

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

**ЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ**

**СМЕСЕЙ
ПАРОВ
МЕТАЛЛОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Проблемная лаборатория спектроскопии

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 232

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

V

Латвийский государственный университет
Рига 1976

УДК 539.186.196

Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

В связи с расширением темы и более глубоким анализом рассматриваемых проблем издаваемый сборник "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов" приобрел сугубо научный характер, поэтому начиная с 5-го выпуска издается как научные труды и включается в общую порядковую нумерацию ученых записок Латвийского государственного университета.

В сборнике сообщается об экспериментальных и теоретических результатах, полученных в Проблемной лаборатории спектроскопии Латв. ГУ им. П.Стучки в 1973-1974 гг.: о передаче энергии в смесях паров металлов Hg^*-Cd , Cd^*-Cs , K_2^*-K , Na_2^*-Na , Na_2^*-K , Rb_2^*-Rb , о контуре спектральной линии 351,9 нм в сенсибилизированной флуоресценции $Hg-Tl$, о роли ионизационных процессов в сенсибилизированной флуоресценции $Cd-Cs$. Описана установка импульсной спектроскопии для исследования фотолиза молекул, измеритель слабых световых потоков, логарифмический аналого-цифровой преобразователь, стеклянный насос для циркуляции газа, барокамера для сканирующего интерферометра Фабри-Перо с внешней юстировкой зеркал.

Сборник рассчитан на научных работников, специализирующихся в области оптики и спектроскопии, физики плазмы, квантовой электроники, квантовой химии, а также для студентов и аспирантов этих специальностей.

Табл. 13, иллюстр.-41, библиографич. назв.-151.

Статьи сборника закончены и поданы в научную часть ЛГУ им. П.Стучки в октябре 1974 года.

Редакционная коллегия: д-р физ.-мат. наук, проф. Э. Крауля, (ответ. ред.), канд. физ.-мат. наук Э. Андерсон, М. Лиепкаула.

© Латвийский государственный университет, 1975.

С 20405-087У 141-75
М 812(II)-75

2000 246 91

1449-5-75

Краулия Э.К., Круглевский В.А.,
Брюховецкий А.П.

НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
АТОМОВ И МОЛЕКУЛ РТУТИ

(Из литературы 1972 - 1974 гг.)

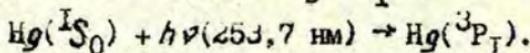
Ртуть как сенсibilизатор в различных физических и химических процессах используется уже несколько десятков лет. Ртуть является также одним из наиболее распространенных компонентов при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов. Несмотря на большое число исследований, посвященных процессам в парообразной ртути, многие вопросы, касающиеся взаимодействия атомов и молекул ртути были выяснены только в течение последних 2 - 3 лет.

механизм образования возбужденной молекулы ртути

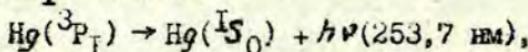
Уже давно известно, что возбуждение атомов ртути резонансным излучением 253,7 нм вызывает молекулярную флуоресценцию, наблюдаемую в виде двух полос с центрами соответственно при 485,0 нм и 335,0 нм. Мрозовский /1,2/ высказал предположение, что эти полосы возникают при спонтанном распаде состояний $A^3O_4^-$ и A^3I_4 молекулы Hg_2 . Маккубри /3/, исследуя механизм возникновения этих полос, пришел к иному выводу, объясняя полосу 335,0 нм распадом состояния $A^3O_4^-$ молекулы ртути, а полосу 485,0 нм процессом с участием двух невозбужденных атомов ртути и молекулы в состоянии $A^3O_4^-$. Фанеф, Сконечны и Краузе /4/ изучали процессы, приводящие к возникновению молекул ртути в присутствии азота, а также выяснили роль соударений между мо-

лекулой ртути и одноименными атомами.

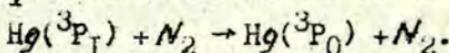
Анализ кривых распада молекулярных состояний дал возможность количественно оценить времена жизни атомных и молекулярных состояний, участвующих в возбуждении полос флуоресценции, и подтвердил точку зрения Шрозовского. Авторы объясняют общее время испускания обеих полос и прямо пропорциональную зависимость отношения $J(485,0 \text{ нм}) / J(335,0 \text{ нм})$ от концентрации азота, основываясь на следующей модели. Невозбужденные атомы $\text{Hg}(^1S_0)$ линией 253,7 нм возбуждаются в состояние $\text{Hg}(^3P_1)$:



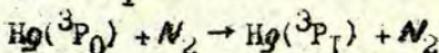
Распад $\text{Hg}(^3P_1)$ идет либо



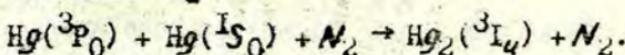
либо $\text{Hg}(^3P_1)$ тушится молекулами азота



Метаустойчивые атомы $\text{Hg}(^3P_0)$ при соударении могут перейти в состояние 3P_1



либо в тройном столкновении образовать возбужденную молекулу в состоянии 3I_u



Ввиду сближения потенциальных кривых $^3O_u^-$ и 3I_u при тесном сближении атомов ртути можно считать, что состояния молекулы $^3O_u^-$ и 3I_u заселяются в равной мере. Спонтанное излучение молекул $\text{Hg}_2(^3I_u)$ наблюдается в виде полосы с центром при 335,0 нм, а молекулы $\text{Hg}_2(^3O_u^-)$, возникающие при тушении $\text{Hg}_2(^3I_u)$ молекулами N_2 , спонтанно распадаются, испуская полосу 485,0 нм. Соударения с молекулами N_2 также переводят часть молекул $\text{Hg}_2(^3O_u^-)$ в состояние 3I_u . Радиационный переход из состояния $^3O_u^-$ в основное состояние молекулы $I_{\Sigma_g^+}$ запрещен, но если выполняется случай связи "а" по Гунду при малых межъядерных расстояниях, его вероятность может быть заметной (рис. 1).

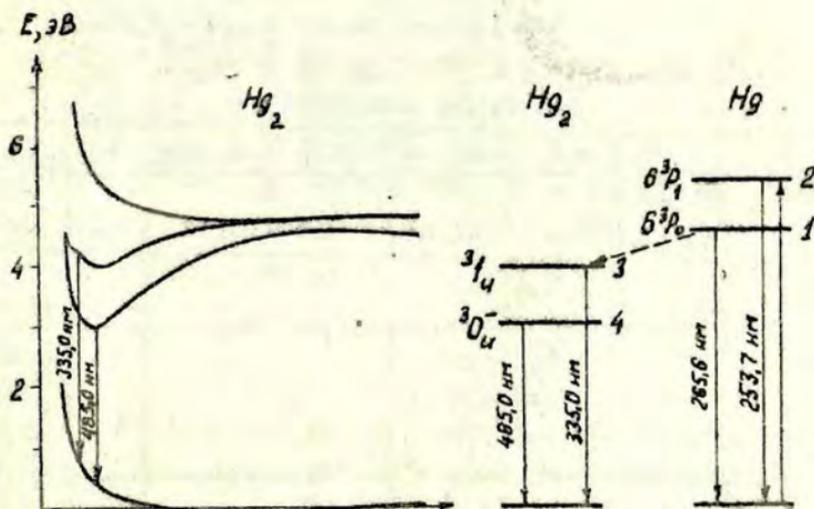


Рис. 1. Схема переходов в атомах и молекулах ртути. Потенциальные кривые Hg_2 заимствованы из /2/.

