Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 2, с. 60 – 66

Переход-спутник резонансного дублета атома Na в смеси с CF_4

В. А. Алексеев[+1)], *А. А. Пастор*[*], *П. Ю. Сердобинцев*[*], *Т. А. Вартанян*[+]

[+]*Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия*

[*]*Санкт-Петербургский государственный университет, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 21 июня 2021 г.
После переработки 25 июня 2021 г.
Принята к публикации 25 июня 2021 г.

В спектре возбуждения резонансной люминесценции атомов Na в смеси с CF_4 обнаружен переход-спутник резонансного дублета, отвечающий процессу одновременного возбуждения атома на частоте резонансного перехода $\mathrm{Na}(^2\mathrm{S}_{1/2} \to {}^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})$ и сталкивающейся с ним молекулы на частоте основного тона ИК-активной v_3-моды с энергией кванта 1283 см$^{-1}$, $\mathrm{Na}(^2\mathrm{S}_{1/2}) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 0) + hv \to \mathrm{Na}(^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2}) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$. Показано, что возникновение оптической связи между верхним и нижним состояниями этого асимптотически ($R_{\mathrm{Na\text{-}CF_4}} \to \infty$) запрещенного перехода может быть объяснено в рамках модели, учитывающей поляризацию атома в поле молекулы и взаимодействие дипольного момента перехода $\mathrm{CF}_4(v_3 = 1 \to v_3 = 0)$ с дипольными моментами электронных переходов в атоме. Результаты расчетов в рамках данной модели находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Отмечено, что CF_4 может представлять интерес в качестве компонента рабочих сред лазеров на переходах атомов щелочных металлов с диодной накачкой (DPAL).

DOI: 10.31857/S1234567821140020

1. Введение. Процессы парного оптического возбуждения двух сталкивающихся атомов одним фотоном,

$$\mathrm{A}(G) + \mathrm{B}(G) + hv \to \mathrm{A}(E) + \mathrm{B}(E),$$

где G, E обозначают, соответственно, основное и возбужденное состояния, были предметом ряда исследований ([1] и ссылки в этой работе). Данный процесс является одним из проявлений более общего процесса, когда две частицы одновременно изменяют свои состояния в результате поглощения или излучения фотона. В частности, хорошо изучены [1] процессы типа

$$\mathrm{A}(R) + \mathrm{B}(G) + hv \to \mathrm{A}(E) + \mathrm{B}(E),$$

где R – резонансное состояние, возбуждаемое независимым источником (радиационные столкновения, лазерно-индуцированный перенос энергии), впервые рассмотренные в работе [2].

Исследования спектров смесей атомарных газов с CF_4 выявили замечательную способность этой молекулы индуцировать переходы-спутники на комбинированных частотах, отвечающих энергиям состояний атома, увеличенных на энергию кванта ИК активной v_3-моды CF_4 (1283 см$^{-1}$, что приблизительно соответствует максимуму Q-ветви),

$$\mathrm{A}(G) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 0) + hv \to \mathrm{A}(E) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 1).$$

1)e-mail: vadim-alekseev@mail.ru

Особенно благоприятной является ситуация, когда энергия этого перехода близка к энергии одного из резонансных переходов в атоме, $\mathrm{A}(G) + hv \to \mathrm{A}(R)$, и при этом состояние $\mathrm{A}(E)$ связано с $\mathrm{A}(R)$ разрешенным оптическим переходом. При выполнении этих условий верхнее состояние перехода спутника $\mathrm{A}(E)$ $\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$ располагается вблизи резонансного состояния $\mathrm{A}(R)$ $\mathrm{CF}_4(v_3 = 0)$ и связано с ним диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ), обусловленным дипольными моментами (ДМ) переходов $\mathrm{A}(R \leftrightarrow E)$ и $\mathrm{CF}_4(v_3 = 1 \leftrightarrow v_3 = 0)$. Приобретаемая в результате ДДВ, примесь резонансного состояния обеспечивает оптическую связь с основным состоянием $\mathrm{A}(G)$ $\mathrm{CF}_4(v_3 = 0)$. Отметим, если переход $\mathrm{A}(R \leftrightarrow E)$ разрешен, то переход $\mathrm{A}(G \leftrightarrow E)$ запрещен по правилам отбора. В дальнейшем состояния атома, переходы в которые из основного состояния запрещены, будут обозначаться DF (*dipole-forbidden*).

