

# УШИРЕНИЕ ДВУХФОТОННОГО РЕЗОНАНСА В АТОМЕ ЦИНКА ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С МОЛЕКУЛАМИ $\text{CO}_2$ , CO И NO

*П. А. Боян, Дм. Э. Закревский, Н. В. Фатеев\**

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2003 г.

Экспериментально исследовано уширение двухфотонного резонанса в атоме цинка на переходе  $4s^1S_0 - 6s^3S_1$  при поглощении двух встречных волн с небольшой отстройкой от промежуточного состояния при столкновениях с молекулами  $\text{CO}_2$ , CO и NO. Измерены абсолютные значения сечения уширения, которые значительно превышают газокинетические и составляют для  $\text{CO}_2$ , CO и NO соответственно  $(9.4 \pm 2.4, 6.5 \pm 1.6, 3.9 \pm 1.0) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ . Полученные аномально большие значения констант скоростей и сечений объясняются процессом эффективного резонансного тушения возбужденных состояний атомов молекулярным ударом, в результате которого энергия возбуждения атомов переходит в колебательно-вращательные степени свободы молекул.

PACS: 32.70.Jz, 34.50.Rk, 82.20.Gk

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования столкновений электронно-возбужденных атомов с молекулами интенсивно проводятся уже в течение длительного времени, см., например, [1, 2]. При таких столкновениях происходит множество разнообразных процессов: тушение возбужденных состояний, ионизация, химические реакции. Их исследование важно для понимания кинетики столкновений, физики плазмы и лазеров, лазерного разделения изотопов и др. Наиболее распространенным способом измерений абсолютных значений константы скорости таких процессов является регистрация временной зависимости амплитуды сигнала флуоресценции с возбужденных уровней в зависимости от концентрации другого газа. Другим альтернативным способом регистрируются ширины линий возбужденных состояний атомов. Этот метод также дает информацию о величинах сдвига линии поглощения, обусловленных различными физическими процессами. Первые исследования были выполнены классическими методами поглощения [3]. Для того чтобы превысить эффект доплеровского уширения, эксперименты проводятся при высоких давлениях газа. Позднее

стал применяться метод, предложенный в [4] и основанный на одновременном поглощении атомом двух фотонов с одинаковыми энергиями и противоположно направленными импульсами. В этом случае контур линии поглощения определяется только однородным уширением. Отсутствие доплеровского уширения позволяет проводить эксперименты при сравнительно низких давлениях (на несколько порядков меньше, чем для однофотонного метода), спектральное разрешение определяется только источником возбуждения.

Экспериментальное исследование уширения и сдвига резонансов двухфотонного поглощения к настоящему времени выполнено в основном лишь для ридберговских атомов щелочных металлов [5–7]. Это связано с тем, что для экспериментальной реализации двухфотонного поглощения для других элементов требуется интенсивный узкополосный источник перестраиваемого излучения в ультрафиолетовой области спектра.

В данной работе впервые экспериментально исследовано уширение двухфотонного резонанса на переходе  $4s^1S_0 - 6s^3S_1$  в атоме цинка при столкновениях с молекулами  $\text{CO}_2$ , CO и NO. В этом случае легко регистрируется изотопная структура, скрытая доплеровским уширением. Интерес к данному переходу вызван тем, что он вовлечен в процесс возбуж-

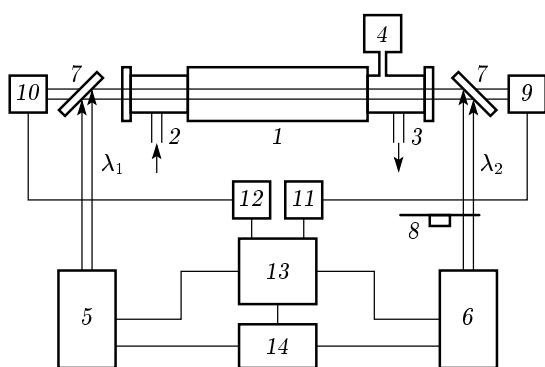
\*E-mail: fateev@isp.nsc.ru

дения атомов цинка при фотохимическом лазерном разделении его изотопов [8].