Сконечны и Краузе /5/ определили роль столкновений молекул ртути с атомами ртути при перемешивании состояний $30u^- - 31u$ молекулы Hg_2 . Авторы нашли, что этот процесс протекает с вероятностью на несколько порядков большей, чем аналогичный процесс при соударениях с азотом. Это можно объяснить более высокой симметрией системы, состоящей из трех одинаковых атомов ртути.

Структура молекулярных полос около 550,0 нм в смесях паров ртути и азота, приписываемая Ступавски, Драке, Краузе /15/ переходам между колебательными уровнями Hg_2 , по-видимому, объясняется примесью хлора при эксперименте. Викис и Лерои /16/ объясняют наблюдавшиеся максимумы в полосе около 550,0 нм колебательными переходами в молекуле $HgCl$.

Т а б л и ц а I
 Столкновительные и излучательные параметры флуоресценции Hg_2
 в присутствии N_2 .^{*)}

| $T^{\circ}K$ | $T_4(30_u^-)$ мс | Q_{43} , cm^2 | Q_{34} , cm^2 | K_{13} , $(cm^{-3})^{-2}e^{-I}$ | Q_{12} , cm^2 | Q_{21} , cm^2 | Q_I , cm^2 | Авторы |
|--------------|---------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|--|
| 432 | > 4,5 | $5,5 \cdot 10^{-21}$ | $\sim 3 \cdot 10^{-17}$ | $\sim 10^{-30}$ | $\sim 10^{-20}$ | $\sim 10^{-17}$ | $\sim 10^{-16}$ | Феней, Скопецны, Краузе /4/ |
| 296 | - | - | - | - | - | $7,2 \cdot 10^{-17}$ | - | Дич, Питре, Краузе /6/ |
| 296 | - | - | - | - | - | $< 10^{-16}$ | - | Бара, Касалта, Кожан, Хамел /7/ |
| 420 | - | - | - | - | - | $6,2 \cdot 10^{-17}$ | - | Матланд /8/ |
| 296 | - | - | - | - | $4,18 \cdot 10^{-20}$ | - | - | Питре, Хаммонд, Краузе /9/ |
| 296 | - | - | - | - | - | - | $\sim 2,4 \cdot 10^{-15}$ | Каллеар, Вильямс /10/ |
| 473 | 50 | - | - | 10^{-30}) | - | - | - | Маккубри /11/ |
| 296 | - | - | $4 \cdot 10^{-17}$ | $1330 \cdot 10^{-30}$ | - | - | - | Макэлдуфф, Дрис- дейл, Лерси /12/ |
| 296 | - | - | $2,6 \cdot 10^{-15}$ | $3,06 \cdot 10^{-30}$ | - | - | - | Пензес, Ганинг, Страус /13/ |
| 296 | - | - | - | $10,5 \cdot 10^{-30}$ | - | - | - | Кампбелл, Пензес, Сандху, Страус /14/ |

+) Индексы при сечениях обозначают переходы согласно нумерации рис. I. Q_I - общее сечение депопуляции уровня $Hg6^3P_0$. *) Hg_2 - Hg без примеси N_2 .

Т а б л и ц а 2

Величина эффективных сечений перемешивания $^3O_u^- \leftrightarrow ^3I_u$ в смеси $Hg_2 - N_2$ в зависимости от давления ртути /5/

| Давление ртути, 10^{-2} мм рт. ст. | $Q_{43}(^3O_u^- \rightarrow ^3I_u)$ в 10^{-21} см ² | $Q_{34}(^3I_u \rightarrow ^3O_u^-)$ в 10^{-17} см ² | Постоянная распада уровня $Hg_2(^3O_u^-)$ |
|--------------------------------------|--|--|---|
| 0 | 2,3±1,0 | 6,9±3,5 | 37±68 |
| 0,25 | 2,4±1,0 | 4,8±1,8 | 81±46 |
| 0,5 | 2,4±1,2 | 3,8±1,6 | 115±51 |
| 1,0 | 2,5±0,7 | 3,0±1,6 | 172±70 |
| 1,5 | 2,8±0,7 | 2,4±0,7 | 234±44 |
| 2,0 | 2,9±0,9 | 2,2±0,6 | 284±47 |
| 2,5 | 3,1±0,7 | 2,1±0,6 | 334±50 |
| 3,0 | 3,4±0,7 | 2,0±0,5 | 384±55 |
| 3,5 | 3,8±0,8 | 1,9±0,5 | 432±56 |
| 4,0 | 4,1±0,8 | 1,8±0,5 | 479±62 |
| 4,5 | 4,5±0,9 | 1,8±0,4 | 628±65 |
| 5,0 | 4,8±0,9 | 1,8±0,5 | 677±72 |

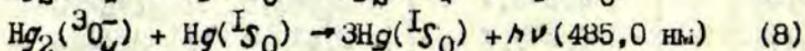
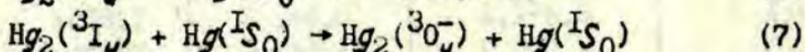
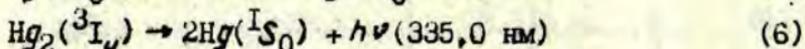
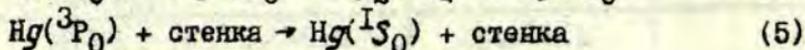
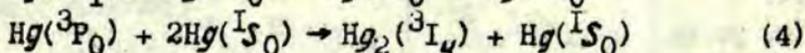
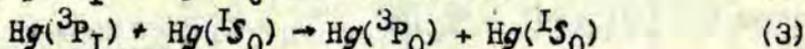
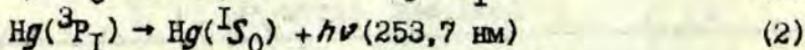
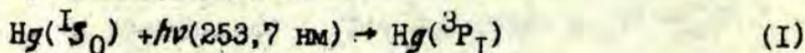
Т а б л и ц а 3

Сечения перемешивания уровней $Hg_2(^3I_u)$ и $Hg_2(^3O_u^-)$ при столкновениях с атомами ртути и молекулами азота

| Партнеры столкновения | $Q_{43}(^3O_u^- \rightarrow ^3I_u)$ см ² | $Q_{34}(^3I_u \rightarrow ^3O_u^-)$ см ² | Авторы |
|-----------------------|---|---|-----------------------------|
| Hg_2-Hg | $2,2 \cdot 10^{-17}$ | $6,8 \cdot 10^{-14}$ | Сконечны, Краузе /5/ |
| Hg_2-N_2 | $5,5 \cdot 10^{-21}$ | $\sim 3 \cdot 10^{-17}$ | Санеф, Сконечны, Краузе /4/ |

Ледд, Фримен, Макван, Клеридж и Филлипс в 1973 году /17/ опубликовали работу, где определены константы скорости реакций, ведущих к образованию молекул ртути, при тем-