Иллюстрацией сказанного выше является переход

$$\mathrm{Na}(3s^2\mathrm{S}_{1/2}) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 0) + hv \to$$

$$\to \mathrm{Na}(3d^2\mathrm{D}_{3/2,5/2}) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 1).$$

Состояния $\mathrm{Na}(3d^2\mathrm{D}_{3/2,\,5/2})$ оптически связаны с резонансными состояниями $\mathrm{Na}(4p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})$, расположенными ~ 1100 см$^{-1}$ выше $\mathrm{Na}(3\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2,\,5/2})$. Таким образом, состояния $\mathrm{Na}(3d^2\mathrm{D}_{3/2,\,5/2})\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$ и $\mathrm{Na}(4p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})\mathrm{CF}_4(v_3 = 0)$ располагаются сравнительно близко, $\sim 180\,\text{см}^{-1}$, и связаны между собой взаимодействием ДМ переходов $\mathrm{Na}(3d^2\mathrm{D}_{3/2,\,5/2} \leftrightarrow \leftrightarrow 4p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})$ и $\mathrm{CF}_4(v_3 = 1 \leftrightarrow v_3 = 0)$. Данный переход-спутник наблюдался в спектре смеси Na с CF_4 в газовой ячейке [3], а также в эксперименте со скрещенными пучками [4]. При этом основная доля атомов $\mathrm{Na}(3d^2\mathrm{D}_{3/2,\,5/2})$ регистрировалась вблизи нулевого угла рассеяния, что свидетельствует о возбуждении атома при больших значениях прицельного параметра столкновения, таких, что отклонение от начальной траектории мало.

Многочисленные примеры спутников наблюдались в спектрах смесей Xe с CF_4 в области вакуумного ультрафиолета [5]. Спутники резонансных переходов (SRT) существенно отличаются по форме и интенсивности от спутников запрещенных переходов (SDFT), а также от спутников переходов в высоколежащие резонансные состояния (SHRT). Типичный SDFT (SHRT) представляет собой узкую полосу (FWHM $\sim$10–20 см^{-1}), расположенную вблизи асимптотической энергии, равной сумме энергий атома и v_3-кванта, тогда как SRT – широкая полоса (FWHM $\sim 400\,\text{см}^{-1}$), крылья которой похожи по форме на крылья уширенного давлением “родительского” резонансного перехода. Отметим, что SRT первого резонансного перехода Xe впервые наблюдался в [6].

Различие по форме SRT от SDFT и SHRT объясняется различием в расстояниях между атомом и молекулой, $R_{\text{A-CF}_4}$, при которых происходят переходы: SDFT и SHRT отвечают переходам при сравнительно больших $R_{\text{A-CF}_4}$, при которых потенциалы основного и возбужденного состояний мало отличаются от соответствующих асимптотических значений при стремлении $R_{\text{A-CF}_4}$ к бесконечности и могут считаться приблизительно параллельными. Как следствие этого, переходы при разных $R_{\text{A-CF}_4}$ имеют близкие энергии, их интенсивности складываются, что дает узкую полосу с максимумом вблизи длины волны, соответствующей асимптотическому значению энергии перехода при бесконечном расстоянии между частицами. В свою очередь, SRT отвечают переходам при меньших $R_{\text{A-CF}_4}$, при которых характер взаимодействия в основном и возбужденном состояниях существенно различен. Как следствие этого, потенциалы располагаются не параллельно, переходы при разных $R_{\text{A-CF}_4}$ имеют различные энергии, что дает спектрально широкую полосу. Отметим, что интенсивность SRT существенно ниже по сравнению с SDFT – в максимуме полосы различие может достигать 4-х порядков (различие интегральных интенсивностей на порядок меньше).

Спутники всех трех типов (SRT, SDFT и SHRT) наблюдались в спектрах смесей Xe с C_2F_6 [5]. Энергия кванта ИК активной v_{10}-моды C_2F_6, которая индуцирует эти переходы, весьма незначительно отличается от v_3 моды CF_4: $v_3 - v_{10} = 1283 - 1250 = = 33\,\text{см}^{-1}$. Отметим также, что спутники, аналогичные по форме SRT Xe, наблюдались в спектрах смесей Kr с CF_4 и C_2F_6 [5].

Как показали недавние исследования [7], CF_4 индуцирует спутники нижнего резонансного дублета атомов тяжелых щелочных металлов (ЩМ),

$$\mathrm{A}(\mathrm{n}s^2\mathrm{S}_{1/2} + \mathrm{CF}_4(v_3 = 0) + hv \to \to \mathrm{A}(\mathrm{n}p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2}) + \mathrm{CF}_4(v_3 = 1), \tag{1}$$

где A = K, Rb, Cs. Однако эти спутники существенно отличаются от SRT Xe и Kr: их интенсивность приблизительно на два порядка выше, а форма – спектрально узкая полоса с FWHM $\sim 30\,\text{см}^{-1}$ – близка к SDFT и SHRT в спектрах смеси Xe с CF_4.