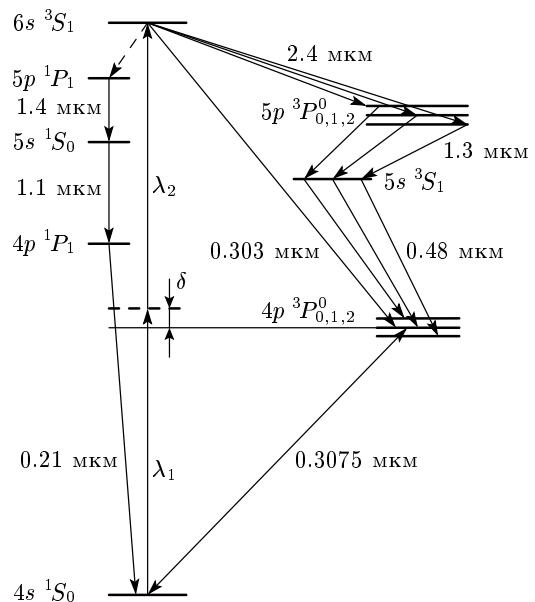
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты были проведены на установке для лазерного разделения изотопов цинка [8]. Схема установки для возбуждения атомов цинка приведена на рис. 1. Возбуждение осуществлялось в камере взаимодействия, которая представляла собой горизонтально расположенный кварцевый цилиндр (диаметр 3 см, длина 100 см). На дне находился гранулированный цинк с остаточными примесями других элементов менее  $10^{-4}\%$ . Область взаимодействия нагревалась внешней печью, с автоматической регулировкой температуры, измеряемой термопарой хромель–алиюмель с точностью  $0.5^\circ\text{C}$ . После тщательного обезгаживания в вакууме при откачке магниторазрядным насосом через область взаимодействия прокачивался исследуемый газ со скоростью 0.5 л/с. Газ откачивался форвакуумным насосом, давление измерялось манометром Маклеода. В работе применялись  $\text{CO}_2$  с остаточными примесями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) менее 1 %,  $\text{CO}$  (с примесями  $\text{O}_2$ , муравьиная кислота) менее 0.5 %,  $\text{NO}$  (с примесями  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) менее 0.5 %. Контрольные эксперименты проводились с гелием и аргоном. Рабочая температура камеры составляла  $275^\circ\text{C}$ , при этом расчетная концентрация атомов цинка в области взаимодействия равна  $7 \cdot 10^{12} \text{ ат./см}^3$ .

Возбуждение атомов цинка в состояние  $6s\ ^3S_1$



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — камера взаимодействия; 2 — напуск газа; 3 — откачка газа; 4 — манометр; 5, 6 — лазерные системы; 7 — зеркала; 8 — механический прерыватель; 9, 10 — приемники излучения; 11, 12 — селективные вольтметры; 13 — компьютер; 14 — измеритель длины волны лазерного излучения



**Рис. 2.** Схема рабочих уровней атома цинка

осуществлялось по схеме, изображенной на рис. 2, двумя встречными пучками с длинами волн  $\lambda_1 = 0.307 \text{ мкм}$  и  $\lambda_2 = 0.303 \text{ мкм}$  от параллельных лазерных систем, описанных в [9]. В качестве за дающего генератора использовался одночастотный непрерывный лазер на красителе, накачиваемый излучением  $\text{Ar}^+$ -лазера. Узкополосное излучение с шириной линии менее 5 МГц усиливалось в трехкаскадной системе усилителей, накачиваемых излучением импульсного  $\text{Cu}$ -лазера. Усиленное таким образом излучение удваивалось в нелинейном кристалле ВВО. Средняя мощность каждого излучения в камере взаимодействия составляла примерно 1 Вт, длительность импульса — 10 нс, ширина линии — не более 40 МГц, частота повторения — 12 кГц, диаметр лазерных пучков — 1 см. Импульсы встречных волн совмещались оптической линией задержки таким образом, чтобы максимумы мощности во времени совпадали в середине области взаимодействия с парами цинка. Поляризации обеих волн линейные и ортогональны друг к другу, поскольку для односторонних поляризаций рассматриваемый двухфотонный переход запрещен [10]. Частоты были отстроены от точного резонанса с уровнем  $4p\ ^3P_1^0$  на 9 ГГц. Это обстоятельство, а также близость энергий двух встречных фотонов обеспечивает уменьшение доплеровского уширения, что позволяет разрешить изотопную структуру. После возбуждения атомов цинка в верхнее состояние  $6s\ ^3S_1$  оно распадается в

системе прямых и каскадных оптических переходов в долгоживущие (время жизни 10 мкс) уровни  $4p^3P_j^0$ . Двухфотонное поглощение регистрировалось по сигналу люминесценции на длинах волн 1.3 и 0.48 мкм германиевым фотодиодом 9 (см. рис. 1) и селективным вольтметром 11 на частоте модуляции (130 Гц) мощности одного из пучков с помощью механического прерывателя. Эта методика регистрации давала лучшее отношение сигнал/шум по сравнению с прямой регистрацией поглощения УФ излучения фотодиодом 10 и селективным вольтметром 12. Сигналы с селективного вольтметра регистрировались компьютером при плавном изменении длины волны одного из пучков и постоянной длине волны другого. Каждая измеряемая точка соответствовала времени измерения 10 мс (усреднялись около ста лазерных импульсов). Одновременно регистрировалась длина волны перестраиваемого излучения с помощью измерителя длины волны. Абсолютная погрешность измерения частоты УФ излучения составляла 400 МГц, а относительная погрешность за время измерения 1 мин — менее 20 МГц.

