

СПУТНИКИ ДИПОЛЬНО-ЗАПРЕЩЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НИЗКОЛЕЖАЩИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ $^2S_{1/2}$ И $^2D_{3/2,5/2}$ АТОМОВ K, Rb И Cs В СПЕКТРАХ ГАЗОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ С CF_4

В. А. Алексеев^{a*}, Т. А. Вартамян^b, А. С. Пазгалев^c, П. Ю. Сердобинцев^d

^a Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, Санкт-Петербург, Россия

^b Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Россия

^c Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

^d Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 февраля 2023 г.,

после переработки 4 мая 2023 г.

Принята к публикации 4 мая 2023 г.

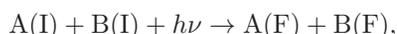
В спектрах возбуждения люминесценции на резонансной линии D_1 атомов K, Rb, Cs в газофазных смесях с CF_4 обнаружены переходы-спутники, отвечающие переходу атома в состояния $(n-1)d^2D_{3/2,5/2}$ и $(n+1)s^2S_{1/2}$, где $n = 4, 5, 6$ для K, Rb, Cs соответственно, с одновременным возбуждением колебаний молекулы CF_4 на частоте ИК-активной моды ν_3 с энергией кванта 1283 см^{-1} , $A(ns^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0) + h\nu \rightarrow A((n-1)d^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$ и $A(ns^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0) + h\nu \rightarrow A((n+1)s^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$, где $A = K, Rb, Cs$. Показано, что возникновение оптической связи между верхним и нижним состояниями этих асимптотически (при $R_{A-CF_4} \rightarrow \infty$) запрещенных переходов обусловлено взаимодействием дипольного момента колебательного перехода $\nu_3 = 1 \leftrightarrow \nu_3 = 0$ в молекуле CF_4 с дипольными моментами электронных переходов $np^2P_{1/2,3/2} \leftrightarrow (n-1)d^2D_{3/2,5/2}$ и $np^2P_{1/2,3/2} \leftrightarrow (n+1)s^2S_{1/2}$ в атоме щелочного металла, в результате которого верхнее состояние перехода-спутника приобретает примеси резонансных состояний $A(np^2P_{1/2,3/2})CF_4(\nu_3 = 0)$.

DOI: 10.31857/S004445102309002X

EDN: KBWOUR

1. ВВЕДЕНИЕ

Парные оптические переходы типа



где I и F — начальное и конечное состояния атомов соответственно, в результате которых две частицы одновременно изменяют свое квантовое состояние

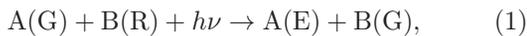
при поглощении или излучении фотона, представляют интерес для физики атомных столкновений, спектроскопии и методов анализа структуры вещества. С научной точки зрения прежде всего представляет интерес построение физической модели, на основании которой возможно описание основных характеристик парного оптического перехода, включая его сечение, энергию и спектральную форму полосы. В пределе бесконечно больших расстояний между частицами такие переходы запрещены, однако становятся возможными в области межъядерных расстояний, в которой взаимодействие между частицами нельзя считать пренебрежимо малым. Необходимым условием для этого является наличие вза-

* E-mail: vadim-alekseev@mail.ru

имодействия, в результате которого конечное (начальное) состояние приобретает примесь некоего состояния, которое связано разрешенным однофотонным переходом с начальным (конечным) состоянием.

Интенсивность парных переходов пропорциональна произведению концентраций, $I \propto [A][B]$, и с практической точки зрения такие переходы могут найти применение для решения задач анализа структуры объектов, когда требуется знание распределения пар частиц в изучаемой системе. В частности, парные переходы, несомненно, представляют интерес для спектроскопии протяженных астрофизических объектов, так как их присутствие в спектре непосредственно свидетельствует о нахождении частиц А и В в одной и той же области пространства.

Теория парных переходов впервые рассмотрена в работе [1] для случая так называемых радиационных столкновений атомов (лазерно-индуцированного переноса энергии),



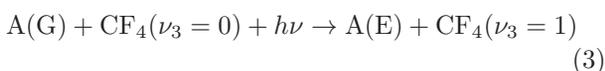
где G, R и E — основное, резонансное и возбужденное (нерезонансное) состояния атомов соответственно. Многочисленные экспериментальные исследования процессов этого типа были выполнены в 1970-е и 1980-е годы (см. обзор [2]).

Для перехода (1) требуется предварительное возбуждение атома В в резонансное состояние. Однако парные оптические переходы наблюдались и для случая, когда атомы находятся в основном электронном состоянии,



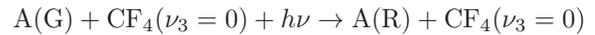
В частности, переходы этого типа наблюдались в спектрах паров атомов щелочных и щелочноземельных металлов (Cs, Rb, Cs–Rb, Ba, Ba–Tl) [3, 4].

Исследования спектров смесей атомарных газов с CF_4 выявили замечательную способность этой молекулы индуцировать переходы типа (2) на комбинированных частотах, отвечающих энергиям состояний атома, увеличенных на энергию кванта ИК-активной ν_3 -моды CF_4 (1283 см^{-1} , что приблизительно соответствует максимуму Q-ветви),



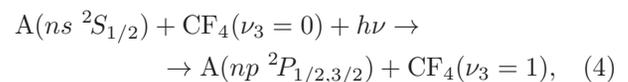
(см. работу [5] и ссылки в ней). Такие переходы-спутники имеют особенно большую интенсивность

в тех случаях, когда энергия этого перехода близка к энергии перехода в одно из резонансных состояний атома и при этом состояние A(E) связано с A(R) разрешенным оптическим переходом. При выполнении этих условий верхнее состояние перехода спутника $A(E)CF_4(\nu_3 = 1)$ располагается вблизи $A(R)CF_4(\nu_3 = 0)$ и связано с ним взаимодействием дипольных моментов μ переходов $A(R \leftrightarrow E)$ и $CF_4(\nu_3 = 1 \leftrightarrow \nu_3 = 0)$. Так как переход



разрешен, приобретаемая в результате диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ) примесь состояния $A(R)CF_4(\nu_3 = 0)$ обеспечивает оптическую связь верхнего состояния перехода-спутника с основным состоянием столкновительной пары.

В рамках рассмотренного выше механизма состояние E, в котором оказывается атом в результате перехода (3), должно быть связано разрешенным оптическим переходом с резонансными состояниями. С учетом правил отбора из этого следует, что переход $A(G \leftrightarrow E)$ является запрещенным. Однако наряду со спутниками запрещенных переходов (СЗП) в спектрах смесей атомарных газов с CF_4 наблюдаются также спутники резонансных переходов (СРП). Впервые СРП были обнаружены в спектрах смеси Xe и CF_4 в области вакуумного ультрафиолета [6]. Недавние исследования [5, 7] выявили спутники главного резонансного дублета атомов щелочных металлов (АЩМ),



где A = Na, K, Rb, Cs. Аналогично случаю СЗП, дипольный момент перехода (4) обусловлен взаимодействием состояний, в результате которого волновая функция верхнего состояния перехода имеет примесь волновой функции некоего состояния, которое связано оптически с нижним состоянием. Однако, в отличие от СЗП, в данном случае ДДВ не может привести к появлению таких «резонансных примесей», причем это справедливо в любом порядке теории возмущений. Действительно, ДДВ связывает верхнее состояние (4) с состояниями типа $A(\dots s \ ^2S_{1/2}$ или $\dots d \ ^2D_{3/2,5/2}) CF_4(\nu_3 = 0)$ (для краткости индекс главного квантового числа опущен), которые, в свою очередь, связаны с состояниями типа $A(\dots s \ ^2P_{1/2,3/2}) CF_4(\nu_3 = 1)$, к которым относится верхнее состояние (4). Возможно также наличие «резонансных примесей» и в нижнем состоянии перехода (4). Например, оптическая связь с

верхним состоянием (4) возникнет при наличии примеси состояний типа $A(\dots s^2S_{1/2})CF_4(\nu_3 = 1)$. По аналогии со случаем верхнего состояния, не сложно убедиться, что ДДВ не может привести к появлению такой примеси.