В данной работе представлены результаты исследования спектров возбуждения резонансной люминесценции атома Na в смеси с CF_4. Аналогично случаю тяжелых ЩМ, в спектре обнаружен спутник, отвечающий процессу (1) (A = Na). Однако в отличие от тяжелых ЩМ, спутник дублета Na представляет собой сравнительно широкую полосу, FWHM $\sim \sim 400\,\text{см}^{-1}$, похожую на SRT Xe и Kr. Весьма вероятно, что этот спутник значительно слабее аналогичных переходов в спектрах тяжелых ЩМ (абсолютная величина сечения поглощения неизвестна, так как этот переход удалось наблюдать только в спектре возбуждения люминесценции). Согласно приведенным выше аргументам, большая спектральная ширина свидетельствует о том, что переходы происходят не на больших расстояниях $R_{\text{A}-\text{CF}_4}$, при которых потенциалы верхнего $\mathrm{Na}(3p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$ и нижнего $\mathrm{Na}(3s^2\mathrm{S}_{1/2})\mathrm{CF}_4(v_3 = 0)$ состояний располагаются параллельно друг другу, а при более тесном сближении между частицами.

В отличие от состояний $\mathrm{A}(DF)\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$, состояния $\mathrm{A}(R)\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$ не могут быть связаны ДДВ с резонансными состояниями $\mathrm{A}(R)\mathrm{CF}_4(v_3 = = 0)$. Это справедливо в любом порядке теории возмущений. Действительно, ДДВ может связывать $\mathrm{A}(R)\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$ с $\mathrm{A}(DF)\mathrm{CF}_4(v_3 = 0)$, которые в свою очередь могут быть связаны только с другими состояниями типа $\mathrm{A}(R)\mathrm{CF}_4(v_3 = 1)$. Как показано в данной работе, если учесть поляризацию атома в поле молекулы, ДДВ может привести к появлению примесей резонансных состояний во втором порядке теории возмущений. Результаты расчетов в рамках этой модели удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Эксперимент. Оптическая кювета изготавливалась из кварцевой трубки диаметром 30 мм и имела длину $\sim$100 мм. К торцам трубки припаивалась окна. К краю одного из окон припаивалась трубка диаметром $\sim$6 мм с переходом кварц–молибденовое стекло для подсоединения к вакуумной системе. В трубку помещались кусочки металлического натрия, после чего кювета подсоединялась к вакуумной системе. После откачки и обезгаживания металл перегонялся в кювету. Для предотвращения конденсации металла на окнах кюветы их температура поддерживалась выше температуры боковых стенок. Далее кювета наполнялась CF_4 или Ar до давления 0.8 атм при комнатной температуре и запаивалась. Отметим, что спектры смесей Na с Ar неоднократно исследовались ранее ([8] и ссылки). В данной работе спектр этой смеси измерялся для сравнения.

Печка для нагревания кюветы была изготовлена из медной трубки. Торцы трубки были закрыты фланцами с кварцевыми окнами. В средней части трубки имелось отверстие для регистрации люминесценции. Остальная поверхность обматывалась стеклотканью, поверх которой наматывалась нихромовая проволока.

Для возбуждения люминесценции использовался лазер на красителях (Quantel TDL-90) с накачкой излучением третьей гармоники Nd:YAG лазера (Quantel, YG 980E-10). В отличие от предыдущих экспериментов с тяжелыми ЩМ [5], чувствительности портативного спектрометра оказалось недостаточной для регистрации люминесценции Na. В данной работе люминесценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-28, установленным за выходной щелью монохроматора Jobin-Yvon. Для дополнительной защиты от рассеянного излучения лазера, перед входным окном фотоумножителя устанавливался интерференционный фильтр с максимумом полосы пропускания на длине волны 592 нм и шириной 10 нм.

Результаты и обсуждения. На рисунке 1 представлены спектры возбуждения люминесценции смесей Na с CF_4 и (для сравнения) с Ar. Измерения проводились при температуре газовой смеси $T = 272 \pm 3\,°C$. Концентрация атомов в насыщенном паре Na при этой температуре составляет $[\mathrm{Na}] = 9.1 \times 10^{13}$ см$^{-3}$ (расчет согласно [9]).