### 3. ФОРМА ЛИНИИ ДВУХФОТОННОГО РЕЗОНАНСА В АТОМЕ ЦИНКА

Для количественного определения ширины линии двухфотонного резонанса на переходе  $4s^1S_0 - 6s^3S_1$  (будем обозначать состояния соответственно  $g$  и  $f$ ) необходимо определить форму линии поглощения для встречных волн с неравными частотами и малой отстройкой  $\delta$  частот излучения от промежуточного состояния  $4p^3P_1^0$ , которое обозначим через  $n$ . При фиксированной частоте  $\nu_1$  и перестраиваемой  $\nu_2$  возбуждающего излучения и частот  $\nu_{fn}$ ,  $\nu_{ng}$  переходов в атоме величина  $\delta$  определяется условием

$$\delta = \nu_1 - \nu_{ng} \approx \nu_{fn} - \nu_2 > 0. \quad (1)$$

Требование резонанса приводит к условию

$$\nu_1 + \nu_2 + (\nu_2 - \nu_1) \frac{v}{c} = \nu_{fg}, \quad (2)$$

где  $v$  — проекция скорости атома на направление распространения излучений. Согласно [11], скорость двухфотонного перехода  $g \rightarrow f$  в поле двух встречных волн определяется выражением

$$W_{gf}(\nu_2) = \frac{\Omega_1^2 \Omega_2^2}{4\delta^2} \times \\ \times \gamma \left\{ \left[ \nu_0 + (\nu_1 - \nu_2) \frac{v}{c} - \nu_1 - \nu_2 - \Delta \right]^2 + \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  — частоты Раби для однофотонных переходов  $g \rightarrow n$  и  $n \rightarrow f$ ,  $\gamma$  — ширина линии двухфотонного перехода,  $\Delta$  — сдвиг частоты резонанса. Величина  $\gamma$  определяется суммарным вкладом различных процессов радиационного и столкновительного уширений:

$$\gamma = \gamma_0 + kn/\pi, \quad (4)$$

где  $k$  — константа скорости столкновительного уширения,  $n$  — концентрация молекул,  $\gamma_0$  — ширина перехода в отсутствие столкновений. Усреднение выражения (3) по максвелловскому распределению атомов по скоростям дает контур с уменьшенной доплеровской шириной  $(\nu_1 - \nu_2)u/c$ , где  $u$  — наиболее вероятная скорость атомов в газе. Эта остаточная доплеровская ширина двухфотонного резонанса равна 16 МГц, что меньше других величин (ширины спонтанного и вынужденных переходов с верхнего уровня, ширины линии излучения лазеров), не зависящих от скорости атомов. В результате для частотной зависимости вероятности двухфотонного поглощения имеем

$$W_{gf}(\nu_2) = \\ = \frac{\Omega_1^2 \Omega_2^2}{4\delta^2} \gamma \left\{ [\nu_0 - \nu_1 - \nu_2 - \Delta]^2 + \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \right\}^{-1}. \quad (5)$$

Контур линии поглощения оказывается сдвинутым относительно центра на величину  $\Delta$ , определяемую суммарным вкладом столкновительного сдвига  $\Delta_{col}$  и полевого сдвига, вызванного полем на частоте  $\nu_2$ :

$$\Delta = \Delta_{col} + \Omega_2^2/4\delta. \quad (6)$$

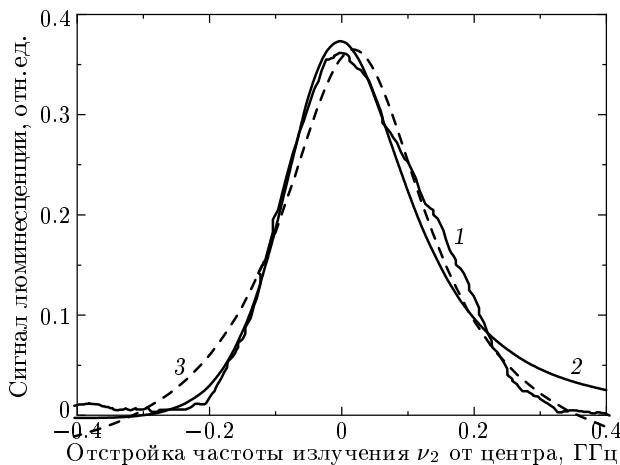
Силы осцилляторов рабочих переходов в атоме цинка,  $f_{ng} \approx 1.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $f_{fn} \approx 1.6 \cdot 10^{-2}$  [12], различаются на два порядка. При равных интенсивностях возбуждающего излучения полевой сдвиг на переходе  $f-n$  приводит к увеличению частоты перехода примерно на 200 МГц при значении импульсной мощности  $I = 10$  кВт/см<sup>2</sup> и оказывается сравнимым с экспериментально наблюдаемой шириной резонанса.