Как показано в [7], ДДВ приводит к появлению примесей резонансных состояний во втором порядке теории возмущений при учете поляризации атома в поле молекулы. Действительно, если в электрическом поле молекулы резонансные состояния $A(\dots p^2P_{1/2,3/2})$ приобретают примеси запрещенных состояний $A(\dots s^2S_{1/2}$ или $\dots d^2D_{3/2,5/2})$, то механизм возникновения дипольного момента у СРП становится таким же как у СЗП.

В рассматриваемом механизме дипольный момент СРП возникает во втором порядке теории возмущений и его величина зависит от ДДВ состояний $A(\dots d^2D_{3/2,5/2}$ или $\dots s^2S_{1/2})CF_4(\nu_3 = 1)$ с резонансными состояниями $A(\dots p^2P_{1/2,3/2})CF_4(\nu_3 = 0)$. Оценки показывают, что в случае спутников главного резонансного дублета $A(ns^2S_{1/2} \rightarrow np^2P_{1/2,3/2})$ определяющий вклад вносит взаимодействие с ближайшими по энергии состояниями $A((n-1)d^2D_{3/2,5/2})$ и $A((n+1)s^2S_{1/2})$. В связи с этим представляет интерес вопрос о возможности наблюдать СЗП, отвечающие указанным состояниям,

$$A(ns^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0) + h\nu \rightarrow A((n-1)d^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1), \quad (5a)$$

$$A(ns^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0) + h\nu \rightarrow A((n+1)s^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 1) \quad (5b)$$

($A = K, Rb, Cs$ и $n = 4, 5, 6$ соответственно). В отличие от СРП (4), дипольный момент СЗП (5) возникает уже в первом порядке теории возмущений. На основании этого можно ожидать, что при тех же самых экспериментальных условиях (концентрация АЦМ и CF_4), при которых наблюдаются СРП (4), должны также наблюдаться и СЗП (5). Экспериментальная проверка этого вывода является основной задачей данной работы.

Следует отметить, что процесс типа (5а) наблюдался ранее для запрещенного перехода [8, 9] $Na(3s^2S_{1/2} \rightarrow 3d^2D_{3/2,5/2})$,

$$Na(3s^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0) + h\nu \rightarrow Na(3d^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1). \quad (6)$$

Данный СЗП располагается примерно на 180 см^{-1} выше резонансного дублета $Na(3s^2S_{1/2} \rightarrow 4p^2P_{1/2,3/2})$, при этом состояния

$Na(3d^2D_{3/2,5/2})$ связаны с разрешенными переходами, имеющими сравнительно большой дипольный момент 10–15 ат.ед. Фактически в данном случае реализуется наиболее благоприятный сценарий для появления интенсивного спутника (см. выше).

Как показано в данной работе, переходы (5) наблюдаются и в спектрах смесей K, Rb и Cs с CF_4 , но при этом резонансные состояния $A(np^2P_{1/2,3/2})$, взаимодействие с которыми приводит к появлению «резонансной примеси», располагаются на удалении $\Delta \sim 10000 \text{ см}^{-1}$, что значительно больше чем в случае СЗП (6). Отметим, что резонансные состояния $A((n+1)p^2P_{1/2,3/2})$ располагаются несколько ближе, $\Delta \sim 2000 \text{ см}^{-1}$. Тем не менее их вклад в дипольный момент перехода (5) сравнительно мал, поскольку $\mu_{(ns \leftrightarrow (n+1)p)} \ll \mu_{(ns \leftrightarrow np)}$. В этом смысле СЗП (6) является особым случаем — $(n+1)p$ -состояния $Na(4p^2P_{1/2,3/2})$ располагаются на порядок ближе к верхнему состоянию данного спутника ($\Delta \approx 180 \text{ см}^{-1}$, см выше), вследствие чего взаимодействие с этими состояниями вносит определяющий вклад в дипольный момент.

Результаты исследования спектроскопии смесей АЦМ с CF_4 могут представлять прикладной интерес — как отмечалось в работе [5], CF_4 может оказаться перспективным для лазеров на переходах щелочных металлов в качестве компонента рабочей смеси (вместо CH_4), ускоряющего процесс передачи заселенности между резонансными состояниями $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ (см. обзор [10] и ссылки в нем). Отметим также значительный интерес к CF_4 в контексте исследований парникового эффекта [11].

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь паров АЦМ с CF_4 в нагретой кварцевой кювете возбуждалась излучением перестраиваемого импульсного лазера на красителе (Quantel TDL-90, накачка излучением третьей гармоники $Nd:YAG$ -лазера Quantel YG 980E-10, длительность импульса около 10 нс). Переходы-спутники (5) регистрировались по резонансной люминесценции атомов на переходе $A(np^2P_{1/2} \rightarrow ns^2S_{1/2})$, возникавшей благодаря столкновительно-индуцированному заселению уровня $A(np^2P_{1/2})$ из заселяемого лазером уровня $A((n-1)d^2D_{3/2,5/2}$ или $(n+1)s^2S_{1/2})$. Люминесценция $A(np^2P_{1/2} \rightarrow ns^2S_{1/2})$ регистрировалась под углом 90° относительно направления лазерного излучения с помощью монохроматора МУМ-1, за выходной щелью которого был установлен фотомножитель Hamamatsu R928. Для дополнительной

защиты системы регистрации от рассеянного излучения лазера использовались фильтры из цветного стекла и интерференционные фильтры с максимумом пропускания на длине волны указанного резонансного перехода.

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. Температура кюветы контролировалась термопарным датчиком Masteth M838. Согласно результатам выполненных нами калибровочных измерений с использованием ртутного термометра, точность показаний этого датчика в области температур $T > 150^\circ\text{C}$ составляет $\pm 3\%$.

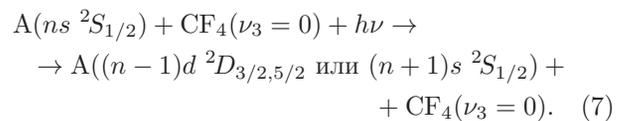
В данной работе использовались запаянные кюветы. Для наполнения щелочным металлом и CF_4 , кювета подсоединялась к вакуумной системе через переходную трубку, припаянную к краю одного из торцевых окон. При этом в трубке находилась вскрытая ампула со щелочным металлом. В процессе откачки кювета несколько раз нагревалось тепловым феном для удаления воды и других адсорбированных на стенках газов. После откачки кювета наполнялась парами щелочного металла посредством нагрева феном переходной трубки с ампулой. Пары АЦМ конденсировались на охлаждаемые боковые стенки кюветы, образуя на них сплошную зеркальную пленку. Для охлаждения использовался смоченный водой асбест. Металл, который конденсировался на торцевые окна, удалялся нагревом. Далее кювета наполнялась CF_4 до давления 0.8 атм и отпаивалась от вакуумной системы.