Как можно видеть из рис. 1, в спектре смеси с CF_4 присутствуют полоса SD_1D_2, максимум которой

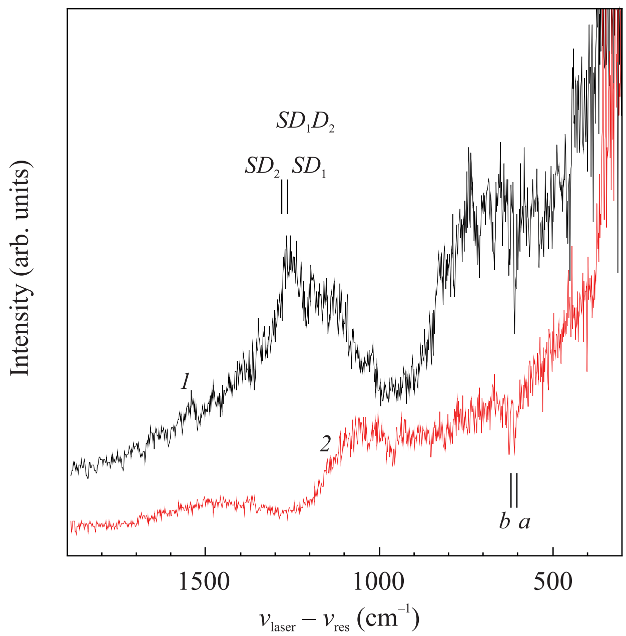

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры возбуждения люминесценции атомов Na $^2P_{1/2,\,3/2}$ на голубом крыле дублета Na ($3s^2S_{1/2} \to 4p^2P_{1/2,\,3/2}$) при лазерном возбуждении смесей Na с (*1*) CF_4 и (*2*) Ar ($n_{CF_4} = n_{Ar} = 1.9 \times 10^{19}$ см$^{-3}$) при температуре $T = 272\,°C$. Энергия отсчитывается от перехода Na ($3s^2S_{1/2} \to 3p^2P_{1/2}$) (линия D_1). Положение SD_1 и SD_2 соответствуют энергиям состояний Na $3p^2P_{1/2,\,3/2}$, увеличенных на энергию v_3 кванта CF_4 (1283 см$^{-1}$). Провал в спектрах, совпадающий с a и b, вероятно, обусловлен лазерным возбуждением атомов Na $^2P_{1/2,\,3/2}$ в вышележащие состояния Na $4d^2D_{3/2,\,5/2}$: положения a и b соответствуют энергиям переходов Na ($3p^2P_{1/2} \to 4d^2D_{3/2}$) и Na ($3p^2P_{3/2} \to 4d^2D_{3/2,\,5/2}$), соответственно (различие энергий состояний $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$ составляет всего 0.025 см$^{-1}$)

располагается вблизи энергий резонансных состояний $\mathrm{Na}(^2P_{1/2,\,3/2})$, увеличенных на энергию v_3-кванта CF_4. Как отмечалось во Введении, аналогичные переходы-спутники вблизи асимптот $A(^2P_{1/2,\,3/2}) + CF_4(v_3 = 1)$ были обнаружены в спектрах смесей тяжелых ЩМ с CF_4 [5]. С учетом этого, полосу SD_1D_2 можно уверенно отнести к процессу парного возбуждения (1) (A = Na).

Отметим, что в спектре поглощения при тех же условиях эксперимента полоса SD_1D_2 не наблюдается вследствие недостаточной чувствительности. Попытка увеличить концентрацию атомов Na посредством увеличения температуры оказалась неудачной вследствие химической нестабильности смеси при дальнейшем нагревании кюветы.

Представляет интерес сравнить форму спутников разных резонансных переходов. Как можно видеть из рис. 2, полоса SD_1D_2 (рис. 2а) существенно ши-

