\right)^{2L+1} \frac{|Q_L|^2}{(2L+1)!!(2L-1)!!} \quad /9/$$

Тогда формула /8/ переписывается в виде

$$W_{b_{s_2} \rightarrow a_{s_1}}^{(L, m_2)} = \frac{4 \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{|\epsilon(\omega_0)+1|^2} \gamma_L \left(\frac{c}{4\omega_0 D}\right)^{2L+1} \sum_{m_1=-s_1}^{s_1} K(L, m_2 - m_1) \times \\ \times \left(C_{s_1 m_1 L m_2 - m_1}^{s_2 m_2}\right)^2 \quad /10/$$

$$K(L, m) = K(L, -m) = \frac{(2L+1)! [(2L)!]^2}{(L+m)! (L-m)! (L+1)! (L-1)!} \quad /11/$$

Согласно /10/, вероятность передачи возбуждения поглощающей среде существенно зависит от проекции спина возбужденного состояния на вектор нормали к границе раздела среды и вакуума и растет с уменьшением расстояния  $D$  как  $\left(\frac{1}{D}\right)^{2L+1}$ .

Предположим для определенности, что спин возбужденного состояния равен  $L$ , спин основного равен нулю, а относительная четность  $\eta_{ab} = (-1)^L$ . В этом случае распад возбужденного состояния связан с чистым  $EL$ -переходом, и, в соответствии с /11/,

$$W_{b_L \rightarrow a_0}^{(L, m)} = \frac{4 \operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{|\epsilon(\omega_0)+1|^2} \gamma_L \left(\frac{c}{4\omega_0 D}\right)^{2L+1} K(L, m) \quad /12/$$

При  $L=1$  имеем

$$W_{b_1 \rightarrow a_0}^{(1, 1)} = \frac{1}{2} W_{b_1 \rightarrow a_0}^{(1, 0)} = \frac{3}{8} \frac{\operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{|\epsilon(\omega_0)+1|^2} \gamma_1 \left(\frac{c}{\omega_0 D}\right)^3 \quad /13/$$

Равенства /13/ согласуются с результатами работы /8/ для ширины спектральных линий классического осциллятора. При этом значению  $m=1$  отвечает ориентация осциллятора в направлениях, параллельных поверхности макроскопической среды, а значению  $m=0$  - ориентация в направлении, перпендикулярном этой поверхности.

Ясно, что если даже  $|\epsilon(\omega_0)| \gg 1$ , а  $\operatorname{Im} \epsilon(\omega_0) \ll 1$ , при достаточно малых  $D$  время жизни возбужденного атома, находящегося вблизи поверхности диэлектрика или металла, целиком определяется процессом диссипации энергии возбуждения в среде и стремится к нулю пропорционально  $D^{2L+1}$ . Согласно /12/, возбужденный атомный уровень расщепляется на компоненты с существенно

различающимися временами жизни  $\tau_m = \left(W_{b_L \rightarrow a_0}^{(L, m)}\right)^{-1}$ , зависящими от проекции спина  $m$  на нормаль  $\vec{n}$ . В частности,  $\tau_L / \tau_0 = \frac{(2L)!}{(L!)^2}$ . При  $L=1$  имеем  $\tau_1 / \tau_0 = 2$ , при  $L=2$

отношение  $\tau_2 / \tau_0 = 6$ .

Если спин возбужденного состояния равен нулю, а основного  $L$ , соотношения /10/-/11/ приводят к формуле

$$W_{b_0 \rightarrow a_L}^{(L, 0)} = \frac{2[(2L)!]^2}{(L+1)!(L-1)!} \frac{\operatorname{Im} \epsilon(\omega_0)}{|\epsilon(\omega_0)+1|^2} \gamma_1 \left(\frac{c}{2\omega_0 D}\right)^{2L+1} \quad /14/$$

Автор благодарен В.Г.Барышевскому и М.И.Подгорецкому за интерес к работе и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Drexhage K.H. *Sci. Amer.*, 1970, 222, p. 108.
2. Tews K., Inacker O., Kühn H. *Nature*, 1970, 228, p. 276.
3. Morawitz H. *Phys. Rev.*, 1969, 187, p. 1792.
4. Kühn H. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, p. 101.
5. Chance R.P., Prock A., Silbey R. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, p. 2184; *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, p. 2744.
6. Morawitz H. and Philpot M.R. *Phys. Rev.*, 1974, B10, p. 4863.

7. *Chance R.P., Prock A., Silbey R. Phys. Rev., 1975, 12A, p. 1475.*
8. *Chance R.P., Prock A., Silbey R. J.Chem. Phys., 1975, 62, p. 2245.*
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Физматгиз, 1959.*
10. *Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика, Наука, М., 1969.*

*Рукопись поступила в издательский отдел  
11 февраля 1977 года.*