Интенсивность исследуемых парных переходов пропорциональна концентрации АЦМ и, соответственно, температуре кюветы. Однако при большой концентрации атомов наблюдалась их конденсация на торцевых окнах кюветы в виде пленки, в результате чего кювета становилась непрозрачной для возбуждающего излучения. Пленку оказалось достаточно сложно удалить с поверхности посредством нагревания: присутствие CF_4 замедляло диффузию атомов в глубь кюветы и — что более критично — для разрушения пленки требовалась температура, при которой происходили химические реакции между щелочным металлом и CF_4 . С учетом этих обстоятельств кювета нагревалась постепенно. Измерения спектров проводились при достижении температуры, при которой парные переходы наблюдались с приемлемым соотношением сигнал/шум. При

отключении питания нагревателя кюветы после завершения эксперимента АЦМ преимущественно адсорбировались на поверхность металлической пленки, покрывающей боковые стенки кюветы, так как энергия связи с металлом больше, чем с поверхностью кварца. Благодаря этому торцевые окна оставались чистыми и кювету можно было использовать многократно. Отметим, что ограничения с выбором температурного режима прежде всего связаны с использованием отпаянных кювет. Образование пленки на торцевых окнах, как правило, влекло за собой весьма трудоемкую работу по повторному наполнению кюветы. Для кюветы, подсоединенной к вакуумной системе, удаление пленки не представляло бы проблемы после откачки CF_4 .

Переходы-спутники (5) располагаются в спектральной области от 440 нм ($A = \text{K}$) до 630 нм ($A = \text{Cs}$). В данной работе мы ограничились исследованием сравнительно узких спектральных областей, включающих асимптотические энергии переходов (5). Фактически эксперимент сводился к подтверждению наличия полосы в ожидаемой области спектра. Для разных атомов требовались разные лазерные красители: $\text{K} - \text{C-120}$, $\text{Rb} - \text{C-102}$, $\text{Cs} - \text{DCM}$ и C-307 для переходов (5a) и (5b) соответственно. Как правило, спектры возбуждения измерялись во всей области перестройки длины волны лазерного излучения, доступной для выбранного красителя.

Наряду с (5) представляют также интерес другие переходы в спектрах смесей АЦМ с CF_4 и, в частности, переходы, отвечающих возбуждению атома в запрещенное состояние $(n-1)d^2D_{3/2,5/2}$, или $(n+1)s^2S_{1/2}$ без изменения колебательного состояния молекулы:



Переходы этого типа в спектрах смесей АЦМ с инертными газами хорошо известны (см., например, обзор [2]). Их появление обусловлено столкновительно-индуцированным нарушением правил отбора. В данной работе переходы (7) наблюдались в спектре смеси Rb с CF_4 . Благодаря стечению обстоятельств, энергии этих переходов оказались в спектральной области, которая исследовалась в связи с поиском переходов-спутников (5). Для других атомов целенаправленных исследований переходов (7) не проводилось.

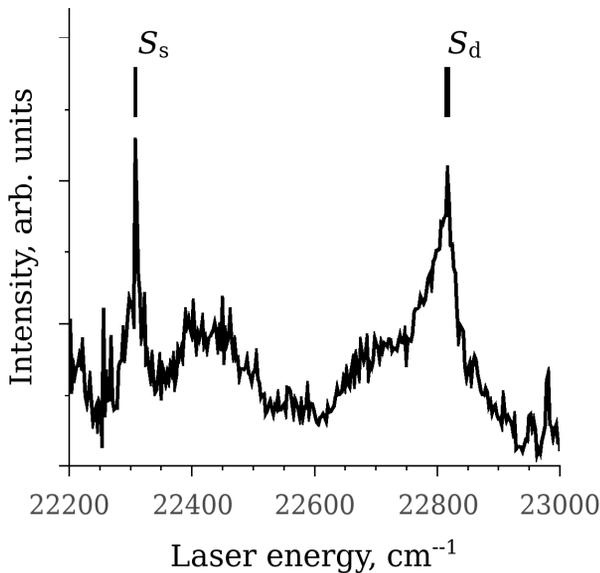


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции на переходе $K(4p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4s\ ^2S_{1/2})$ в смеси паров атомов К с CF_4 ($[CF_4] = 1.9 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$) при температуре $T = 258^\circ\text{C}$. Вертикальные линии S_s и S_d отвечают асимптотическим энергиям состояний $K(5s\ ^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$ и $K(3d\ ^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$ соответственно (различие энергий состояний $K(3d\ ^2D_{3/2,5/2})$ составляет 2.3 см^{-1} , поэтому соответствующие асимптоты в масштабе рисунка неразличимы)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, 2 и 4 представлены спектры возбуждения резонансной люминесценции $A(np\ ^2P_{3/2} \rightarrow ns\ ^2S_{1/2})$ в смесях паров АЩМ с CF_4 при сканировании частоты лазера в спектральной области, включающей СЗП из основного состояния в состояния $A((n-1)d\ ^2D_{3/2,5/2})$ и $A((n+1)s\ ^2S_{1/2})$. Как можно видеть, положение полосы S_d совпадает с суммой энергий состояния $A((n-1)d\ ^2D_{3/2,5/2})$ и ν_3 -кванта CF_4 . На основании этого можно заключить, что S_d соответствуют процессу парного возбуждения (5а). В свою очередь, S_s соответствуют процессу (5b). Обсудим полученные результаты более подробно для каждого из исследованных щелочных металлов.

3.1. Атом К

На рис. 1 представлен спектр возбуждения люминесценции на переходе $K(4p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4s\ ^2S_{1/2})$ в смеси паров атомов К с CF_4 ($[CF_4] = 1.9 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$) при температуре $T = 258^\circ\text{C}$. Вертикальные линии S_s и S_d отвечают асимптотическим энергиям состояний $K(5s\ ^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$ и

$K(d\ ^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$ соответственно (различие энергий состояний $K(3d\ ^2D_{3/2,5/2})$ составляет 2.3 см^{-1} , поэтому соответствующие асимптоты в масштабе рисунка неразличимы). Отметим, что данный спектр измерялся неоднократно, и на основании полученных результатов можно утверждать, что СЗП S_d и S_s сравнимы по интенсивности. Для получения численного значения отношения интенсивностей, а также для сравнения спектральной формы этих СЗП требуется более качественный спектр с лучшим соотношением сигнал-шум. Интенсивность сигнала определяется прежде всего концентрацией атомов К. К сожалению, при повышении температуры выше указанной (с целью увеличения концентрации атомов К) смесь становится химически нестабильной.

3.2. Атом Rb

Наряду со спутниками S_d и S_s в спектре смеси $Rb + CF_4$ (рис. 2) наблюдается еще несколько полос, причем одна из них перекрывается с S_d . Для сравнения на рис. 2 показан также спектр смеси с Ar . Для отнесения переходов в спектрах обратимся к литературным данным.