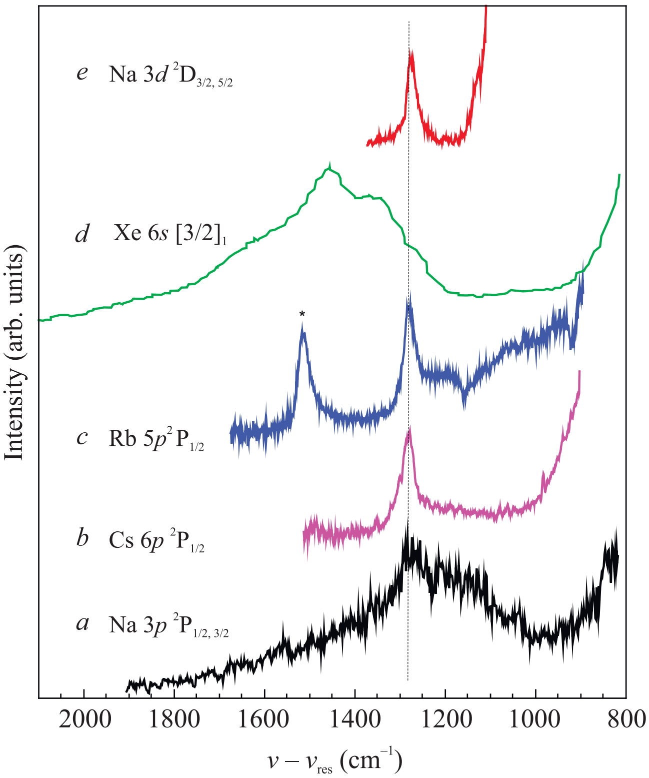

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спутники резонансных переходов: a – Na ($3s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P_{1/2,\,3/2}$) (эта работа); b – Cs ($6s^2S_{1/2} \rightarrow 6p^2P_{1/2}$) и c – Rb ($5s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{1/2,3/2}$); d – Xe ($5p^6\,{}^1S_0 \rightarrow 5p^5s^3P_1$) [5]. Энергия отсчитывается от соответствующего резонансного состояния ($^2P_{1/2}$ в случае Na и Rb). e – Спутник диполь-запрещенного перехода Na ($3s^2S_{1/2} \rightarrow 3d^2D_{3/2,\,5/2}$) [3]. Энергия отсчитывается от Na ($3d^2D_{3/2,5/2}$). Вертикальная линия соответствует энергии v_3 кванта молекулы CF_4 (1283 см$^{-1}$)

ре спутников дублетов Rb и Cs (рис. 2b, c). С другой стороны, полоса SD_1D_2 имеет сходство с SRT Xe и Kr. Для сравнения на рис. 2d показан SRT Xe.

Для сравнения на рис. 2e также показан спектр SDFT Na($3s^2S_{1/2} \rightarrow 3d^2D_{3/2,\,5/2}$) (см. Введение). Спектр представляет собой узкую полосу, что объясняется дальнодействующим характером ДДВ, которое индуцирует этот переход. Как отмечалось во Введении, в отличие от состояний A(DF)CF$_4$($v_3 = 1$), смешивание состояний A(R)CF$_4$($v_3 = 1$) с резонансными состояниями A(R)CF$_4$($v_3 = 0$) не может быть следствием только ДДВ. Как показано ниже, появление "резонансной" примеси может быть объяснено поляризацией атома в поле молекулы.

В электрическом поле резонансные состояния $^2P_{1/2,\,3/2}$ приобретают примеси DF состояний $^2S_{1/2}$ и $^2D_{3/2,\,5/2}$, причем примеси ближайших по энергии состояний имеют наибольшие весовые коэффициенты и соответственно дают основной вклад в обсуждаемые ниже эффекты. Так, в случае первого резонансного дублета Na, к этой группе состояний относятся $3s^2S_{1/2}$ (основное состояние), $4s^2S_{1/2}$ и $3d^2D_{3/2,\,5/2}$. Энергии этих состояний и дипольные моменты переходов между ними представлены в табл. 1; там же, для сравнения, приводятся данные для соответствующих состояний Cs. Как показывают оценки, эффект от включения вышележащих состояний весьма мал. Отметим также, что ДМ переходов между соответствующими парами уровней Na и Cs различаются не более, чем на 20 %. Это справедливо также для K, и Rb. С другой стороны, энергии некоторых из этих переходов могут различаться в несколько раз (табл. 1). Как показывает расчет (см. ниже), в результате этого интенсивности спутников резонансного дублета Na и Cs различаются более, чем на порядок (∼ 40 раз).

В первом порядке теории возмущений волновая функция (ВФ) резонансного состояния в электрическом поле может быть представлена в виде суммы невозмущенных ВФ атома (ВФ и энергии резонансных состояний обозначаются индексами k, l и диполь-запрещенных состояний индексами m, n).

$$\psi^I(R_k) = \psi(R_k) + \sum_n a_{kn}\psi(DF_n),$$

где $a_{kn} \ll 1$ – весовые коэффициенты, явный вид которых обсуждается ниже.