За время импульса излучения  $\tau = 10$  нс в области взаимодействия возбуждается в  $6s^3S_1$  состояние следующее число атомов:

$$N_f(\nu_2) = \frac{\Omega_1^2 \Omega_2^2 N_1 V \gamma \tau}{4\delta^2 [(\Delta\nu)^2 + (\gamma/2)^2]}, \quad (7)$$

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1 - \nu_2 - \Delta,$$

где  $N_1$  — концентрация атомов в основном состоянии,  $V$  — объем области взаимодействия лазерного



**Рис. 3.** Спектр двухфотонного поглощения изотопа  $^{64}\text{Zn}$ : 1 — эксперимент при  $T = 548$  К,  $P_{\text{CO}_2} = 1$  Торр,  $\delta = 9$  ГГц; 2 и 3 — аппроксимация экспериментальных значений методом наименьших квадратов соответственно по формулам (9) и (8)

излучения с атомами. Величина поглощенной мощности излучения определяется числом возбужденных атомов и монотонно убывает с увеличением  $\gamma$ . Оценки с помощью выражения (7) показывают, что за один импульс в области взаимодействия возбуждается около 10 % атомов. Это согласуется с расчетом числа поглощенных фотонов при 1-процентном поглощении излучения. Возбужденные атомы могут релаксировать (девозбуждаться) по нескольким каналам при суммарном времени жизни  $1/2\gamma$ . Сигнал регистрируемой люминесценции определяется при этом соотношением

$$S(\nu_2) = CN_f(\gamma_1 + k_1 n)/\gamma,$$

где  $\gamma_1$  — скорость распада уровня по данному каналу в отсутствие тушащих столкновений с молекулами,  $C$  — постоянный коэффициент. Таким образом, для экспериментально регистрируемого сигнала имеем выражение

$$S(\nu_2) = \frac{C\Omega_1^2\Omega_2^2N_1V\tau(\gamma_1 + k_1 n)}{4\delta^2 [(\Delta\nu)^2 + (\gamma/2)^2]}. \quad (8)$$

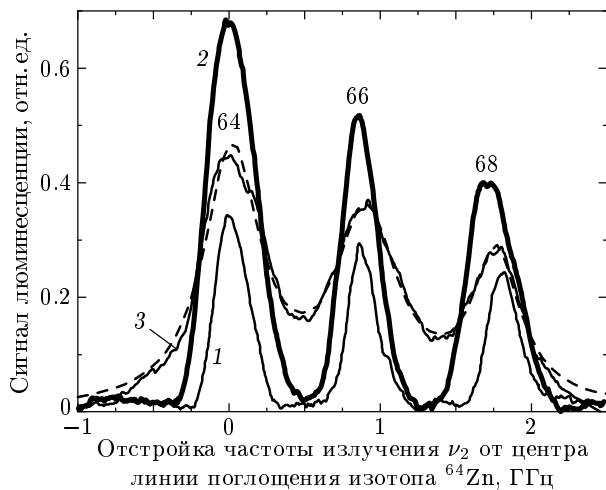
Отметим, что величина  $S(\nu_2)$  растет с увеличением скорости релаксации уровня  $f$ , так как это приводит к возрастанию населеностей низколежащих уровней, на которые переходят атомы из  $f$  состояния и с которых регистрируется спонтанное или вынужденное излучение. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость от изменения частоты  $\nu_2$  сигнала люминесценции для изотопа  $^{64}\text{Zn}$  (кривая 1),

полученная при температуре  $T = 548$  К, давлении  $P_{\text{CO}_2} = 1$  Торр и  $\delta = 9$  ГГц. В отличие от (8) контур двухфотонного поглощения имеет асимметричный вид, и это наблюдается для всех экспериментально регистрируемых спектров. Асимметричная форма линии обусловлена флуктуациями интенсивности излучения от импульса к импульсу (до 10 %). Каждая измеряемая точка получена путем усреднения сигнала за более чем 100 импульсов. В этом случае можно показать, что усреднение величины  $S(\nu_2)$  по интервалу изменения интенсивности излучения в первом приближении дает следующее выражение для экспериментально регистрируемого сигнала:

$$S_{\text{exp}}(\nu_2) = \frac{A}{(\Delta\nu - a)^2 + (\gamma/2)^2} \times \\ \times \left( 1 + \frac{B\Delta\nu}{(\Delta\nu - a)^2 + (\gamma/2)^2} \right), \quad (9)$$