пературе 563°K, когда молекулярные полосы наблюдаются в отсутствии примесных газов. Авторы характеризуют происходящие процессы реакциями

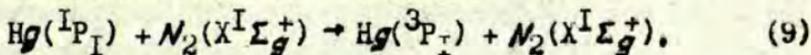


и дает для них следующие величины: константа скорости для реакции (4) равна $(3,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \text{ молек}^{-2} \text{ с}^{-1}$, константа тушения атомов $\text{Hg } 6^3P_0$ по реакции (5) на стенках с переходом в основное состояние - $17 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ молек} \cdot \text{с}^{-1}$, постоянная распада состояния $\text{Hg}_2({}^3I_u)$ (реакция 6) - $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, константы скорости для двух последних реакций имеют значения соответственно $(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $(1,06 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

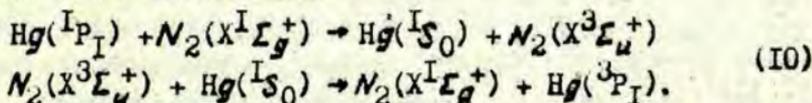
Молекулярная ртуть исследовалась также Экстромом, Хиллом, Лоренцом и Накано /18/. Атомное и молекулярное излучение наблюдалось при возбуждении ртути электронным пучком. Общее время испускания, наблюдавшееся для трех полос с центрами 335,0, 485,0 и 530,0 нм, указывает, по мнению авторов, на то, что верхнее состояние этих полос общее или оба верхних состояния находятся в равновесии в результате столкновительного перемешивания.

Переходы $Hg(^1P_1) \rightarrow Hg(^3P_1)$ в смесях ртути с различными атомными и молекулярными партнерами

В 1966 году Говер и Брайант /19/ наблюдали излучение 253,7 нм при оптическом возбуждении ртути на уровень 1P_1 в смеси с молекулами N_2 и CO. Предполагалось, что атомы $Hg(^1P_1)$ могут передать энергию молекулам N_2 и CO и возбудить их в долгоживущие, триплетные состояния, а затем эти молекулы возбуждают атомы ртути из состояния 1S_0 на уровень 3P_1 . Через два года появилась еще одна работа /20/, где исследовалась зависимость излучения 253,7 нм от концентрации N_2 или CO в смеси с ртутью. Механизм процесса иллюстрировался либо одной реакцией



либо мог идти в два этапа



Аналогичные реакции предполагались в случае смеси Hg-CO. Кроме того, наблюдалось свечение 253,7 нм в смесях Hg-He и Hg-Ne.

Мадхаван, Лихтин и Ходфман /21/ продолжили эксперименты в смесях ртути с различными атомами и молекулами. Они обратили внимание на то, что $Hg(^1P_1)$ не может возбудить, ввиду недостаточной энергии, такие атомы как гелий и неон. Это указывает на то, что может происходить непосредственно столкновительный переход $Hg(^1P_1) + He(^1S_0) \rightarrow Hg(^3P_1) + He(^1S_0)$, хотя такой переход дважды оптически запрещен (по спину и орбитальному моменту) и связан со значительным изменением энергии системы (на 1,82 эВ), что ранее почти не наблюдалось в случае ударов второго рода. Этими же авторами была изучена возможность переходов $Hg(^1P_1) \rightarrow ^3P_1$ в столкновениях с атомами инертных газов

и молекулами D_2 , CH_4 , H_2O , D_2O , C_2H_4 и т.п. Эксперименты показали, что переходы $^1P_1 \rightarrow ^3P_1$ являются процессом, общим для столкновений в смесях ртути как с атомарными примесями, так и в смесях с молекулярными компонентами (двухатомными и многоатомными). Если двухступенчатый процесс (10) энергетически возможен, эксперимент не дает ответа на вопрос, идет ли реакция по типу (9) или по типу (10).

В смесях с молекулами H_2 , NH_3 , ND_3 , C_2H_4 и CO_2 атомы $Hg(^3P_1)$ не были обнаружены. В некоторой степени это можно было объяснить тем, что сами молекулы NH_3 поглощают излучение 184,9 нм. Такое же объяснение можно было бы дать результатам, полученным при изучении столкновений C_2D_4 и C_2H_4 с $Hg(^1P_1)$. Сходное поведение молекул H_2O и D_2O исключает роль изотопического эффекта, а различная эффективность столкновений $Hg(^1P_1)$ с D_2 и H_2 ставит под сомнение роль поглощения молекулярным партнером излучения 184,9 нм. Табл. 4 содержит предполагаемые относительные сечения прямого столкновительного перехода $Hg(^1P_1) \rightarrow Hg(^3P_1)$. Сечения даны по отношению к сечению перехода $Hg(^1P_1) \rightarrow Hg(^3P_1)$ при столкновениях с молекулами азота $/2I/$. При расчете сечений предполагалась реакция по типу (9). Сечения переходов $Hg(^1P_1 \rightarrow ^3P_1)$ при столкновениях с C_2D_4 и H_2O отличны от нуля, но их отношение к аналогичному сечению при столкновениях с N_2 авторами не определено.

Т а б л и ц а 4

Относительные сечения прямого столкновительного перехода $Hg(^1P_1) \rightarrow Hg(^3P_1) /2I/$

| Газ | Отношение σ / σ_{N_2} | Газ | Отношение σ / σ_{N_2} |
|-------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|
| He | 0,007 | CH_4 | 0,7 |
| Ne | 0,008 | C_2H_6 | 2,2 |
| Ar | 0,07 | C_3H_8 | 0,5 |
| H_2 | 0 | C_2H_4 | 0 |

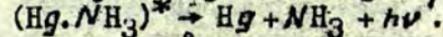
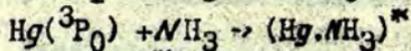
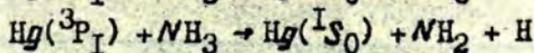
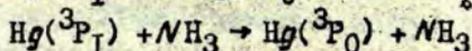
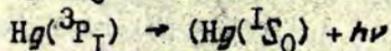
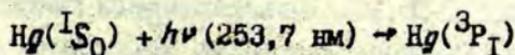
Т а б л и ц а 4
/Продолжение/

| Газ | Отношение σ / σ_{N_2} | Газ | Отношение σ / σ_{N_2} |
|-------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| D_2 | 0,06 | O_2^0 | 0,09 |
| CO | 0,6 | CO_2 | 0 |
| N_2 | 1,00 | CF_4 | < 0,6 |

Л ю м и н е с ц е н ц и я м о л е к у л и
а т о м о в , с е н с и б и л и з и р о в а н н ы х
р т у т ь ю

Фримен и соавторы в серии работ /22-25/ сообщают о люминесценции молекул, sensibilizированных атомами ртути. Характерная особенность люминесценции аммиака заключается в том, что полоса излучения расположена не в непосредственной близости от возбуждающей линии 253,7 нм, а в пределах от 290,0 нм до 400,0 нм. Существенной чертой механизма такого процесса является возникновение возбужденного ионного комплекса $(Hg.NH_3)^*$.