Согласно работам [12, 13], полоса с максимумом вблизи 20170 см^{-1} соответствует переходу из основного состояния квазимолекулы (столкновительной пары) $RbAr$ в состояние, коррелирующее с состоянием $Rb(6s\ ^2S_{1/2})$. Спектральное положение соответствующего перехода, который запрещен в изолированном атоме рубидия, но становится разрешенным в процессе столкновения с атомом аргона, показано вертикальным отрезком вблизи оси энергии.

Широкая полоса в области $20300\text{--}21350\text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием в газовой смеси димеров Rb_2 и отвечает переходу $Rb_2(X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2\ C\ ^1\Pi_u)$, верхнее состояние которого $C\ ^1\Pi_u$ коррелирует с $Rb(4d\ ^2D_{3/2}) + Rb(5s\ ^2S_{1/2})$ [14]. При возбуждении молекул Rb_2 в области перехода $Rb_2(X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2\ C\ ^1\Pi_u)$ наблюдалась D_2 -линия рубидия, что объясняется преддиссоциацией состояния $2\ C\ ^1\Pi_u$ отталкивательным триплетным состоянием $^3\Sigma_u^+$, сходящимся к пределу $Rb(5p\ ^2P_{3/2}) + Rb(5s\ ^2S_{1/2})$ [14] (см. также обсуждение механизма преддиссоциации в работах [15, 16]). Отметим, что в работе [14] для получения молекул Rb_2 использовался метод молекулярного пучка, что исключает столкновительные процессы передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры. В нашем эксперименте появление люминесценции на длине волны линии D_1

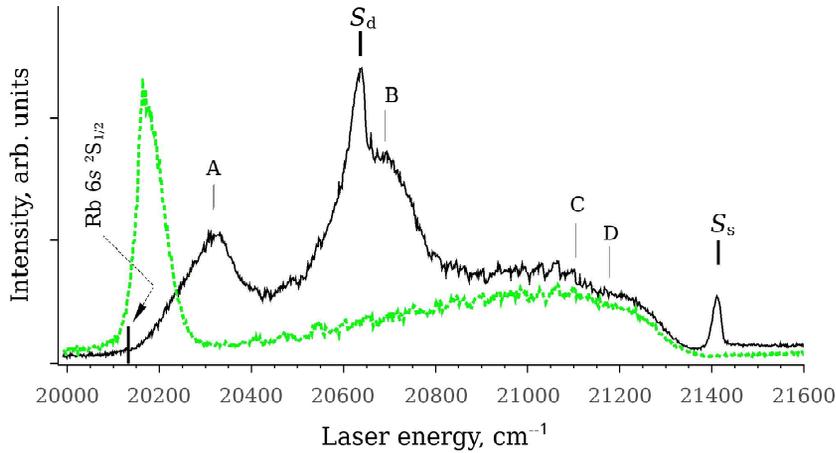


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектр возбуждения люминесценции на переходе $\text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s\ ^2S_{1/2})$ в смеси паров атомов Rb с CF_4 (сплошная черная линия) и Ar (штриховая зеленая), $[\text{CF}_4] = [\text{Ar}] = 1.9 \times 10^{19}\ \text{см}^{-3}$, $T = 189^\circ\text{C}$. Вертикальные линии S_s и S_d соответствуют асимптотическим энергиям состояний $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2}) + \text{CF}_4(\nu_3 = 1)$ и $\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2}) + \text{CF}_4(\nu_3 = 1)$ (различие энергий состояний $\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2})$ составляет $0.5\ \text{см}^{-1}$). Вертикальные линии A, B, C, D соответствуют частотам, на которые настраивался лазер при измерении временных зависимостей сигнала люминесценции (рис. 3). Показано также положение оптически запрещенного состояния $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2})$

рубидия при возбуждении в области перехода $\text{Rb}_2(X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2C\ ^1\Pi_u)$ обусловлено столкновительными процессами (см. следующий раздел).

3.2.1. Кинетика люминесценции смеси паров рубидия с CF_4

На рис. 3 представлены результаты измерения зависимостей интенсивности сигнала от времени при возбуждении на частотах ν_{S_d} и ν_{S_s} , отвечающих положению переходов-спутников S_d и S_s , а также на частотах ν_A , ν_B , ν_C и ν_D , отмеченных на рис. 2 тонкими вертикальными линиями. Во всех случаях люминесценция регистрировалась на длине волны линии D_1 рубидия. Для сравнения на рис. 3 также показан импульс возбуждающего лазерного излучения. Как следует из рис. 3, импульсы сигнала люминесценции при возбуждении на частотах ν_C и ν_D имеют одинаковую форму, при этом интенсивность сигнала достигает максимума к концу импульса лазера, тогда как при возбуждении на других частотах максимум достигается с некоторой задержкой. Частоты ν_C и ν_D приходятся на область перехода $\text{Rb}_2(X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2C\ ^1\Pi_u)$. Как отмечалось выше, состояние $2C\ ^1\Pi_u$ преддиссоциировано отталкивательным состоянием $^3\Sigma_u^+$, распадающимся на $\text{Rb}(5p\ ^2P_{3/2})$ и $\text{Rb}(5s\ ^2S_{1/2})$. Согласно [17], сечение процесса передачи заселенности $\text{Rb}(5p\ ^2P_{3/2}) + \text{CF}_4 \leftrightarrow \text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2}) + \text{CF}_4$ составляет около $10\ \text{\AA}$. В условиях нашего эксперимента ($[\text{CF}_4] = 1.9 \cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}$)

при таком сечении процесса термодинамически равновесная заселенность состояний тонкой структуры устанавливается за время менее 1 нс, что существенно меньше длительности лазерного импульса. Как следствие этого, при возбуждении в полосе перехода $\text{Rb}_2(X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2C\ ^1\Pi_u)$ максимум интенсивности сигнала люминесценции $\text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2})$ достигается к концу лазерного импульса.

Переход-спутник S_s располагается в спектральной области, в которой нет перекрытия с другими переходами (рис. 2), поэтому при настройке лазера на частоту ν_{S_s} заселяется только состояние $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2})$. Как видно на рис. 3, сигналы люминесценции при возбуждении на частотах ν_{S_s} и $\nu_A = 20280\ \text{см}^{-1}$ имеют приблизительно одинаковую временную зависимость (волнистая структура в области максимума сигнала появляется после вычитания фонового сигнала, регистрируемого при заблокированном луче лазера). Таким образом, поглощение излучения на частоте $\nu_A = 20280\ \text{см}^{-1}$ также приводит к заселению состояния $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2})$. Полоса $20280\ \text{см}^{-1}$, вероятно, соответствует переходу типа (7) и является аналогом полосы $20170\ \text{см}^{-1}$ в смеси с Ar (рис. 2). Однако для подтверждения этого вывода необходимы дополнительные исследования.

