

ПРОЦЕССЫ ЗАСЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЛАЗЕРНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ПАРАХ КАЛИЯ

Я. П. Клявиньш и М. Л. Янсон

Сообщается о возбуждении уровней $3^2D_{3/2}$; 3P_1 и $5^2S_{1/2}$ атома калия и сплошной полосы димера при поглощении излучения аргонового лазера парами калия. Заселение указанных атомарных уровней и триплетного молекулярного состояния, ответственного за высвечивание сплошной полосы, происходит в зависимости от длины волны лазера в результате атомно-молекулярных столкновений непосредственно возбужденного димера K_2 ($C^1\Pi_u$) или же в результате прямых фотопереходов между квазимолекулярными состояниями при атом-атомных столкновениях. Определены константы скорости или эффективные сечения этих процессов.

В связи с получением генерации на электронных переходах щелочных димеров [1] в настоящее время обострилось внимание к изучению элементарных атомно-молекулярных процессов в оптически возбужденных парах щелочных металлов. Наши предыдущие работы показали, что заселение резонансных уровней 2P_j атомов щелочных металлов при облучении их паров нерезонансным излучением лазера происходит в результате столкновительной передачи энергии возбуждения от димеров [2], в результате фотодиссоциации [3] и преддиссоциации [4] различных электронных состояний щелочных димеров. Проведенные в настоящей работе исследования возбуждаемой Ag^+ -лазером флуоресценции паров калия при более высоких давлениях и в более широкой спектральной области обнаружили ряд новых процессов, которые связаны с переходами между мало изученными триплетными состояниями димера калия.

Использовалась обычная для экспериментов по лазерной флуоресценции установка [2], которая содержала монохроматор ДФС-12, охлажденный фотумножитель ФЭУ-83 (или ФЭУ-79), синхродетектор и самописец. Ячейки флуоресценции изготовлялись из специальных, безщелочных стекол и прогревались до температур $272^\circ C - 418^\circ C$, что соответствует диапазону концентрации атомов калия $2 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для возбуждения использовался аргоновый лазер М171-08 (Спектра Физикс). Часть экспериментов проведена в одночастотном режиме работы лазера, который обеспечивался с помощью тонкого внутривибрирующего эталона Фабри-Перо. Измерения квантовых потоков флуоресценции проводились путем сравнения с эталонной вольфрамовой банд-лампой.

1. В спектре флуоресценции кроме резонансных линий калия были обнаружены инфракрасные линии 1.17, 1.18, 1.24 и 1.25 мкм, свидетельствующие о заселении уровней $3^2D_{3/2, 5/2}$ и $5^2S_{1/2}$ атомарного калия. Экспериментально установлено, что их интенсивность линейно зависит от мощности лазера и примерно квадратично от концентрации невозбужденных атомов. Молекулярные серии калия не наблюдались, если возбуждение велось длинноволновыми линиями (514.5, 501.7, 496.5, 488 и 476.5 нм) Ag^+ -лазера.¹ Таким образом, в случае возбуждения паров калия названными лазерными линиями заселение уровней $3D$ и $5S$ нельзя объяснить столкновительной передачей энергии от электронно-возбужденных молекул к атомам. Линейная зависимость интенсивности инфракрасных линий от мощности возбуждения позволяет исключить из рассмотрения многофотонные и ступенчатые процессы. Исходя из энергети-

¹ Согласно данным [5], все линии Ag^+ -лазера попадают между полосами $B-X$ и $C-X$ димера калия.

Константы скорости нерезонансного возбуждения атомов калия (процесс (1))

$\lambda_{\text{возб.}},$ нм	$5^2S_{1/2}$		$3^2D_{5/2}; 3/2$	
	$\Delta E, \text{эВ}$	$\alpha, \text{см}^5$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\alpha, \text{см}^5$
476.5	-0.005	$4 \cdot 10^{-39}$	-0.07	$5 \cdot 10^{-39}$
488.0	-0.06	$1 \cdot 10^{-40}$	-0.13	$1 \cdot 10^{-40}$
496.5	-0.11	$1 \cdot 10^{-40}$	-0.17	$1 \cdot 10^{-40}$
501.7	-0.14	$1 \cdot 10^{-40}$	-0.20	$1 \cdot 10^{-40}$
514.5	-0.20	$8 \cdot 10^{-41}$	-0.26	$1 \cdot 10^{-40}$

ческих соображений невозможны и диссоциативные процессы, дающие атомы калия в $3D$ - и $5S$ - состояниях. Вышесказанное дает основание считать, что за заселение уровней $3D$ и $5S$ в случае возбуждения длинноволновыми линиями Ag^+ -лазера ответственно нерезонансное возбуждение атомов лазерным излучением при поглощении фотона парой сталкивающихся атомов ²



Как известно, $S-S$ и $S-D$ переходы свободного атома даже в случае резонанса запрещены для дипольного излучения. Во всех рассматриваемых случаях процесс (1) является эндотермическим и поглощение происходит с отталкивательного квазимолекулярного состояния $^3\Sigma_u^+$.