где параметры  $A$ ,  $B$ ,  $a$ , не зависящие от  $\nu_2$ , подбираются путем аппроксимации экспериментальных данных. На рис. 3 приведены зависимости (кривые 2 и 3), соответствующие аппроксимации экспериментальных данных по формуле (9) и лоренцевым контурам (8) методом наименьших квадратов. В случае аппроксимации по формуле (9), описывающей асимметричный контур, погрешность определения  $\gamma$  оказывается немного меньше, чем для лоренцева контура, а абсолютное значение больше. Обработка нескольких экспериментальных кривых обоими способами дает значения  $\gamma$ , различающиеся не более чем на 15 %, что лежит в пределах точности измерения других параметров. Поэтому ввиду громоздкости обработки по формуле (9) экспериментальные данные аппроксимировались в работе лоренцевым контуром.

Впервые экспериментальная реализация двухфотонного поглощения двух встречных волн с малой отстройкой от промежуточного состояния была проведена в работе [13] на переходе  $3S-4D$  атома натрия, однако форма линии не исследовалась. Линия двухфотонного поглощения при импульсном возбуждении кроме основного контура может иметь широкий симметричный пьедестал за счет малой длительности излучения (несколько наносекунд) и большой величины импульсной мощности (несколько десятков МВт/см<sup>2</sup>). Это было экспериментально продемонстрировано для атома гелия на переходе  $2S-3S$  [14]. В нашем случае пьедестал не наблюдался из-за значительно меньшей импульсной мощности.

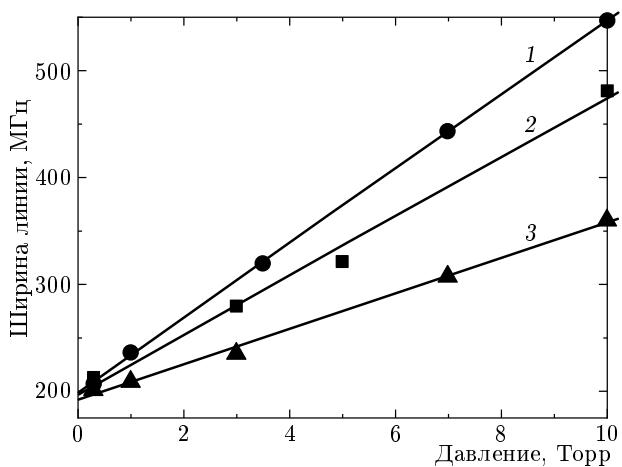


**Рис. 4.** Спектры двухфотонного поглощения в атоме цинка на переходе  $4s\ ^1S_0-6s\ ^3S_1$  при давлениях  $P_{\text{CO}_2} = 0.3$  Торр (1), 1 Торр (2), 7 Торр (3); штрихи — аппроксимация кривой 3 лоренцевым контуром. Вверху над пиками указан номер изотопа

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты с разными газами проведены при одинаковой температуре  $T = 548$  К и  $\delta = 9$  ГГц. На рис. 4 приведены спектры люминесценции, полученные при различных давлениях  $\text{CO}_2$  в камере взаимодействия. Поскольку цинк природного содержания состоит в основном из четных изотопов 64 (48.6 %), 66 (27.9 %), 68 (18.8 %), то экспериментально они и регистрируются. Изотопные сдвиги на этом двухфотонном переходе составили  $\Delta\nu_{66,64} = 860$  МГц и  $\Delta\nu_{68,66} = 930$  МГц. Эти значения несколько отличаются от значений  $\Delta\nu_{66,64} = 689$  МГц и  $\Delta\nu_{68,66} = 677$  МГц, полученных ранее в [15] на одиночнофотонном переходе  $4s\ ^1S_0-4p\ ^3P_1$ . Как видно на рис. 4, при увеличении давления в области взаимодействия происходит уширение спектра. Штриховой кривой на этом рисунке представлена аппроксимация спектра тремя лоренцевыми контурами при  $P_{\text{CO}_2} = 7$  Торр. Анализ полученной таким образом экстраполяции показал, что в пределах 5 % ширина  $\gamma$  для трех изотопов совпадает для всех регистрируемых спектров.