Волновые функции квазимолекулы ACF$_4$ могут быть представлены в виде произведения ВФ атома и колебательных ВФ молекулы. В первом приближении могут быть использованы колебательные ВФ нулевого порядка (невозмущенные). Таким образом, для ВФ верхнего состояния перехода-спутника и ВФ верхнего состояния резонансного перехода можно записать

$$\psi^I(R_k, M_1) = \psi(R_k)\chi(M_1) + \sum_n a_{kn}\psi(DF_n)\chi(M_1), \tag{2}$$

$$\psi^I(R_l, M_0) = \psi(R_l)\chi(M_0) + \sum_m a_{lm}\psi(DF_m)\chi(M_0). \tag{3}$$

Матричный элемент ДДВ этих состояний имеет вид

$$\langle\psi^I(R_k, M_1)|V_{dd}|\psi^I(R_l, M_0)\rangle = \\ = \sum_n a_{kn}\frac{\mu_{nl}\mu_M}{R^3} + \sum_n a_{lm}\frac{\mu_{mk}\mu_M}{R^3}. \tag{4}$$

Запишем также ВФ основного состояния

$$\psi^I(G, M_0) = \psi(G)\chi(M_0) + \sum_k a_{Gk}\psi(R_k)\chi(M_0), \tag{5}$$

где $a_{Gk} \ll 1$ – весовые коэффициенты.

Таблица 1. Энергии и дипольные моменты некоторых оптических переходов атомов Na и Cs [10] (для облегчения сравнения значения энергий округлены до целых)

Нижнее состояние	Энергия, см$^{-1}$	Верхнее состояние	Энергия, см$^{-1}$	Энергия перехода, см$^{-1}$	μ, а.е.
		Na атом			
$3s_{1/2}$	0	$3p_{1/2}$	16956	16956	3.5
$3s_{1/2}$	0	$3p_{3/2}$	16973	16973	5.0
$3p_{1/2}$	16956	$3d_{3/2}$	29173	12217	6.8
$3p_{1/2}$	16956	$4s_{1/2}$	25740	8784	3.6
$3p_{3/2}$	16973	$3d_{3/2}$	29173	12200	3.1
$3p_{3/2}$	16973	$3d_{5/2}$	29173	12200	9.2
$3p_{3/2}$	16973	$4s_{1/2}$	25740	8767	5.1
		Cs атом			
$6s_{1/2}$	0	$6p_{1/2}$	11178	11178	4.5
$6s_{1/2}$	0	$6p_{3/2}$	11732	11732	6.3
$6p_{1/2}$	11178	$5d_{3/2}$	14499	3321	7.1
$6p_{1/2}$	11178	$7s_{1/2}$	18536	7358	4.2
$6p_{3/2}$	11732	$5d_{3/2}$	14597	2865	3.2
$6p_{3/2}$	11732	$5d_{5/2}$	14597	2865	9.7
$6p_{3/2}$	11732	$7s_{1/2}$	18536	6804	6.5

Как можно видеть, взаимодействие ДМ переходов $\mathrm{A}(R_{l(k)} \leftrightarrow DF_{n(m)})$ и $\mathrm{CF}_4(v_3 = 0 \leftrightarrow v_3 = 1)$ связывает второе слагаемое в (2) с первым слагаемым в (3) и – наоборот – первое слагаемое в (2) со вторым слагаемым в (3). В результате этого взаимодействия верхнее состояние перехода-спутника приобретает примеси состояний $\psi(R_l)\chi(M_0)$ и $\psi(DF_m)\chi(M_0)$, которые оптически связаны, соответственно, с первым и вторым слагаемыми в (5). Однако вкладом второго канала можно пренебречь, так как второе слагаемое в (5) является малой добавкой.

Диполь-дипольное взаимодействие связывает верхнее состояние перехода-спутника с обоими состояниями дублета. В результате ДМ спутника SD_k $(k = 1, 2)$ является суммой двух слагаемых пропорциональных ДМ переходов D_1 и D_2 (μ_1 и μ_2, соответственно):

$$\mu_{SDk} = \langle \psi^{II}(G, M_0)|er|\psi^{II}(R_k, M_1)\rangle \approx b_{k1}\mu_1 + b_{k2}\mu_2, \tag{6}$$