Из целого ряда термов, образованных конечными состояниями $\text{K}(4S) + \text{K}(5S)$ и $\text{K}(4S) + \text{K}(3D)$, фотопереходами с $^3\Sigma_u^+$ связаны лишь $^3\Sigma_g^+$ и $^3\Pi_g$ состояния. Таким образом, процесс (1) должен рассматриваться как поглощательный переход между квазимолекулярными состояниями $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^+$ или $^3\Sigma_u^+ - ^3\Pi_g$. Свободные атомы в $5S$ и $3D$ состояниях образуются в результате распада возбужденной квазимолекулы ($^3\Sigma_g^+$ или $^3\Pi_g$), если кинетическая энергия сталкивающихся атомов достаточна для этого

(рис. 1). При таком развитии системы по одному из адиабатических термов могут происходить неадиабатические переходы между термами, приводящие в конечном итоге к заселению обоих $5S$ - и $3D$ -состояний. Учет неадиабатических переходов ранее успешно применялся для объяснения распределения по компонентам тонкой структуры 2P_j -продуктов фото- и преддиссоциации через терм $B^1\Pi_u$ [3]. В данном случае проведение количественных оценок затруднено, однако близкие значения константы скорости процесса (1) для $5S$ и $3D$ уровней (таблица), по нашему мнению, указывают на важную роль переходов между термами при распаде возбужденной квазимолекулы.

Экспериментально константа скорости процесса (1) определялась по абсолютным измерениям квантовых потоков атомной флуоресценции и лазерного возбуждения (таблица). В связи с этим ошибка определения α довольно высока и составляет $\sim 50\%$. Теоретический расчет константы скорости процесса (1) предполагает знание хода термов и зависимости дипольного момента перехода от межъядерного расстояния. В случае малых энергетических расстройек, когда

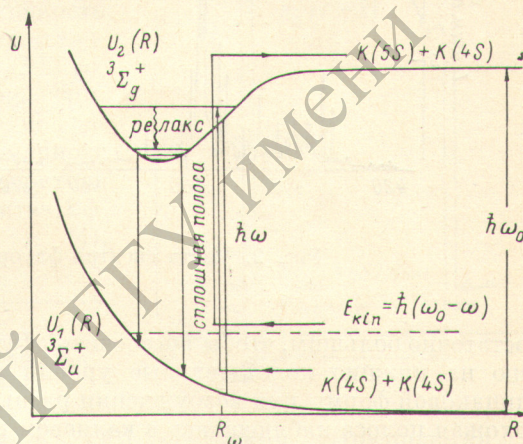
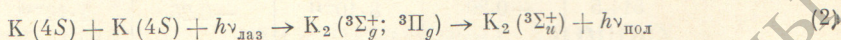


Рис. 1. Схема нерезонансного возбуждения атомов калия в состояние $5S$.

² Ранее наблюдалось сильно нерезонансное возбуждение разрешенных переходов Rb и Cs при поглощении мощного лазерного излучения парой сталкивающихся атомов [8].

переходы локализованы при больших межъядерных расстояниях, теоретическая оценка константы скорости дает 10^{-39} см^5 [6, 7].

2. Поглощение фотона парой сталкивающихся атомов с кинетической энергией меньшей, чем необходима для разлета возбужденной квазимолекулы, должно привести к возбуждению стабильного молекулярного состояния (рис. 1) и к высвечиванию сплошной полосы при обратном переходе на триплет основного состояния $^3\Sigma_u^+$. Была обнаружена весьма слабая сплошная полоса с максимумом при 572.5 нм и, если возбуждение паров калия велось ранее указанными длинноволновыми линиями Ag^+ -лазера, ее высвечивание может быть объяснено в рамках следующей модели:



Верхнее состояние этого перехода, по-видимому, коррелирует с невозбужденным атомом калия и атомом в $5S$ - или $3D$ -состояниях. Дополнительно следует отметить, что время жизни верхнего $^3\Sigma_g^+$ или $^3\Pi_g$ состояния должно быть