На рис. 5 представлены результаты измерения ширины линии двухфотонного поглощения в зависимости от давления газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  в области взаимодействия. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямой линией. По наклону прямых определены значения уширения двух-



**Рис. 5.** Зависимость ширины линии двухфотонного поглощения от давления газа: 1 —  $\text{CO}_2$ ; 2 —  $\text{CO}$ ; 3 —  $\text{NO}$

фотонного резонанса в атоме цинка в присутствии разных газов. Полученные результаты представлены в таблице. По формуле (4) определены абсолютные значения константы скорости процесса. Сечения столкновительного уширения вычислены по формуле  $\sigma = k/\bar{v}$ , где  $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}$  — среднее значение относительной скорости двух различных частиц в газе [16]. Аппроксимация прямой на рис. 5 в область нулевых давлений дает значение начального уширения  $\gamma_0 = 200$  МГц. Данная величина помимо штарковского уширения обусловлена также распадом уровня  $6s\ ^3S_1$  за время, значительно меньшее, чем время 30 нс спонтанного распада [17]. Это обусловлено возникновением сверхизлучения на нижние состояния из-за больших значений сечения оптических переходов,  $\sigma_{6s-5p} \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$  и  $\sigma_{6s-4p} \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ . В этом случае легко выполняется условие возникновения сверхизлучения на длине  $L$  ( $\sigma N_f L > 10$ ), которое сильно сокращает время жизни верхнего уровня.

На рис. 6 представлены спектры двухфотонного поглощения, полученные при прямой регистрации поглощенной средней мощности излучения и по сигналу люминесценции. Аппроксимация подобных зависимостей лоренцевым контуром при различных давлениях дает совпадающие значения для ширины линии. Однако отношение сигнал/шум при прямой регистрации поглощения значительно меньше, чем при регистрации люминесценции, что иллюстрирует рис. 6. Доля поглощенной мощности излучения обычно составляет несколько процентов. Сдвиг максимумов поглощения в зависимости от давления не

## Результаты эксперимента

Молекула	Уширение $\gamma/P$ , МГц/Торр	Константа скорости $k, 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$	Сечение $\sigma, 10^{-14} \text{ см}^2$
$\text{CO}_2$	$35 \pm 9$	$6.2 \pm 1.6$	$9.4 \pm 2.4$
CO	$28 \pm 7$	$5.0 \pm 1.3$	$6.5 \pm 1.6$
NO	$16 \pm 4$	$2.9 \pm 0.7$	$3.9 \pm 1.0$

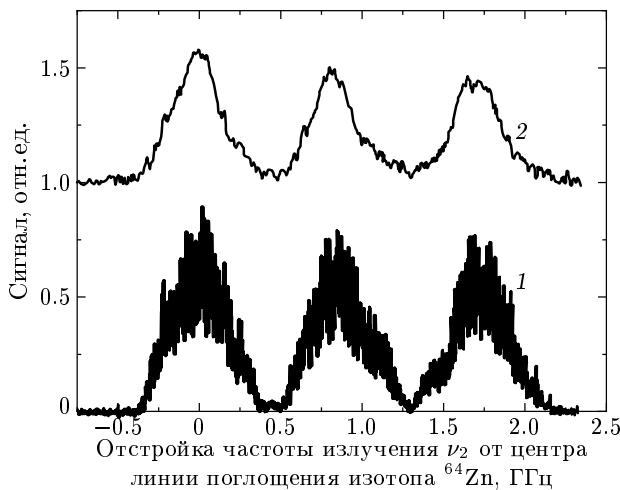


Рис. 6. Спектры двухфотонного поглощения в атоме цинка для давления  $P_{\text{CO}_2} = 3.5$  Торр при различных способах регистрации: 1 — по поглощенной мощности УФ излучения; 2 — по сигналу люминесценции

был зарегистрирован в пределах абсолютной точности измерения частоты излучения 400 МГц при всех экспериментально реализованных условиях.

Амплитуда сигнала в резонансе при регистрации по поглощенной мощности монотонно убывает с увеличением давления молекул в области взаимодействия за счет увеличения ширины перехода. Поведение сигнала, регистрируемого по люминесценции на частоте центра линии поглощения изотопа  $^{64}\text{Zn}$ , имеет более сложный характер, что иллюстрирует рис. 7.