где

$$b_{kl} = \sum_n a_{kn} \frac{\mu_{nl}\mu_M}{|E_k + hv_3 - E_l|R^3}. \tag{7}$$

С учетом того, что $\mu_2/\mu_1 \approx \sqrt{2}$, соотношение (6) можно записать в виде

$$\mu_{SDk} \approx \mu_1(b_{k1} + \sqrt{2}b_{k2}). \tag{8}$$

Сечение поглощения пропорционально квадрату ДМ перехода: $\sigma = C\mu^2/\lambda$, где λ – длина волны перехода и C – коэффициент, зависящий от выбора единиц. С учетом этого

$$\frac{\sigma_{SD1}}{\sigma_{SD2}} = \left(\frac{\mu_{SD1}}{\mu_{SD2}}\right)^2 \frac{\lambda_{SD2}}{\lambda_{SD1}} = \left(\frac{b_{11} + \sqrt{2}b_{12}}{b_{11} + \sqrt{2}b_{12}}\right)^2 \frac{\lambda_{SD2}}{\lambda_{SD1}}. \tag{9}$$

Это соотношение может быть использовано для расчета относительных интенсивностей спутников, если известны значения коэффициент квазиов a_{kn}, входящих в (7). Заметим в связи с этим следующее.

При смешивании в электрическом поле весовые коэффициенты в разложении волновой функции пропорциональны отношению $\mu_{k-n}/|E_n - E_k|$, где μ_{k-n} – дипольный момент перехода $\mathrm{A}(R_k \leftrightarrow DF_n)$, а разность в знаменателе – энергия этого перехода [11]. Отношение (9) не будет зависеть от параметров, характеризующих электрическое поле молекулы, если эти параметры входят как сомножители в формулу для a_{kn}. Например, если смешивание волновых функций атома обусловлено полем октупольного момента, которым обладает молекула CF_4 [12], тогда

$$a_{kn} = \frac{\Theta\mu_{k-n}}{|E_n - E_k|R^5},$$

где Θ – октупольный момент и R – расстояние между атомом и молекулой. Очевидно, что Θ при подстановке в (9) сокращается (это также относится к μ_M).

Таким образом, если (9) не зависит от параметров, характеризующих электрическое поле молекулы, можно оценить относительные интенсивности спутников. Расчет дает $\sigma_{SD1}/\sigma_{SD2} = 2.8, 1.5, 1.1$ и 1.0 для Cs, Rb, K и Na соответственно, что удовлетворительно согласуется с экспериментом [7], $\sigma_{SD1}/\sigma_{SD2} = 2.3$ для Cs и ≈ 1.0 для Rb и K (для Na экспериментальное значение отсутствует, так как SD_1 и SD_2 не наблюдаются как отдельные полосы вследствие близости их энергий).

Отметим, что основной причиной значительного различия интенсивностей спутников дублета Cs является фактор отстройки от резонанса $|E_k + hv_3 - E_l|$ в знаменателе (7), величина которого равна hv_3 для b_{11} и b_{22}, $hv_3 - \Delta$ для b_{12} и $hv_3 + \Delta$ для b_{21}, где $\Delta = E(^2\mathrm{P}_{3/2}) - E(^2\mathrm{P}_{1/2}) = 554, 238, 58$ и $17\,\text{см}^{-1}$ для Cs, Rb, K и Na, соответственно. В случае атомов K и Na величина Δ существенно меньше hv_3 и почти не влияет на величину отстройки. В меньшей степени это справедливо и для Rb. В случае Cs Δ составляет уже почти половину кванта hv_3 и, как следствие этого, верхнее состояние SD_1 оказывается в $hv_3/(hv_3 - \Delta) \approx 1.8$ раза ближе к резонансному состоянию по сравнению с верхним состоянием SD_2.

Используя (8), можно также получить следующее соотношение сечений спутника SD_1 перехода D_1 разных атомов

$$\frac{\sigma^{A1}_{SD_1}}{\sigma^{A2}_{SD_1}} = \left(\frac{\mu^{A1}_{SD_1}}{\mu^{A2}_{SD_1}}\right)^2 \frac{\lambda^{A2}_{SD_1}}{\lambda^{A1}_{SD_1}}. \tag{10}$$

Для пары Cs и Rb расчет достаточно хорошо согласуется с экспериментом, $\sigma(SD_1^{\mathrm{Cs}})/\sigma(SD_1^{\mathrm{Rb}}) = 6.7$ и ≈ 6, соответственно (однако возможно и случайное совпадение – как отмечается в [7], экспериментальные погрешности могут быть весьма велики в силу причин технического характера). Для спутников K и Na расчет дает $\sigma(SD_1^{\mathrm{Cs}})/\sigma(SD_1^{\mathrm{A}}) = 20$ и 44 соответственно. Экспериментальные данные отсутствуют, так как спутники K и Na наблюдались только в спектрах возбуждения. Как отмечалось во Введении, большая спектральная ширина спутника свидетельствует о малой интенсивности. С этой точки зрения, расчетное значение $\sigma(SD_1^{\mathrm{Cs}})/\sigma(SD_1^{\mathrm{Na}})$ отвечает ожиданиям.