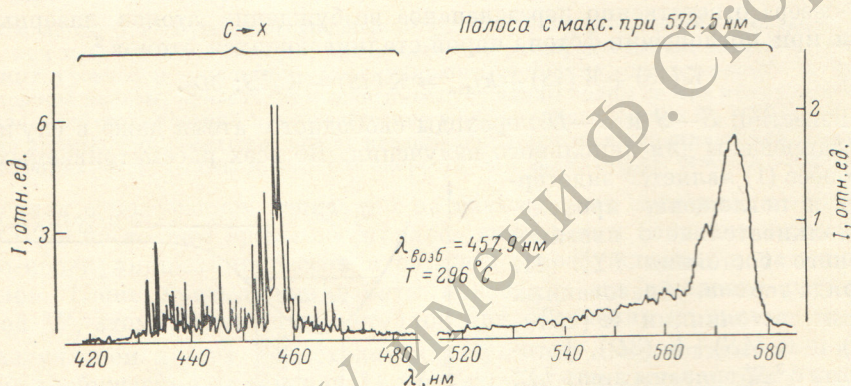
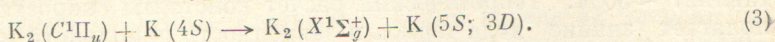


Рис. 2. Часть спектра флуоресценции паров калия.

достаточно большим, чтобы обеспечить эффективную столкновительную релаксацию на нижние колебательные уровни и после этого высвечивание полосы одинаковой формы при возбуждении разными линиями Ag^+ -лазера. В работе [9] похожая полоса наблюдалась в калиевом разряде и была объяснена рекомбинацией двух атомов $\text{K}(4^2P_j)$. Время затухания ее оказалось $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, что подтверждает наше предположение о существовании сравнительно долгоживущего триплетного состояния. Из измерений квантовых потоков флуоресценции оценена константа скорости процесса (2) $\sim 10^{-39} \text{ см}^5$.

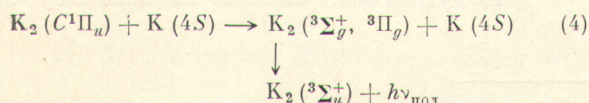
3. В случае возбуждения коротковолновыми линиями Ag^+ -лазера (454.5, 457.9 и 465.8 нм) в спектре флуоресценции кроме атомных линий и сплошной полосы в районе 572.5 нм наблюдались и молекулярные серии $C-X$ перехода K_2 (рис. 2), вызванные поглощением лазерного излучения с термически заселенных высоких колебательно-вращательных уровней $X^1\Sigma_g^+$ состояния. Чтобы решить вопрос о возбуждении $5S$ и $3D$ уровней атома и сплошной полосы был поставлен следующий эксперимент. Частота Ag^+ -лазера сканировалась в одночастотном режиме вдоль контура усиления в пределах 10 ГГц. При этом одновременно записывались изменения интенсивности инфракрасных линий (или полосы) и интенсивности широкого участка $C-X$ полосы. Совпадение характера изменений (рис. 3) доказывает определяющую роль передачи энергии с $C^1\Pi_u$ состояния в заселении $5S$ и $3D$ уровней атома калия



В случае возбуждения паров калия длинноволновыми линиями, которые не заселяют $C^1\Pi_u$ состояние, не было обнаружено существенного изменения интенсивности инфракрасных линий при сканировании частоты лазера. Это еще раз подтверждает протекание в данном случае процесса (1), так как столь малое

изменение частоты не должно влиять на эффективность нерезонансного возбуждения при атомных столкновениях.

При сканировании частоты коротковолновых линий Ag^+ -лазера изменения интенсивности в максимуме сплошной полосы также качественно согласуются с изменениями интенсивности $C-X$ перехода. С увеличением концентрации атомов, отношение интенсивности сплошной полосы (при 572.5 нм) к интенсивности $C-X$ перехода растет линейно до концентрации $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее наблюдается тенденция перехода линейной зависимости к насыщению.³ Эти экспериментальные факты совместно с энергетическими соображениями позволяют высвечивание сплошной полосы объяснить как индуцированный столкновениями перевод K_2 из $C^1\Pi_u$ состояния на близлежащее связанное триплетное состояние $^3\Sigma_u^+$ или $^3\Pi_g$, с которого разрешен излучательный переход на основное отталкивательное состояние $^3\Sigma_u^+$