В отличие от S_s , спутник S_d перекрывается с широкой и интенсивной полосой, максимум которой располагается вблизи $20700\ \text{см}^{-1}$. Временные зависимости интенсивности сигналов на частотах ν_{S_d} и

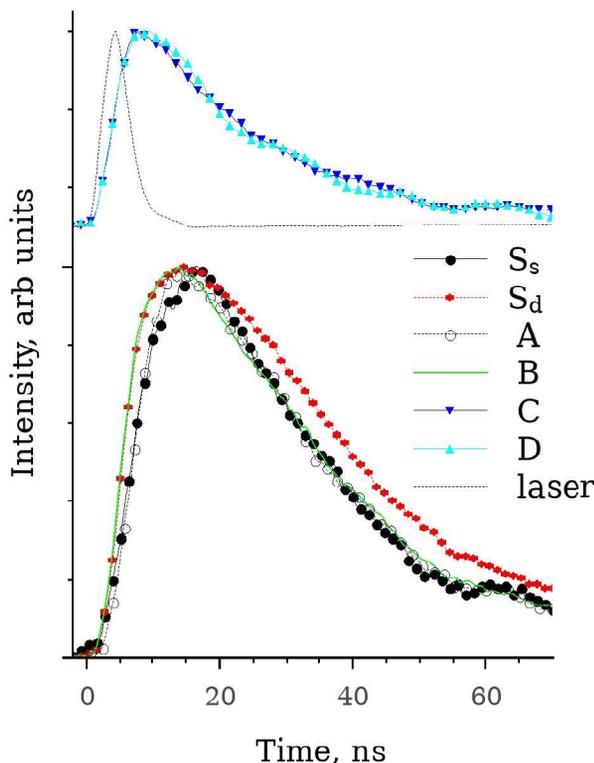


Рис. 3. (В цвете онлайн) Временные зависимости сигнала люминесценции на переходе $\text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s\ ^2S_{1/2})$ в смеси паров Rb с CF_4 ($[\text{CF}_4] = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), $T = 189^\circ \text{C}$. Частоты возбуждающего лазерного излучения отмечены на рис. 2 вертикальными линиями S_s, S_d, A, B, C, D . Показана также временная зависимость интенсивности возбуждающего лазерного излучения

ν_B различаются (рис. 3), что свидетельствует о заселении различных состояний столкновительной пары $\text{Rb}-\text{CF}_4$ или (что более вероятно с учетом частичного перекрытия полос S_d и B) заселении тех же самых групп возбужденных состояний, но в разной пропорции. Более подробно полоса 20700 см^{-1} (полоса B) обсуждается в следующем разделе.

Обратим также внимание на различие в форме импульса люминесценции при возбуждении на частотах спутников S_d и S_s . Как можно видеть на рис. 3, при возбуждении на частоте S_d интенсивность сигнала нарастает быстрее и, после достижения максимума, убывает несколько медленнее, чем при возбуждении на частоте спутника S_s . Качественно более быстрый рост сигнала может быть объяснен относительным расположением состояний: между $\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2})$ и резонансными состояниями $\text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2,3/2})$ нет других состояний атома, поэтому заселение $\text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2,3/2})$ из $\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2})$ возможно только в результате прямого процесса

$\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2}) + \text{CF}_4 \rightarrow \text{Rb}(5p\ ^2P_{1/2,3/2}) + \text{CF}_4$, тогда как при заселении резонансных состояний из $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2})$ возможен как прямой, так и каскадный механизм релаксации с заселением $\text{Rb}(4d\ ^2D_{3/2,5/2})$ на промежуточной стадии.

3.3. Атом Cs

Вследствие сравнительно большого расщепления между состояниями $\text{Cs}(5d\ ^2D_{3/2})$ и $\text{Cs}(5d\ ^2D_{5/2})$, соответствующие СЗП наблюдаются как отдельные полосы $S_{d3/2}$ и $S_{d5/2}$ (рис. 4a). Отношение интегральных интенсивностей составляет $I(S_{d5/2})/I(S_{d3/2}) \approx 1.7$. Полосы имеют приблизительно одинаковую форму с полушириной $\text{FWHM} \approx 16 \text{ см}^{-1}$ и несколько затянутым коротковолновым крылом.

В отличие от спутников S_d , спутник S_s представляет собой симметричную полосу (рис. 4b). Отметим, что фоновый сигнал в спектральной области, в которой располагается спутник S_s , имеет приблизительно одинаковый уровень, тогда как в области спутников S_d наблюдается структурный фон, состоящий из сравнительно широких полос, происхождение которых остается неизвестным. Для исследования всей спектральной области, в которой располагаются спутники S_d и S_s атома Cs , требуются два разных красителя. Смена красителя сопровождается изменением ряда параметров эксперимента, влияющих на интенсивность регистрируемого сигнала (в частности, изменяется положение лазерного луча относительно бокового окна кюветы, которое используется для регистрации люминесценции), что затрудняет определение величины отношения интенсивностей спутников S_d и S_s . Проведение более детальных исследований для определения величины этого соотношения не входило в задачи данной работы.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с ожиданиями (см. Введение), проведенные в данной работе исследования спектров смесей атомов АЩМ с CF_4 выявили наличие переходов-спутников, отвечающих процессам (5). Некоторые результаты заслуживают более подробного обсуждения. Отметим, в частности, следующее.

Согласно сделанному в разд. 3.2 отнесению полос в спектре смеси Rb с CF_4 (см. рис. 2), полоса 20280 см^{-1} соответствует переходу в состояние, коррелирующее с $\text{Rb}(6s\ ^2S_{1/2}) + \text{CF}_4(\nu_3 = 0)$. Этот

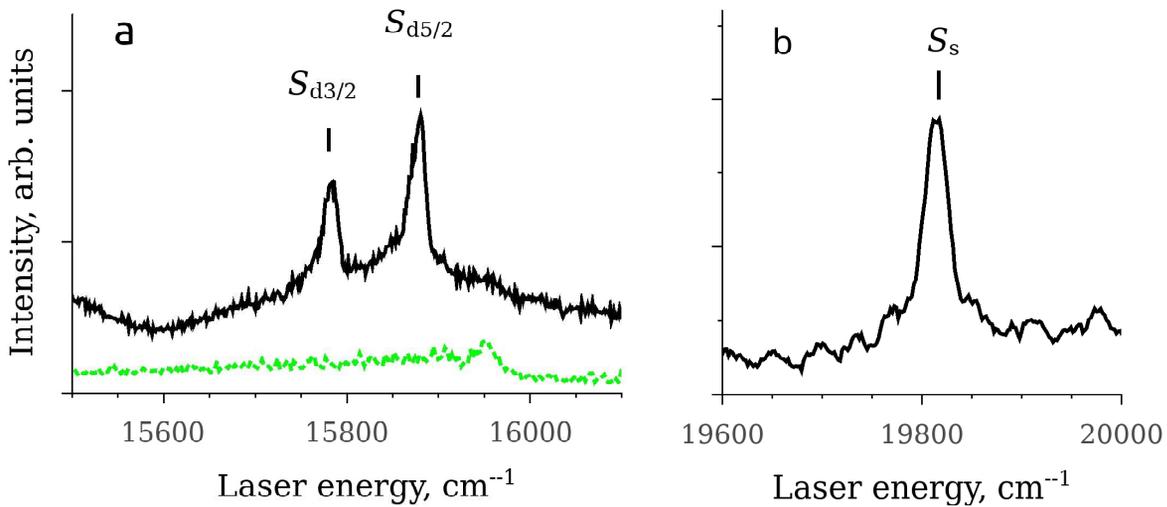


Рис. 4. (В цвете онлайн) *a*) Спектр возбуждения люминесценции на переходе $Cs(6p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 6s\ ^2S_{1/2})$ в смеси паров атомов Cs с CF_4 (сплошная черная линия) и Ar (штриховая зеленая), $[CF_4] = [Ar] = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, температура смеси $T = 180^\circ\text{C}$. Вертикальные линии $S_{d3/2}$ и $S_{d5/2}$ отвечают асимптотическим энергиям состояний $Cs(5d\ ^2D_{3/2,5/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$. *b*) Спектр возбуждения люминесценции той же самой смеси с CF_4 при $T = 172^\circ\text{C}$ в другой спектральной области. Вертикальная линия S_s отвечает асимптотической энергии состояния $Cs(7s\ ^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 1)$