Механизм может быть представлен следующими реакциями:



Ионный комплекс был исследован особо в работе /26/, где была оценена энергия диссоциации. Аналогичный механизм предложен теми же авторами для люминесценции H_2O при столкновениях с атомами ртути /23/. Здесь также исследовался изотопный эффект. Молекулы тяжелой воды, как и мо-

молекулы ND_3 , люминесцируют активнее, чем молекулы H_2O и NH_3 . Это можно объяснить более эффективным тушением атомов $Hg(^3P_1)$ молекулами, содержащими дейтерий.

Люминесценция инертных газов в смеси с ртутью наблюдалась авторами Пензес, Стравс и Ганнингом /27/. Фримен и его сотрудники систематически исследовали смеси ртути с ксеноном и ртути с более легкими инертными газами. Люминесценция, значительно более слабая, чем в смесях $Hg-H_2O$ или Hg/NH_3 , была обнаружена в смеси ртути с ксеноном, который может образовать ионный комплекс с атомом ртути, аналогично комплексу $(Hg.NH_3)^*$. Люминесценция в смеси ртути с гелием, неоном, аргоном и криптоном в диапазоне 225-310 нм не была констатирована.

Т а б л и ц а 5

Константы скорости реакций $Hg(^3P_0)$ и различных партнеров с образованием ионного возбужденного комплекса

| Партнеры столкновения | Константа скорости, $см^3 \cdot мол^{-1} \cdot с^{-1}$ |
|-----------------------|--|
| $Hg(^3P_0) + NH_3$ | $4,3 \cdot 10^{-13}$ |
| + ND_3 | $2,0 \cdot 10^{-13}$ |
| + H_2O | $2,02 \cdot 10^{-14}$ |
| + D_2O | $1,13 \cdot 10^{-14}$ |
| + Xe | $3,8 \cdot 10^{-15}$ |

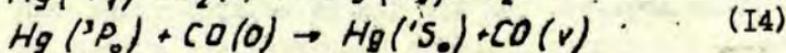
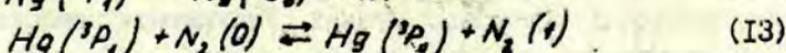
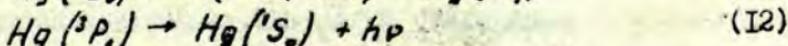
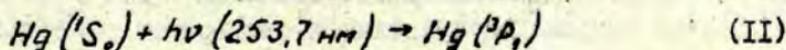
Кроме того, эти же исследователи опубликовали ряд работ по люминесценции органических молекул (алифатических аминов), сенсibilизированных ртутью /28,29/.

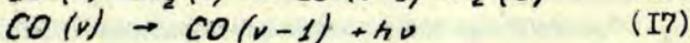
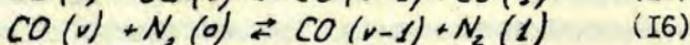
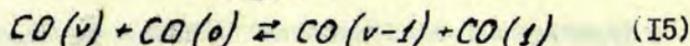
Исследование столкновений метастабильных атомов ртути с молекулами HgH , $HgCl$, CN осуществлено Викисом и Лероем /30/. Процесс с участием HgH приводил к реакции $Hg(6^3P_0) + HgH(X^2\Sigma^+) \rightarrow HgH(A_1^2\Pi_{1/2}, A_2^2\Pi_{3/2}, B^2\Sigma^+) + Hg(6^1S_0)$

Характерной особенностью процесса оказалось заселение высоких вращательных уровней электронного состояния $^2\Pi_{1/2}$. Обращает на себя внимание обратная зависимость вращательной температуры от концентрации присутствующего азота. Авторы объясняют это передачей энергии с вращательных уровней $v' = 1$ состояния $^2\Pi_{1/2}$ на верхние вращательные уровни $v' = 0$.

Переход энергии возбуждения атомов ртути в колебательную энергию молекул.

целый ряд работ посвящен столкновительному переходу энергии возбуждения ртути в колебательную энергию молекул. В частности, в 1967 году появились работы Карла, Крууса и Цолянни, посвященные передаче энергии возбуждения при столкновениях $Hg^* - CO$ и $Hg^* - NO$ /31, 32/. Теоретическая работа Левина и Бернштейна /33/ опиралась на совпадение расчётных данных с результатами /31, 32/. Однако в 1973 году Фушики и Цучия /34/ подвергли сомнению прежние экспериментальные результаты, так как в них не учитывалась релаксация колебательных уровней и вследствие этого начальное распределение по колебательным уровням не было верным. Авторы предлагают следующий механизм возбуждения и релаксации уровней CO при столкновениях с атомами ртути. Атомы ртути возбуждались излучением 253,7 нм в присутствии молекулы азота и атомов аргона.





В отличие от предыдущих авторов, Фушки и Лучия учитывают роль процессов (I5) и (I6), перераспределяющих молекулы CO по колебательным уровням. (табл.6).

Т а б л и ц а 6

Относительные константы скорости для реакции $Hg(3P_0) + CO(0) \rightarrow Hg(S_0) + CO(v) /34/$ $T = 290^\circ K$

| v | Относит. константы скорости | $\sigma \cdot 10^{-16}, \text{см}^2$ |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | - | - |
| 2 | 0,27 | 0,045 |
| 3 | 0,55 | 0,091 |
| 4 | 0,92 | 0,153 |
| 5 | 1,00 | 0,166 |
| 6 | 0,90 | 0,149 |
| 7 | 0,39 | 0,065 |
| 8 | 0,081 | 0,013 |
| 9 | 0,039 | 0,006 |
| Полное сечение | | $0,689 \cdot 10^{-16} \text{см}^2$ |

Краузе, Датц и Джонсон /35/ исследовали зависимость эффективности столкновительного перехода $Hg(6^3P_2 \rightarrow 6^3P_1)$ с передачей энергии возбуждения атомов ртути в колебательную энергию молекул H_2, D_2, N_2, NO и CH_4 . Эксперимент осуществлялся в скрещенных пучках. Результаты представляют особый интерес, так как для их интерпретации были предложены две противоположные теоретические модели /36, 37/.

Первая модель не в состоянии объяснить обнаруженную экспериментально зависимость сечения тушения $Hg(6^3P_2 \rightarrow 6^3P_1)$ от энергии. Модель Быховского и Никитина предсказывает убывание сечения тушения по закону $E_k^{-0,5}$, что подтверждается экспериментом при энергиях, значительно превышающих пороговую.