Для молекул  $\text{CO}_2$  и CO сначала сигнал растет, затем достигает максимума с последующим спадом в области больших давлений. Этот экспериментальный факт описывается формулой (8) и обусловлен увеличением скорости распада возбуждаемого уровня в промежуточное состояние  $5p\ ^3P_{0.1.2}^0$ , излучение с которого регистрируется приемной системой. Это дает возможность независимого измерения констант

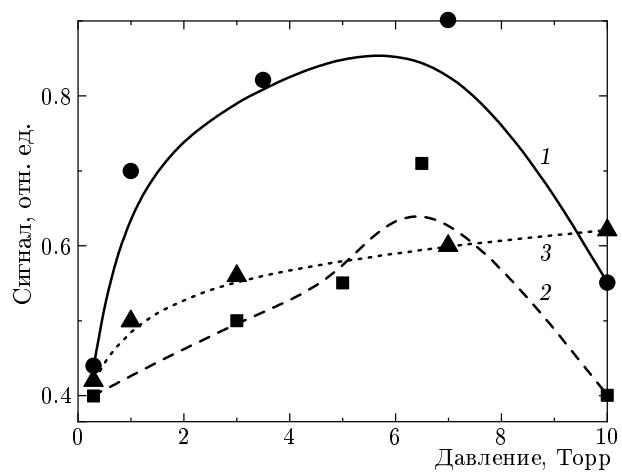
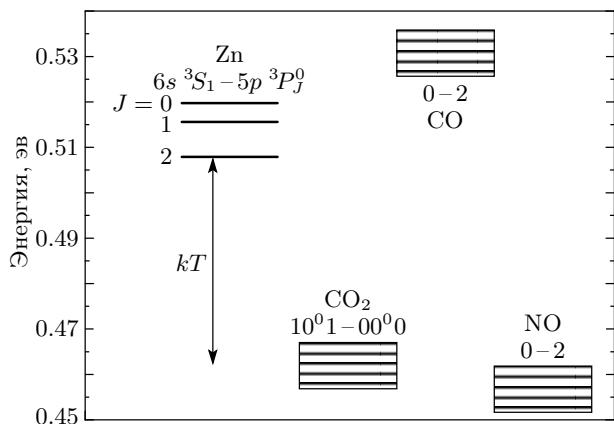


Рис. 7. Зависимость амплитуды сигнала люминесценции на частоте центра линии поглощения изотопа  $^{64}\text{Zn}$  от давления молекулярного газа в области взаимодействия: 1 —  $\text{CO}_2$ ; 2 — CO; 3 — NO

скоростей другим методом. Обработка экспериментальных зависимостей интенсивности сигналов люминесценции по формуле (8) методом наименьших квадратов дает совпадающие с приведенными в таблице величины уширения. Это подтверждает справедливость величин констант скоростей и сечений, полученных по данным уширения двухфотонного резонанса. Для молекул NO максимум расположен в области больших давлений из-за более низкого значения величины уширения. В заключение отметим, что уширение двухфотонного резонанса в столкновениях с атомами инертных газов при давлении до 5 Торр не превышает начального значения 200 МГц.

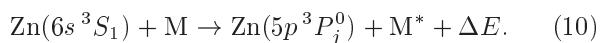
## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Столкновения различных электронно-возбужденных атомов с молекулами [1, 2] обычно происходят при сечениях порядка  $10^{-15} \text{ см}^2$ . Как



**Рис. 8.** Энергетическое положение рабочих переходов в атоме цинка и энергии переходов молекул, исследованных в работе. Стрелкой показана средняя энергия частиц в газе

следует из результатов, приведенных в таблице, экспериментально полученные сечения столкновений возбужденных атомов цинка ( $6s\ ^3S_1$ ) с молекулами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  гораздо больше и значительно превышают газокинетические. Возникновение таких аномально больших сечений можно наличием резонансного процесса, в результате которого энергия возбуждения передается в колебательное состояние:



Как известно [18], зависимость вероятности таких процессов от разности энергий  $\Delta E$  между начальным и конечным состояниями имеет резко выраженный резонансный характер. Почти точному совпадению соответствуют весьма большие сечения (порядка  $10^{-13}$  см $^2$ ). Умеренные сечения (порядка  $10^{-16}$  см $^2$ ) получаются при разности энергий в несколько  $kT$ , а для разностей энергий, превышающих несколько десятых электронвольта, сечения становятся пренебрежимо малыми. Рисунок 8 иллюстрирует энергетическое соответствие энергии перехода в атоме цинка и энергии колебательных переходов для молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ . Данные по положению уровней цинка взяты из [19], а энергии колебательно-вращательных переходов — из [20] для  $\text{CO}_2$  и [21, 22] для  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ . Из рис. 8 следует, что  $\Delta E$  для всех трех исследованных в работе молекул меньше кинетической энергии  $kT$  сталкивающихся частиц. Подобная ситуация исследовалась в работе [23], в которой для столкновительных резонансных процессов передачи энергии возбуждения