асимптотически запрещенный переход является «родительским» по отношению спутнику S_s . Появление этой полосы в спектре обусловлено снятием оптического запрета в результате взаимодействия атома с молекулой. Это также справедливо и для асимптотически запрещенных переходов-спутников. Отличие «родительского» перехода от его спутника как по форме полосы, так и по величине ее смещения от асимптотической энергии перехода объясняется разными механизмами появления примесей резонансных состояний в волновой функции верхнего состояния этих переходов. Верхнее состояние спутника $Rb(6s\ ^2S_{1/2})CF_4(\nu_3 = 1)$ связано с резонансными состояниями $Rb(5p\ ^2P_{3/2,1/2})CF_4(\nu_3 = 0)$ дальнедействующим ДДВ, тогда как в случае верхнего состояния «родительского» перехода $Rb(6s\ ^2S_{1/2})CF_4(\nu_3 = 0)$ такое взаимодействие отсутствует и подмешивание резонансного состояния происходит при сравнительно малых межъядерных расстояниях в результате взаимодействия иной природы. В частности, состояние $Rb(6s\ ^2S_{1/2})$ может приобрести примеси резонансных состояний $Rb(5p\ ^2P_{3/2,1/2})$ в электрическом поле октупольного момента, которым обладает молекула CF_4 [18]. Отметим, что, по сравнению с диполем, поле октуполя значительно быстрее убывает с расстоянием, $1/R^3$ и $1/R^5$ соответственно.

Представляет также интерес вопрос о происхождении полосы $20700\ \text{см}^{-1}$ в спектре смеси Rb с CF_4 (см. рис. 2). В работе [19] представлены результаты неэмпирических расчетов потенциалов взаимодействия молекулы CF_4 с атомом Rb в основном $5s\ ^2S_{1/2}$ и возбужденных $5p\ ^2P_{1/2,3/2}$ состояниях. Исследовались две геометрии расположения атома относительно молекулы — на стороне ее вершины и на стороне основания, образованного тремя атомами F; в обоих случаях атом Rb находился на оси симметрии молекулы, проходящей через атом F в вершине, центральный атом C и центр «треугольника», образованного тремя атомами F. Расчеты выявили значительное влияние геометрического фактора на характер взаимодействия (вплоть до перехода от притяжения к отталкиванию для некоторых электронных состояний). Следствием зависимости потенциала от геометрического фактора является большая спектральная ширина переходов (по сравнению со случаем двухатомной молекулы RbAr). С учетом этого нельзя исключить, что полоса $20700\ \text{см}^{-1}$, как и полоса $20280\ \text{см}^{-1}$, также относится к переходу в состояние, сходящееся к $Rb(6s\ ^2S_{1/2}) + CF_4(\nu_3 = 0)$. К этому следует добавить, что дипольный момент этого асимптотически запрещенного перехода «по определению» сильно зависит от межъядерного расстояния, что может оказать существенное влияние

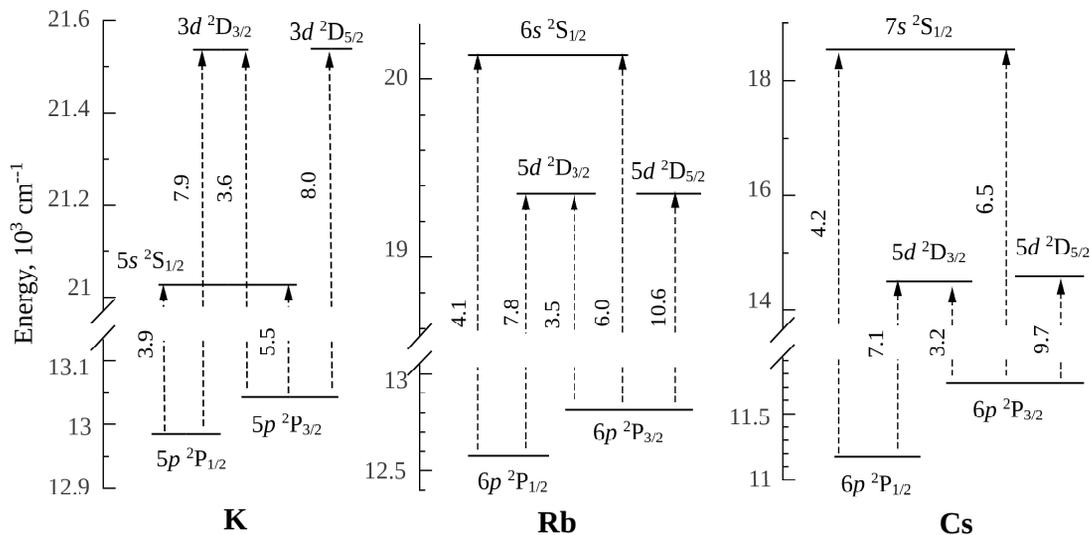


Рис. 5. Энергии состояний $np \ ^2P_{1/2,3/2}$, $(n-1)d \ ^2D_{3/2,5/2}$ и $(n+1)s \ ^2S_{1/2}$ атомов К ($n = 4$), Rb ($n = 5$) и Cs ($n = 6$). Стрелками показаны разрешенные оптические переходы. Рядом со стрелкой приводится дипольный момент перехода в единицах a_0e , где a_0 — борковский радиус, а e — заряд электрона [21]

на распределение интенсивности в спектре перехода.

Для однозначного отнесения полосы 20700 см^{-1} требуется дальнейшее исследование электронной структуры молекулы RbCF_4 и, в частности, расчет потенциалов состояний, коррелирующих с близлежащими (разность энергий $\Delta \approx 780 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 5) состояниями $\text{Rb}(6s \ ^2S_{1/2})$ и $\text{Rb}(4d \ ^2D_{3/2,5/2})$, а также функций дипольного момента оптических переходов в эти асимптотически запрещенные состояния при разных геометриях расположения атома и молекулы.

В заключение рассмотрим вопрос об относительной интенсивности спутников S_d и S_s . В нулевом приближении волновые функции молекулы ACF_4 могут быть представлены в виде произведения электронных волновых функций атома А и колебательных волновых функций молекулы. В первом порядке теории возмущений волновая функция данного состояния молекулы приобретает примеси состояний, с которыми данное состояние связано ДДВ. Для определенности рассмотрим волновую функцию состояния молекулы RbCF_4 , которое коррелирует с $\text{Rb}(6s \ ^2S_{1/2}) + \text{CF}_4(\nu_3 = 1)$, и ограничимся рассмотрением примесей, обусловленных ДДВ этого состояния с резонансными состояниями RbCF_4 , коррелирующими с $\text{Rb}(5p \ ^2P_{1/2,3/2})$.