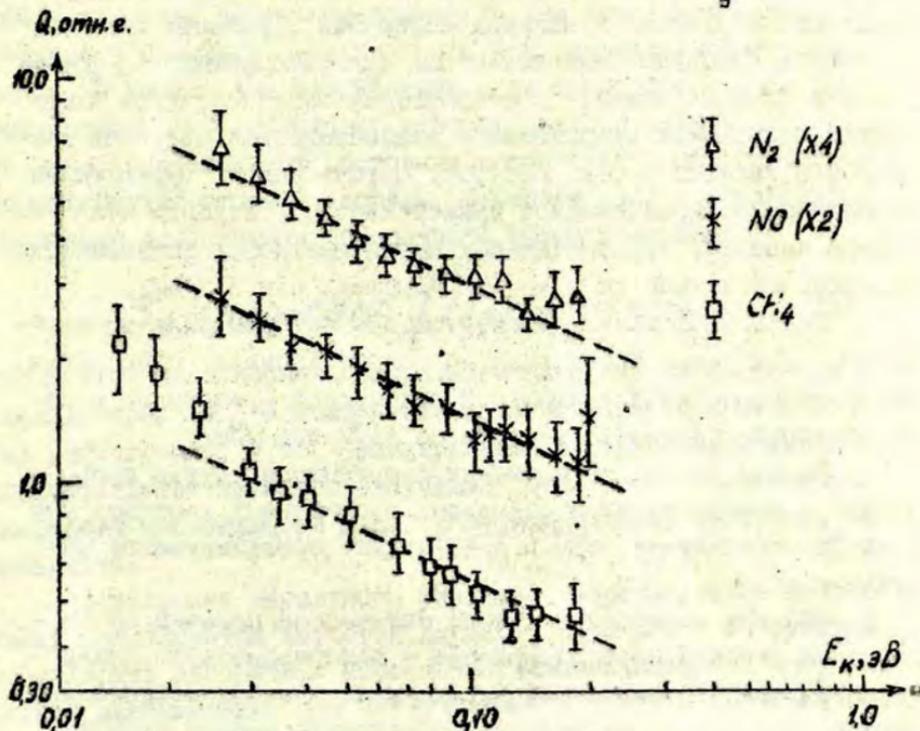


Рис. 2. Зависимость сечения тушения $Hg(6^3P_2) \rightarrow Hg(6^3P_1)$ молекулами N_2 , NO , CH_4 от начальной средней относительной кинетической энергии сталкивающихся партнеров.

О п т и ч е с к а я о р и е н т а ц и я и р е л а к с а ц и я р т у т и

Метод оптической ориентации в последнее время получил широкое распространение при исследовании структуры энергетических уровней как в основном, так и в возбужденном состоянии; при изучении времени жизни атомов в возбужденном состоянии и величин магнитных дипольных и электрических квадрупольных моментов; при измерениях формы узких и близких линий, неразрешенных оптически; при измерениях постоянных сверхтонкого взаимодействия изотопов различных элементов и т.д. /38, 39/. Оптическая ориентация нашла широкое практическое применение при создании стандартов частоты, чувствительных магнитометров, позволяющих измерять магнитные поля до 10^{-9} эрстеда и т.п. /40/.

Ртуть была первым элементом, на котором была осуществлена оптическая ориентация. В работе Хэппера приводится обзор большинства исследований оптической ориентации и сопровождающих процессов в ртути по 1972 год /39/.

Ранние работы по оптической ориентации ртути проводились с использованием отдельных обогащенных изотопов как в ячейке наблюдения, так и в источнике ориентирующего излучения.

Обычный метод регистрации оптической накачки по поглощению резонансного циркулярно - поляризованного излучения в парах естественной ртути, даже с использованием магнитного резонанса, не позволил определить эффект накачки. При таком облучении резонансным циркулярно - поляризованным светом известного состава суммарные вероятности переходов с различных зеемановских подуровней основного состояния оказываются равными /41/. Это вынудило перейти к изучению оптической ориентации отдельных обогащенных изотопов ртути, несмотря на трудность отделения и дорогостоящую проблему получения чистых изотопов.

В последнее время поиски методов осуществления оптической ориентации в естественной ртути привели к наблюдению сигнала оптической ориентации по поперечному эффекту Фарадея /41, 42, 43/.

Суть эффекта Фарадея состоит в том, что при пропускании циркулярно - поляризованного света, направленного вдоль магнитного поля H_0 , атомы ориентируются вдоль этого поля, образуя в системе оптическую анизотропию. Такая среда является двулучепреломляющей для дополнительного поперечно - линейнополяризованного луча нерезонансного излучения. В результате воздействия анизотропной среды на детектирующий луч происходит поворот вектора поляризации этого луча, зависящий от состояния ориентации и дисперсионных характеристик атомной системы. В работе /42/ приводится выражение для сигнала поперечного эффекта Фарадея.

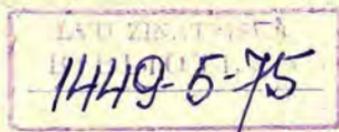
$$S_{\phi} = \beta \sin 2\theta M_z \int J(\omega) [n(\omega) - 1] d\omega, \quad (18)$$

где θ угол между осями поляризации линейных поляризатора и анализатора; M_z - компонента намагниченности в направлении регистрации; $J(\omega)$ - спектральное распределение интенсивности детектирующего излучения; $n(\omega) - 1$ - аномальная дисперсия поглощающего пара; β - коэффициент пропорциональности.

В условиях магнитного резонанса нерезонансное излучение модулируется частотой Лармора $\omega_0 = \gamma H_0$, с которой осциллирует поперечная компонента намагниченности M_z . Сигнал максимальный при $\theta = \pi/4 \pm n\pi/2$ и равен 0 при $\theta = n\pi/2$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Интеграл в выражении (18) имеет максимум при смещении линии излучения на величину Δ (Δ - доплеровская ширина линии излучения). То есть, желательны излучения естественной смеси изотопов ртути в детектирующем луче отфильтровать резонансные компоненты исследуемых изотопов.

Этим методом были проведены исследования /42, 44/ для



изотопов ртути Hg^{199} и Hg^{201} .

При использовании естественной смеси изотопов ртути как и в источнике ориентирующего излучения (луч 1), так и в источнике детектирующего излучения (луч 2), а также и в самой ячейке исследования, получена оптическая ориентация ядер нечетных изотопов ртути. В оптимальных условиях получен сигнал с отношением сигнал/шум порядка 1000. Замена в ориентирующем луче излучения естественной смеси изотопов на излучение, обогащенного изотопа Hg^{204} , существенно не изменила величины сигналов оптической ориентации. В то же время присутствие в детектирующем луче резонансных компонент изотопов Hg^{199} и Hg^{201} уменьшало сигнал оптической ориентации более чем на порядок. Метод позволил осуществить оптическую накачку в области давлений паров ртути, соответствующих $\alpha_0 \gg 10$. Зависимость сигнала эффекта Фарадея от температуры отрезка с ртутью для Hg^{201} приведена на рис. 3. Аналогичная зависимость получена и для Hg^{199} .

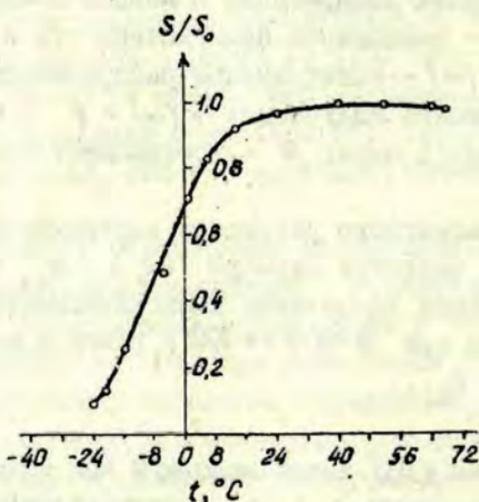


Рис. 3. Зависимость сигнала эффекта Фарадея от температуры отрезка с ртутью (Hg^{201}).