Коротковолновый «хвост» сплошной полосы (рис. 2) растет с увеличением концентрации примерно так же как интенсивность линий $C-X$ перехода и может соответствовать переходам на высокие уровни $X^1\Sigma_g^+$ состояния, лежащие вблизи предела диссоциации. Измерение интенсивностей инфракрасных линий с уровнями $5S$ и $3D$ атомарного калия, сплошной полосы и $C-X$ перехода димера калия позволяет определить эффективные сечения процессов (3) и (4),

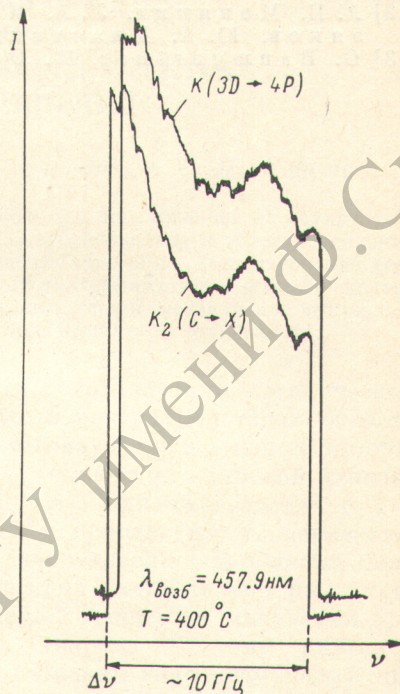


Рис. 3. Запись интенсивности флуоресценции при сканировании частоты лазера.

если известно время жизни димера K_2 $C^1\Pi_u$ состояния. Предполагая $\tau \approx 50 \cdot 10^{-9} \text{ с}$,⁴ получено $Q \sim 10^{-14} \text{ см}^2$.

В настоящее время довольно отчетливо проявляются уже три механизма возбуждения сплошной полосы (572.5 нм) димера калия. Кроме рассмотренных в данной работе процессов (2) и (4), ранее было указано [9], что похожая полоса возбуждается при сильно экзотермическом процессе рекомбинации двух резонансно возбужденных атомов калия $\text{K} (4^2P_j)$. В заключение следует отметить, что исследование связанных-свободных переходов щелочных димеров и механизмов их возбуждения представляет также интерес в связи с перспективностью получения на них перестраиваемой генерации [10, 11].

Л и т е р а т у р а

- [1] В. Wellegehausen. IEEE J. Quantum Electronics, 15, 1108, 1979.
 [2] Э. К. Копейкина, М. Л. Янсон. Опт. и спектр., 41, 378, 1976.
 [3] В. Б. Грушевский, С. М. Папернов, М. Л. Янсон. Опт. и спектр., 44, 809, 1978.

³ Это может быть вызвано тушением полосы обратными переходами процесса (4), если время жизни верхнего состояния относительно большое.

⁴ Проведенный в работе [12] статистический анализ известных вероятностей переходов двухатомных молекул позволяет ожидать, что время жизни $\text{K}_2 (C^1\Pi_u)$ не более чем в три раза отличается от времени жизни $\text{Rb}_2 (C^1\Pi_u)$ [13].

- [4] E. K. Kraulina, S. M. Papernov, M. L. Janson. Chem. Phys. Lett. 63, 531, 1979.
- [5] S. N. Suchard, J. E. Melzer. Spectroscopic Data: v. 2. Homonuclear Diatomic Molecules.IFI/Plenum, N. Y., 1976.
- [6] J. P. Klavins, M. L. Janson, G. V. Shlyapnikov. Sixth International Conference on Atomic Physics. Abstracts, Riga, 1978.
- [7] Г. В. Шляпников, И. П. Шматов, Я. П. Клявиньш, М. Л. Янсон. Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов. Латв. ГУ, Рига, 1979.
- [8] А. М. Бонч-Бруевич, С. Г. Пржибельский, А. А. Федоров, В. В. Хромов. ЖЭТФ, 71, 1733, 1976.
- [9] Y. P. Korchevoi, V. I. Lukashenko, S. N. Lukashenko. Physica Scripta, 19, 271, 1979.
- [10] J. P. Woerdmann. Opt. Commun., 26, 216, 1978.
- [11] D. D. Kopowalow, P. S. Julienne. J. Chem. Phys., 72, 5845, 1980.
- [12] А. П. Монякин, Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко, Ю. Я. Кузьяков, Ю. А. Пластинин. Опт. и спектр., 48, 22, 1980.
- [13] G. Baumgartner, W. Demtröder, M. Stock. Z. Phys., 232, 462, 1970.

Поступило в Редакцию 29 сентября 1980 г.