В первом порядке теории возмущений волновая функция этого состояния имеет вид

$$\Psi^I(\text{Rb}(6s^2S_{1/2}), \text{CF}_4(\nu_3 = 1)) =$$

$$= c_0 \Psi(\text{Rb}(6s^2S_{1/2})) \Psi(\text{CF}_4(\nu_3 = 1)) + c_{R_1} \Psi(\text{Rb}(5p^2P_{1/2})) \Psi(\text{CF}_4(\nu_3 = 0)) + c_{R_2} \Psi(\text{Rb}(5p^2P_{3/2})) \Psi(\text{CF}_4(\nu_3 = 0)), \quad (8)$$

где $c_0 \approx 1$, а коэффициенты $c_{R_n} \ll 1$ определяются отношением матричного элемента ДДВ к величине энергетического зазора между взаимодействующими состояниями. Например, для коэффициента c_{R_1} можно записать

$$c_{R_1} = \frac{\mu_{(6s \leftrightarrow 5p_{1/2})} \mu_{\nu_3} \Phi(\Theta)}{R^3 \hbar(\omega_{S_s} - \omega_{5p_{1/2}})}, \quad (9)$$

где $\mu_{(6s \leftrightarrow 5p_{1/2})}$ и μ_{ν_3} — дипольные моменты переходов в атоме и молекуле, $\Phi(\Theta)$ — параметр, зависящий от относительной ориентации взаимодействующих диполей, а

$$\hbar(\omega_{S_s} - \omega_{5p_{1/2}}) = E(6s \ ^2S_{1/2}) + \hbar\nu_3 - E(5p \ ^2P_{1/2})$$

— «отстройка» энергии спутника S_s от энергии резонансного перехода $\text{Rb}(5p \ ^2P_{1/2} \leftrightarrow 5s \ ^2S_{1/2})$. Аналогичное выражение можно записать для коэффициента c_{R_2} .

Дипольный момент оптического перехода из основного состояния молекулы RbCF_4 в состояние (8) определяется выражением

$$\mu_{S_s} = \frac{\mu_{(5s \leftrightarrow 5p_{1/2})} \mu_{(6s \leftrightarrow 5p_{1/2})} \mu_{\nu_3} \Phi(\Theta)}{\hbar(\omega_{S_s} - \omega_{5p_{1/2}}) R^3} + \frac{\mu_{(5s \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{(6s \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{\nu_3} \Phi(\Theta)}{\hbar(\omega_{S_s} - \omega_{5p_{3/2}}) R^3}. \quad (10)$$

Аналогичные выражения можно получить для дипольных моментов переходов-спутников S_d . При этом выражение для дипольного момента спутника $S_{d5/2}$ содержит только одно слагаемое, так как состояние $\text{Rb}(4d\ ^2D_{5/2})$ связано оптически только с резонансным состоянием $\text{Rb}(5p\ ^2P_{3/2})$:

$$\mu_{S_{d5/2}} = \frac{\mu_{(5s \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{(4d_{5/2} \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{\nu_3} \Phi(\Theta)}{\hbar(\omega_{S_{d5/2}} - \omega_{5p_{3/2}}) R^3}. \quad (11)$$

Спутники S_d и S_s относятся к процессам типа (2). Подход к описанию этих процессов по сути аналогичен хорошо изученным процессам типа (1). Используя результаты работ [1, 20], для сечения поглощения в максимуме полосы $S_{d5/2}$ можно записать

$$\sigma_{S_{d5/2}} = \frac{2\pi}{\hbar^4} \left(\frac{\mu_{(5s \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{(4d_{5/2} \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{\nu_3}}{\omega_{S_{d5/2}} - \omega_{5p_{3/2}}} \frac{E}{v_{av} \rho_0} \right)^2, \quad (12)$$

где E — напряженность электрического поля лазера на частоте СЗП, v_{av} — средняя скорость движения атома, а $\rho_0 = (3C_6/8\hbar v_{av})^{1/5}$ — радиус Вейскопфа, где C_6 — коэффициент при слагаемом $1/R^6$ в разложении по степеням R потенциала конечного состояния (при этом потенциал начального состояния полагается не зависящим от R ; в общем случае ρ_0 зависит от разности потенциалов начального и конечного состояний [1]).

Как следует из выражения (12), сечение поглощения $\sigma_{S_{d5/2}}$ пропорционально квадрату отношения произведения дипольных моментов трех переходов к величине отстройки частоты СЗП от резонансной линии D_2 ,

$$\sigma_{S_{d5/2}} \propto \alpha_{S_{d5/2}} = \left(\frac{\mu_{(5s \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{(4d_{5/2} \leftrightarrow 5p_{3/2})} \mu_{\nu_3}}{\omega_{S_{d5/2}} - \omega_{5p_{3/2}}} \right)^2. \quad (13)$$

Согласно выражению (10) дипольный момент спутника S_s определяется суммой вкладов от ДДВ с обоими резонансными состояниями. Это также справедливо и для спутника $S_{d3/2}$. Соответствующие расчеты показывают, что параметры $\alpha_{S_{d5/2}}$, $\alpha_{S_{d3/2}}$, α_S относятся как 1 : 1.3 : 1.2 (К), 2.9 : 2.3 : 1.7 (Rb) и 9.8 : 6.3 : 2.4 (Cs).

Приведенные выше соотношения получены с использованием известных из литературы величин дипольных моментов переходов в атомах щелочных металлов [21]. На рис. 5 показаны энергии и дипольные моменты переходов между состояниями

$np\ ^2P_{1/2,3/2}$, $(n-1)d\ ^2D_{3/2,5/2}$ и $(n+1)s\ ^2S_{1/2}$ атомов К ($n=4$), Rb ($n=5$), Cs ($n=6$). Как можно видеть, дипольные моменты соответствующих переходов в разных атомах имеют близкие значения. Возрастающее α в ряду К, Rb и Cs прежде всего обусловлено уменьшением энергетического зазора между верхними состояниями СЗП и резонансными состояниями главного дублета. Отметим также, что различие величин $\alpha_{S_{d5/2}}$, $\alpha_{S_{d3/2}}$, α_S для данного атома сравнительно невелико. Это согласуется с экспериментальными данными. В частности, в согласии с расчетом интенсивности спутников S_d и S_s в спектре смеси К с CF_4 (см. рис. 1) близки. Показателен также и тот факт, что для атома Cs величина отношения $\alpha_{S_{d5/2}}/\alpha_{S_{d3/2}} \approx 1.4$ близка к экспериментальному значению отношения интенсивностей $I_{S_{d5/2}}/I_{S_{d3/2}} \approx 1.7$ (см. разд. 3.3). Приведенные выше оценки относительной интенсивности спутников не учитывают зависимость сечения от параметра ρ_0 . Отметим, что если различие энергий верхнего состояния перехода-спутника и резонансного состояния сравнимо с энергией ДДВ, то поведение потенциалов этих состояний при больших расстояниях между частицами определяется взаимодействием этого типа и, соответственно, величина C_6 может быть определена из соотношения $C_6 = (4/3)\mu_1^2\mu_2^2/\hbar\Delta\omega$, где μ_1, μ_2 — дипольные моменты и $\hbar\Delta\omega$ — разность энергий взаимодействующих состояний [20]. Спутники S_d и S_s не удовлетворяют этому условию, так как резонансные состояния находятся на огромном удалении (в масштабе энергии ДДВ). Для расчета C_6 требуется более детальные данные о потенциалах верхнего и нижнего состояний СЗП. Такие данные могут быть получены с использованием неэмпирических методов квантовой химии.