На рис. 4 приведена зависимость времени поперечной релаксации ядер ртути от температуры стенок кюветы. Как видно, присутствие резонансных компонент для изотопов Hg^{199} и Hg^{201} в детектируемом луче укорачивает время релаксации /41/.

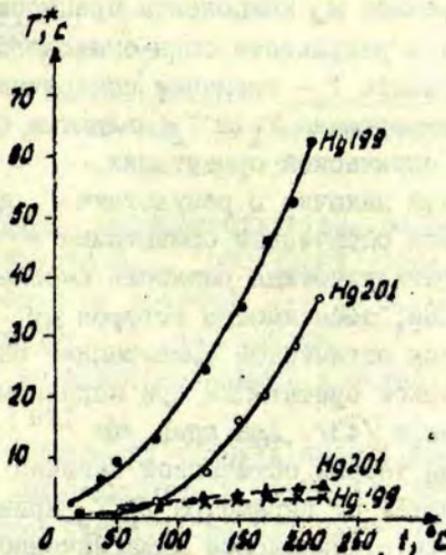


Рис. 4. Зависимость времени поперечной релаксации ядер ртути от температуры стенок кюветы. (Штриховые кривые сняты при наличии в детектируемом луче резонансных компонент)

Время поперечной и продольной релаксации определяется в макроскопической теории Блоха /45/ следующим образом. Ансамбль атомов в поле \vec{H}_0 обладает суммарным ядерным магнитным моментом \vec{M} (вектор ядерной намагниченности).

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (19)$$

В равновесном состоянии продольная составляющая $\vec{M}_{||} = \vec{M}_0$ и поперечная $\vec{M}_{\perp} = 0$, где \vec{M}_0 - статическая ядерная намагниченность. В результате какого-нибудь внешнего воздействия составляющие $\vec{M}_{||}$ и \vec{M}_{\perp} меняются и после снятия этого воздействия стремятся к установлению равновесного состояния. Установление $\vec{M}_{||}$ компоненты происходит в результате спин-решеточного взаимодействия и характеризуется константой времени T_1 - называемой временем продольной релаксации. Установление поперечной \vec{M}_{\perp} компоненты прецессирующего вектора \vec{M} происходит в результате спин-спинового взаимодействия, характеризуемого T_2 - временем поперечной релаксации.

Таким образом времена T_1 и T_2 являются одними из основных параметров оптической ориентации.

При оптической накачке в результате динамического равновесия процессов оптической ориентации и релаксации устанавливается статистическая разность населенностей зеемановских подуровней, зависимость которой от параметра T_1/T_p , (где T_p - время оптической ориентации) определяет эффективность оптической ориентации при заданном спектральном составе излучения /43/. Для ядер Hg^{199} рассчитанная на основе квантовой теории оптической накачки зависимость разности населенностей от параметра T_1/T_p приводит к графической зависимости стационарной намагниченности M_{opt} от величины T_1/T_p , представленной на рис.5 /43/.

Аналогичная зависимость получена и для изотопа Hg^{201} /43/. Возбуждение одной компоненты $F = 1/2$ для Hg^{199} и $F = 5/2$ для Hg^{201} осуществлялось при использовании лампы, содержащей чистый изотоп Hg^{204} .

Делая сравнение, можно отметить, что эффективность оптической ориентации ядер Hg^{199} и Hg^{201} излучением ламп, содержащих естественную смесь изотопов ртути и чистый изотоп Hg^{204} , остается практически одинаковой. И как уже отмечалось ранее наблюдение и регистрация сигнала оптической ориентации при использовании естественной ртути достаточно эффективно при регистрации ориентации по поперечному эффекту Фарадея.

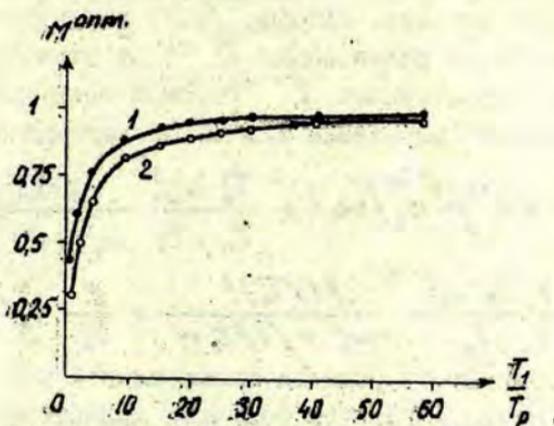


Рис. 5. Зависимость стационарной намагниченности $M_{\text{опт.}}$ оптически ориентированных атомов от величины T_1/T_p . 1. Возбуждение для Hg ^{199} компоненты $F = 5/2$. 2. Возбуждение лампой с естественной ртутью.

Все это позволяет сделать вывод, что использование естественной смеси изотопов ртути в возбуждении и в регистрации оптически ориентированных ядер ртути поможет исключить проблему получения чистых изотопов ртути, так как при определенных условиях возбуждения и регистрации результаты по оптической ориентации оказываются одинаково эффективными.

Второе направление исследований по изучению оптической ориентации ядер ртути связано с исследованием скорости релаксации как функции приложенного магнитного поля [47]. Был проведен теоретический расчет функциональной зависимости скорости продольной релаксации ядер Hg ^{199} для определенных экспериментальных условий от приложенного магнитного поля в диапазоне от 0 Гс до нескольких кГс [47]. Эти расчеты проверялись экспериментально на установке,

использующей для регистрации сигнала оптической накачки поперечный эффект Фарадея. Авторы, /46/, исследуя зависимость скорости продольной релаксации τ^{-1} от статического магнитного поля, представляют τ^{-1} суммой трех членов. Теоретически найденное выражение для τ^{-1} выглядит так:

$$\tau^{-1} = 4\pi^2 \gamma^2 \tilde{\mathcal{G}}_4(\omega_0) + \frac{\tau_a \omega_0^2}{\tau_a + \tau_f} \frac{(1/\tau_a)^2}{\omega_0^2 + (1/\tau_a)^2} + \frac{\tau_a \tau_c \omega_i^2}{\tau_a + \tau_f} \frac{(1/\tau_c)^2}{\omega_0^2 + (1/\tau_c)^2} + \frac{F}{\tau_f} \frac{S_e}{S} \quad (20)$$

Первый член зависит от условий эксперимента и геометрии ячейки. Для $\tilde{\mathcal{G}}_4(\omega_0)$ удается получить аналитическое выражение только в случае сферической ячейки. В этом случае его можно заменить кривой Лоренца, у которой ширина будет порядка $(2\pi\gamma\tau_f)^{-1}$, где γ -гиромагнитное отношение ядра ($\gamma = 759 \text{ Гц/Гс}$ для Hg^{199} , и $\tau_f = 10^{-4} \text{ с}$ - время свободного пролета при комнатных температурах). Второй член зависит от условий адсорбции на стенках ячейки. Этот член также представляется в хорошем приближении кривой Лоренца, шириной $(2\pi\gamma\tau_a)^{-1}$, где τ_a - время адсорбции. Третий член, учитывающий неомогенности поля внутри ячейки, сводится при исследуемых полях к постоянной поправке; τ_c -время корреляции с колебаниями решетки. Четвертый член учитывает утечку ориентированных ядер в боковой отросток и сводится к постоянной поправке.