Заключение. В спектре возбуждения люминесценции Na в смеси с CF_4 обнаружен переход-спутник, отвечающий одновременному возбуждению атома и молекулы на переходах $\mathrm{Na}(3s^2\mathrm{S}_{1/2} \to 3p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})$ и $CF_4(v_3 = 0 \to v_3 = 1)$, соответственно. Наблюдаемый спутник существенно отличается по спектральной ширине от аналогичных спутников тяжелых ЩМ: FWHM $\approx 400^{-1}$ и $30\,\text{см}^{-1}$, соответственно. Большая спектральная ширина свидетельствует о том, что оптическая связь между верхним $\mathrm{Na}(3p^2\mathrm{P}_{1/2,\,3/2})CF_4(v_3 = 1)$ и нижним $\mathrm{Na}(3s^2S_{1/2})CF_4(v_3 = 0)$ состояниями перехода-спутника является результатом взаимодействия, эффективность которого сравнительно мала в области расстояний $R_{\mathrm{Na\text{-}CF_4}}$, при которых потенциалы этих состояний приблизительно параллельны.

Показано, что при учете поляризации атома в поле молекулы, ДМ спутников резонансных переходов может быть объяснен во втором порядке теории возмущений взаимодействием ДМ перехода $CF_4(v_3 = 1 \leftrightarrow v_3 = 0)$ с ДМ электронных переходов в атоме. Результаты расчетов в рамках этой модели находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом и объясняют относительные интенсивности спутников резонансных переходов разных атомов. Представляет интерес дальнейшее развитие предложенной модели и, в частности, расчеты абсолютных сечений переходов-спутников.

В заключение отметим, что исследования смесей ЩМ с CF_4 могут представлять прикладной интерес в контексте оптимизации рабочих сред лазеров на переходах атомов ЩМ с накачкой излучением диодных лазеров (см. обзор [13] и ссылки). В частности, CF_4 может представлять интерес как альтернатива CH_4 в качестве компонента рабочей смеси, ускоряющего процесс передачи заселенности между резонансными состояниями $^2\mathrm{P}_{1/2}$ и $^2\mathrm{P}_{3/2}$, что имеет ключевое значение для эффективности этого типа лазеров.

Исследование спектров смесей Na с CF_4 и Ar было выполнено на оборудовании Ресурсного центра “Физические методы исследования поверхности” СПбГУ.

Данная работа была поддержана грантом университета ИТМО # 59.06.04-05/08-19.

1. J. Szudy and W. E. Baylis, Phys. Rep. **266**, 127 (1996).
2. Л. И. Гудзенко, С. И. Яковленко, ЖЭТФ **62**, 1686 (1972).
3. V. A. Alekseev and N. Schwentner, Chem. Phys. Lett. **463**, 47 (2008).
4. V. A. Alekseev, J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebentrost, J. Chem. Phys. **129**, 201102 (2008).
5. V. A. Alekseev and N. Schwentner, J. Chem. Phys. **135**, 044313 (2011).
6. В. А. Алексеев, Н. К. Бибинов, И. П. Виноградов, Оптика и спектроскопия **73**, 269 (1992).
7. V. A. Alekseev, A. A. Pastor, A. S. Pazgalev, P. A. Petrov, P. Yu. Serdobintsev, and T. A. Vartanyan, JQSRT **258**, 107339 (2021).
8. N. F. Allard and J. F. Kielkopf, Rev. Mod. Phys. **54**, 1103 (1982).
9. C. B. Alcock, V. P. Itkin, and M. K. Horrigan, Can. Metall. Quart. **23**, 309 (1984).

10. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2020), NIST Atomic Spectra Database (version 5.8) [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [Mon May 31, 2021]; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD; DOI: https://doi.org/10.18434/T4W30F.
11. N. Ryde, *Atoms and molecules in electric fields*, Almqvist & Wiksell International, Stockholm (1976).
12. S. Brode, Ch. Kolmel, H. Schiffer, and R. Ahlrichs, Z. Phys. Chem. **155**, 23 (1987).
13. G. A. Pitz and M. D. Anderson, Appl. Phys. Rev. **4**, 041101 (2017).