В заключение отметим, что при выводе соотношений (10) и (11) учитывались вклады только от резонансных состояний главного дублета. Однако такое приближение оправдано, так как дипольные моменты переходов из основного состояния $A(ns\ ^2S_{1/2})$ в резонансные состояния $A((n+k)p\ ^2P_{1/2,3/2}, k > 0)$ быстро уменьшаются с ростом главного квантового числа. Например, дипольный момент перехода $\text{Rb}(5s\ ^2S_{1/2} \leftrightarrow (5+k)p\ ^2P_{1/2})$ равен 4.5, 0.11, 0.013 в единицах a_0e соответственно для $k=0, 1, 2$ [21].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах возбуждения резонансной люминесценции атомов К, Rb и Cs в смеси с CF_4 обнаружены переходы-спутники, отвечающие

возбуждению атома в оптически запрещенные состояния $(n-1)d^2D_{3/2,5/2}$ или $(n+1)s^2S_{1/2}$, где $n = 4, 5, 6$ для К, Rb, Cs соответственно, с одновременным возбуждением колебаний молекулы CF_4 на частоте ИК-активной моды ν_3 с энергией кванта 1283 см^{-1} . Дипольный момент этих асимптотически ($R_{\text{A-CF}_4} \rightarrow \infty$) запрещенных переходов обусловлен взаимодействием дипольных моментов разрешенных оптических переходов $np^2P_{1/2,3/2} \leftrightarrow (n-1)d^2D_{3/2,5/2}$, $np^2P_{1/2,3/2} \leftrightarrow (n+1)s^2S_{1/2}$ в атоме с дипольным моментом перехода $\nu_3 = 0 \leftrightarrow \nu_3 = 1$ в молекуле CF_4 , в результате которого верхние состояния переходов-спутников приобретают примеси резонансных состояний $A(np^2P_{1/2,3/2})\text{CF}_4(\nu_3 = 0)$.

Проведенные в данной работе исследования спектров К и Cs в смеси с CF_4 по сути ограничиваются демонстрацией наличия переходов-спутников. Для смеси Rb + CF_4 получен ряд дополнительных результатов. В частности, для перехода Rb($5s^2S_{1/2} \leftrightarrow 4s^2S_{1/2}$) в спектрах наблюдался не только его спутник, но и сама полоса, отвечающая данному запрещенному переходу. Отметим также результаты исследования временных зависимостей сигналов резонансной люминесценции Rb в смеси с CF_4 при возбуждении на разных частотах, включая частоты спутников S_d и S_s . Аналогичные результаты могут быть получены и для атомов К и Cs.

Дальнейшие спектроскопические исследования смесей щелочных металлов с CF_4 , а также исследования кинетики релаксационных процессов в этих смесях при оптическом возбуждении, несомненно, представляют интерес. Для интерпретации результатов исследования и расчета сечений оптических переходов, включая переходы-спутники, необходимы надежные данные об электронной структуре молекул ACF_4 и, в частности, потенциалы электронных состояний, которые сходятся к состояниям $(n-1)d^2D_{3/2,5/2}$ и $(n+1)s^2S_{1/2}$ атома щелочного металла, а также функции дипольного момента оптических переходов в эти асимптотически запрещенные состояния при разных геометриях расположения атома и молекулы.

Сечение парного оптического перехода зависит от выполнения определенных условий и, в частности, от близости энергии этого перехода к энергии перехода в резонансное состояние одной из частиц. Такие резонансы являются результатом случайного стечения обстоятельств, что ограничивает число объектов исследования. Примером случайного резонанса является процесс (6). При этом исследова-

ние систем, где присутствуют такие резонансы, во многих случаях требует специальных экспериментальных условий. В частности, для исследования процессов типа (1) в смесях паров атомарных газов необходимы сравнительно высокие температуры для получения требуемых концентраций атомов, а также дополнительный источник света (лазер накачки) для возбуждения в резонансное состояние. Вероятно, вследствие случайного характера, а также требований к эксперименту, за период активного исследования этих процессов в 1970-х и 1980-х годах (см. Введение) последовал длительный спад, о чем свидетельствует анализ публикаций по этой тематике.

Как показывают исследования систем «атом + молекула CF_4 », парные переходы могут сравнительно легко наблюдаться даже при значительном удалении (порядка 10000 см^{-1}) от резонансных переходов, о чем убедительно свидетельствуют результаты данной работы. С этой точки зрения, парные переходы уже не являются «экзотическим» процессом, сечение которого критически зависит от случайного стечения обстоятельств, благодаря которому выполняется условие резонанса. Мы надеемся, что наша работа будет способствовать возобновлению интереса к исследованию парных оптических переходов.

Благодарности. Эксперименты выполнены на оборудовании Ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» СПбГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Гудзенко, С. И. Яковленко, ЖЭТФ **62**, 1686 (1972).
2. J. Szudy and W. E. Baylis, Phys. Rep. **266**, 127 (1996).
3. R. Hotop and R. Niemax, J. Phys. B **13**, L93 (1980).
4. J. C. White, G. A. Zdasiuk, J. F. Young, and S. E. Harris, Opt. Lett. **4**, 137 (1979).
5. V. A. Alekseev, A. A. Pastor, A. S. Pazgalev, P. A. Petrov, P. Yu. Serdobintsev, and T. A. Vartanyan, JQSRT **258**, 107339 (2021).
6. В. А. Алексеев, Н. К. Бибинов, И. П. Виноградов, Опт. Спектр. **73**, 269 (1992).
7. В. А. Алексеев, А. А. Пастор, П. Ю. Сердобинцев, Т. А. Вартамян, Письма ЖЭТФ **114**, 60 (2021).
8. V. A. Alekseev and N. Schwentner, Chem. Phys. Lett. **463**, 47 (2008).

9. V. A. Alekseev, J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Reberndt, *J. Chem. Phys.* **129**, 201102 (2008).
10. G. A. Pitz and M. D. Anderson, *Appl. Phys. Rev.* **4**, 041101 (2017).
11. M. Carlos, O. Gruson, C. Richard, V. Boudon, M. Rotger, X. Thomas, C. Maul, C. Sydow, A. Domanskaya, R. Georges, P. Souillard, O. Pirali, M. Goubet, P. Asselin, and T. R. Huet, *JQSRT* **201**, 75 (2017).
12. G. Moe, A. C. Tam, and W. Happer, *Phys. Rev. A* **14**, 349 (1976).
13. V. Dubourg, M. Ferray, J. P. Visticot, and B. Sayer, *J. Phys. B* **19**, 1165 (1986).
14. E. J. Bredford and F. Engelke, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 132 (1980).
15. D. Edvardsson, S. Lunell, and Ch. M. Marian, *Mol. Phys.* **101**, 2381 (2003).
16. Y. Lee, S. Lee, and B. Kim, *J. Phys. Chem. A* **112**, 6893 (2008).
17. M. D. Rotondaro and G. P. Perram, *Phys. Rev. A* **57**, 4045 (1998).
18. S. Brode, Ch. Kolmel, H. Schiffer, and R. Ahlrichs, *Z. Phys. Chem.* **155**, 23 (1987).
19. В. А. Алексеев, *Опт. Спектр.* **130**, 1343 (2022).
20. S. E. Harris and J. C. White. *IEEE J. Quant. Electron.* **12**, 972 (1977).
21. 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> [May 31, 2021]; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD; DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>