от атомов  $\text{Na}(ns)$  ( $n = 5-11$ ) к молекулам  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  получены сечения  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-14}$  см $^2$ . В результате таких процессов возбуждаются основные фундаментальные колебания молекул. Сечение, реализующееся для столкновений атомов цинка с молекулами  $\text{CO}_2$  в три раза больше этого значения, хотя возбуждение молекул осуществляется в менее интенсивные (на три-четыре порядка меньше) обертонные колебания. Возбужденные атомы цинка также могут распадаться при столкновениях с молекулами через переход  $6s\ ^3S_1-5p\ ^1P_1$  с последующей люминесценцией с длинами волн 1.4 и 1.1 мкм (см. рис. 2). Энергия перехода  $6s\ ^3S_1-5p\ ^1P_1$  находится в резонансе с сильными колебательно-вращательными полосами поглощения  $\nu_3$  молекул  $\text{CO}_2$  ( $\Delta E = 2 \cdot 10^{-2}$  эВ) и переходом 0-1  $\text{CO}$  ( $\Delta E = 4 \cdot 10^{-2}$  эВ), что меньше относительной кинетической энергии сталкивающихся частиц ( $kT = 5 \cdot 10^{-2}$  эВ). Для молекул  $\text{NO}$   $\Delta E = 8 \cdot 10^{-2}$  эВ. Переход  $6s\ ^3S_1-5p\ ^1P_1$  слабо разрешен, поскольку является интеркомбинационным, и показан на рис. 2 штриховой линией. Однако процесс столкновительной передачи энергии этого перехода в энергию колебаний молекул может оказаться весьма эффективным.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом двухфотонной лазерной спектроскопии во встречных волнах близких частот экспериментально исследован процесс распада верхнего состояния  $6s\ ^3S_1$  атома цинка за счет столкновений с молекулами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ . В отличие от широко используемого метода временной регистрации люминесценции на фиксированном переходе, исследования уширения линии поглощения дают полную информацию о величинах скорости распада за счет столкновений с другими частицами. Измененные абсолютные значения сечений значительно превышают газокинетические. Такие большие величины сечений уширения могут быть обусловлены резонансными процессами передачи электронной энергии на колебательные степени свободы. Ранее такие процессы экспериментально исследованы лишь для одноэлектронных атомов щелочных металлов.

Авторы благодарны А. Ю. Степанову за большую помощь в создании установки и В. А. Киму за помочь в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Окабе, *Фотохимия малых молекул*, Мир, Москва (1981).
2. Б. М. Смирнов, *Возбужденные атомы*, Энергоиздат, Москва (1982).
3. М. А. Мазинг, П. Д. Серапинас, ЖЭТФ **60**, 541 (1971).
4. Л. С. Василенко, В. П. Чеботаев, А. В. Шишаев, Письма ЖЭТФ **12**, 161 (1970).
5. K. H. Webe and K. Niemax, Z. Phys. A **307**, 13 (1982).
6. D. C. Tompson, E. Weinberger, G.-X. Xu et al., Phys. Rev. A **35**, 691 (1987).
7. D. C. Tompson, E. Kammermayer, B. P. Stoicheff et al., Phys. Rev. A **36**, 2134 (1987).
8. П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 705 (2000).
9. П. А. Бохан, Д. Э. Закревский, С. А. Кочубей и др., КЭ **31**, 132 (2001).
10. П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский и др., КЭ **32**, 570 (2002).
11. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, *Нелинейная лазерная спектроскопия*, Наука, Москва (1990), с. 512.
12. *Физические величины*, справочник под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоиздат, Москва (1991), с. 825.
13. J. E. Bjorkholm and P. F. Liao, Phys. Rev. Lett. **33**, 128 (1974).
14. N. V. Vitanov, B. W. Shore, L. Yaatsenko et al., Opt. Comm. **199**, 117 (2001).
15. P. Campbell, J. Billowes, and I. S. Grant, J. Phys. B **30**, 2351 (1997).
16. И. Мак-Даниель, *Процессы столкновений в ионизированных газах*, Мир, Москва (1967), с. 832.
17. А. Л. Ошерович, Я. Ф. Веролайнен, В. И. Привалов, Опт. и спектр. **46**, 1092 (1979).
18. Г. Месси, Е. Бархоп, *Электронные и ионные столкновения*, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
19. C. M. Brown and S. G. Tilfold, J. Opt. Soc. Amer. **65**, 1404 (1975).
20. Г. Герцберг, *Колебательные и врачательные спектры многоатомных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
21. E. F. Horn and F. P. Dickey, J. Chem. Phys. **41**, 1614 (1964).
22. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*, справочник под ред. К. С. Краснова, Химия, Ленинград (1979), с. 15.
23. T. F. Gallagher, G. A. Ruff, and K. A. Safinya, Phys. Rev. A **22**, 843 (1980).