S_e - поверхность, через которую происходит утечка. S - внутренняя поверхность ячейки.

$F < 1$ - численный множитель, который определяется формой отводящего отростка.

Таким образом экспериментальная кривая $\tau^{-1} = f(H_0)$, приведенная на рис. 6, может быть представлена двумя контурами Лоренца и поправкой, что позволяет, зная ширины контуров, определить введенные параметры τ_a и τ_f , а из них и адсорбированную энергию.

Экспериментально скорость релаксации изучалась как

в ячейке с силиконовым покрытием, так и без него.

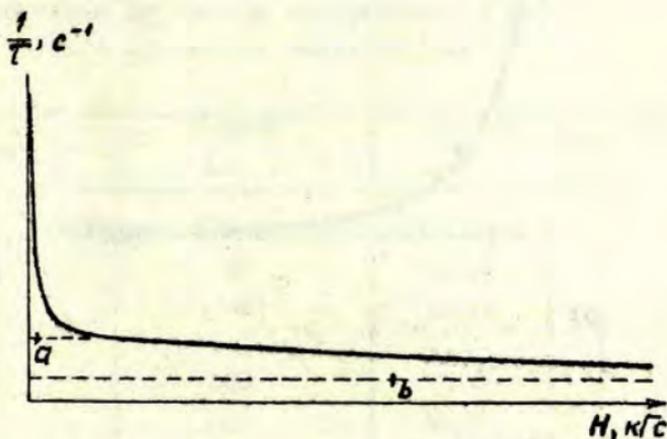


Рис. 6. Характерное изменение скорости релаксации при наложении магнитного поля. Точками "а" и "б" отмечены ширины соответствующих контуров.

Путем представления экспериментальной кривой соответствующими контурами Лоренца находились времена T_0 и T_f . Время T_f оказалось порядка 10^{-4} , оно не зависело от природы стенок ячейки. Эксперимент проводился в диапазоне магнитных полей от $0,02 - 1,2 \text{ кГс}$, температура менялась для ячеек с силиконовым покрытием от $9 - 120^\circ\text{C}$ и от $14 - 60^\circ\text{C}$ для ячеек без покрытия. На рис. 7 видно, как меняются все параметры (ширина, высота, поправка) экспериментальной кривой $T^{-1} = f(H)$ и соответствующего контура Лоренца при различных температурах для ячейки с силиконовым покрытием.

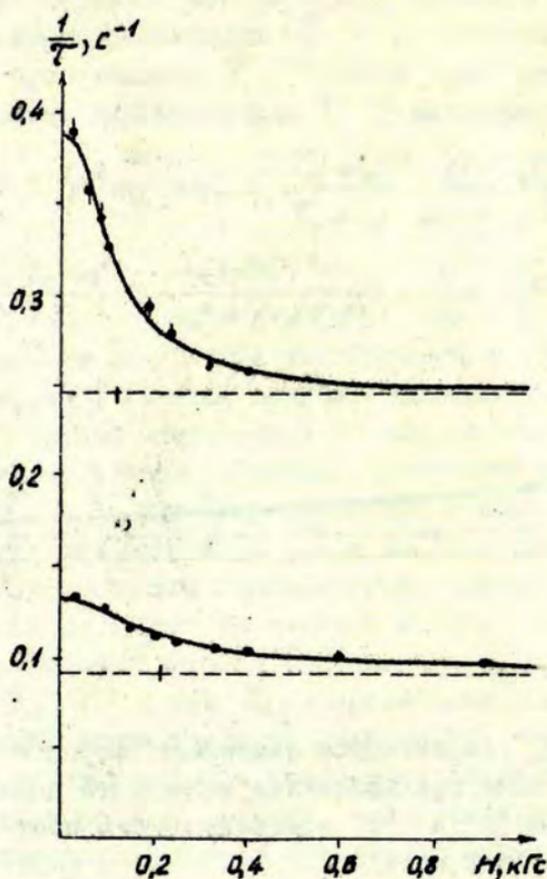


Рис. 7. Характерный вид экспериментальных кривых T^{-1} , от приложенного поля H (для ячейки с силиконовым покрытием). Верхняя кривая соответствует температуре $16^{\circ}C$, нижняя - $119^{\circ}C$. Сплошные кривые соответствуют наиболее совпадающим кривым Лоренца. Пунктирные прямые - поправки; a , b соответствуют значениям полуширин.

В таблицу 7 сведены адсорбционные параметры по полученным кривым при различных температурах.

Т а б л и ц а 7

Основные параметры адсорбционных кривых при различных температурах

| Т° К | Ширина, Гс | Высота, с ⁻¹ | Поправка, с ⁻¹ |
|--------------------------------|---------------|----------------------------|------------------------------|
| Ячейка с силиконовым покрытием | | | |
| 281 | 86 | 0,23 | 0,3 |
| 289 | 109 | 0,14 | 0,25 |
| 302 | 147 | 0,15 | 0,21 |
| 338 | 180 | 0,09 | 0,15 |
| 353 | 205 | 0,06 | 0,11 |
| 392 | 211 | 0,03 | 0,05 |
| Ячейка без покрытия | | | |
| 288 | 42 | 0,08 | 0,12 |
| 295 | 72 | 0,06 | 0,12 |
| 301 | 83 | 0,03 | 0,09 |
| 313 | 111 | 0,03 | 0,06 |
| 328 | 117 | 0,02 | 0,06 |

Зная величину ΔH , по выражению

$$\Delta H = (2T_p T_a)^{-1} \quad (21)$$

рассчитывали времена адсорбции с достоверностью 10%. T_a уменьшалось при повышении температуры. При изменении температуры в диапазоне от 15 - 119°С. T_a для ячеек с силиконовым покрытием лежало в диапазоне 5,0 - 1,3 мкс, для ячеек без покрытия - 2,4 - 0,98 мкс. Знание T_a позволило оценить с достоверностью 20% величину адсорбированной энергии

$$\tau_a = \tau_0 \exp(Q/kT),$$

(22)

где Q - адсорбированная энергия;
 k - $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град. - постоянная Больцмана;
 T - температура в $^{\circ}\text{K}$.

Величина адсорбированной энергии для ячеек с силиконовым покрытием оказалась порядка 1,5 ккал/моль и 4 ккал/моль для ячеек без покрытия.

Несмотря на определенные допущения, сделанные авторами при определении аналитического выражения для скорости релаксации τ^{-1} как функции приложенного магнитного поля, некоторые результаты, полученные экспериментально, оказались в хорошем согласии с результатами Бону и Канака. И авторы полагают, что описанный метод может быть использован при исследовании атом-поверхностных взаимодействий, при измерении энергии адсорбции, при изучении процессов диффузии.

Л и т е р а т у р а

1. Mrozowski S. - "Z. Phys.", 104, 228, 1937; "Z. Phys.", 106, 458, 1937.
2. Mrozowski S. - "Rev. Mod. Phys.", 16, 160, 1944.
3. McCoubrey A. O. - "Phys. Rev.", 93, 1249, 1954.
4. Phaneuf R. A., Skonieczny J., Krause L. - "Phys. Rev." A, 8, 2980, 1973.
5. Skonieczny J., Krause L. - "Phys. Rev." A, 9, 1612, 1974.
6. Deech J. S., Pitre J., Krause L. - "Can. J. Phys.", 49, 1976, 1971.
7. Barrat J. P., Casalta D., Cojan J. L., Hamel J. - "J. Phys. Radium," 27, 608, 1966.
8. Matland C. G. - "Phys. Rev.", 92, 637, 1953.
9. Pitre J., Hammond K., Krause L. - "Phys. Rev. A," 6, 2101, 1972.

10. Gallear A.B., Williams G.J. - "Trans. Far. Soc.", 60, 2158, 1964.
11. McCoubrey A.O. - "Phys. Rev.", 93, 1249, 1954.
12. McAlduff J.E., Drysdale D.D., Lehey D.J. - "Can. J. Chem.", 46, 199, 1968.
13. Penzes S., Gunning H.E., Strausz O.P. - "J. Chem. Phys.", 47, 4869, 1967.
14. Campbell J.M., Penzes S., Sandhu H.S., Strausz O.P. - "Int. J. Chem. Kinet.", 3, 175, 1971.
15. Stupavsky M., Drake G.W.F., Krause L. - "Phys. Lett.", 39A, 349, 1972.
16. Vikis A.C., Le Roy D.J. - "Phys. Lett." 44A, 325, 1973.
17. Ladd A.G., Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "J.C.S. Faraday II", 69, 849, 1973.
18. Ekstrom D.J., Hill R.M., Lorents D.C., Nakano H.H. - "Chem. Phys. Lett.", 23, 112, 1973.
19. Gower T.A., Bryant H.G. - "J. Phys. Chem.", 70, 2070, 1966.
20. Granzow A., Hoffmann M.Z., Lichtin N.N., Weson S.K. - "J. Phys. Chem.", 72, 3741, 1968.
21. Madhavan V., Lichtin N., Hoffmann M.Z. - "J. Phys. Chem.", 77, 875, 1973.
22. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Trans. Far. Soc.", 66, 2827, 1970.
23. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Trans. Far. Soc.", 66, 2974, 1970.
24. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Chem. Phys. Lett.", 5, 555, 1970.
25. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Chem. Phys. Lett.", 6, 482, 1970.
26. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Chem. Phys. Lett.", 8, 226, 1971.
27. Penzes S., Strausz O.P., Gunning H.E. - "J. Chem. Phys.", 45, 2322, 1966.
28. Newnan R.H., Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.H. - "Trans. Far. Soc.", 67, 1360, 1971.

29. Freeman O.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. - "Chem. Phys. Lett.", 8, 77, 1971.
30. Vikis A.C., LeRoy D.J. - "Chem. Phys. Lett.", 21, 103, 1973.
31. Karl G., Kruus P., Polanyi J.C. - "J. Chem. Phys.", 46, 224, 1967.
32. Karl G., Kruus P., Polanyi J.C., Smith I.W.M. - "J. Chem. Phys.", 46, 244, 1967.
33. Levine R.D., Bernstein R.Br - "Chem. Phys. Lett.", 15, 1, 1972.
34. Fushiki G., Tsuchiya S. - "Chem. Phys. Lett.", 22, 47, 1973.
35. Krause H.F., Datz S., Johnson S.G. - "J. Chem. Phys.", 58, 366, 1973.
36. Dickens P.G., Linnett J.W., Sovers O. - "Discuss. Far. Soc.", 33, 52, 1962.
37. Быховский В.К., Никитин Е.Е. - "Опт. и спектр.", 16, 201, 1964.
38. Kastler A. New Directions In Atomic Physics, 2, I. New Haven-London, 1972.
39. Happer W. - "Rev. Mod. Phys.", 44, 169, 1972.
40. Изюмова Т.Г., Скроцкий Г.В. - УФН, 73, 423, 1961.
41. Скрипкин А.М., Бертенев О.А. - "Опт. и спектр". 32, 408, 1972.
42. Бертенев О.А., Гринько Н.Е., Скрипкин А.М., Терземан В.Ф., Шушпанов И.А. - "Опт. и спектр", 31, 175, 1971.
43. Бертенев О.А., Новиков Л.Н. - "Опт. и спектр", 36, 638, 1974.
44. Бертенев О.А., Новиков Л.Н. - ПТЭ, 5, 129, 1972.
45. Бородин П.М., Мельников А.В., Морозов А.А. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. Л., 1967.
46. Moruzzi G., Inguscio M., Strumia F., Violino P. - "Phys. Rev. A", 8, 51, 1973.
47. Beverini N., Strumia F. - "Opt. Commun.", 4, 56, 1971.

Ли е п е С.Я., С к у д р а А.Я.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНОЙ
ЛИНИИ ТАЛЛИЯ 351,9 НМ В
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ Hg-Tl

Продолжая исследования контуров спектральных линий при передаче энергии возбуждения, в настоящей работе измеряли контур спектральной линии таллия 351,9 нм ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$) в сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия. При возбуждении уровня Tl $6^2D_{5/2}$ ударами второго рода с оптически возбужденными атомами Hg 6^3P_1 , избыток энергии возбуждения $\Delta E = 0,398$ эВ перераспределяется между атомами ртути и таллия, модифицируя распределение возбужденных атомов Tl по скоростям.

Так же как и в работе /1/, контуры спектральных линий исследовались при помощи сканирующего интерферометра Фабри-Перо /2,3/ с фотоэлектрической регистрацией интерференционной картины. Использовался разработанный в лаборатории счетчик фотонов цифрово-аналоговым преобразователем /4/, сигнал с которого поступал на самописец. Флуоресцентная трубка длиной 200 мм с расширенной передней частью размерами 20x25x25 мм помещалась в электрически нагреваемую печь с кварцевыми окошками. Отросток трубки с изотопом таллия Tl²⁰⁵ находился в другой печи, а отросток с природной ртутью - в сосуде, в котором при помощи термостата поддерживалась постоянная температура воды. В качестве источников возбуждения использовались высокочастотные безэлектродные лампы. За трубкой флуоресценции помещалась высокочастотная безэлектродная лампа для определения концентрации атомов таллия.

В эксперименте регистрированный контур спектральной

линии состоит из "истинного" и аппаратного контура. Регистрированный контур можно описать с помощью интеграла композиции

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\nu-x) \cdot G(x) dx.$$

$F(\nu)$ описывается хорошо известным Фойгтовским интегралом, если функции $d(\nu-x)$ и $G(x)$ имеют дисперсионную и гауссовскую форму. Если существует несколько причин уширения, каждая из которых имеет дисперсионную или гауссовскую форму с соответственными ширинами, тогда результирующая функция тоже имеет Фойгтовский профиль. Этот факт позволяет полностью анализировать профиль спектральной линии, используя таблицы интеграла Фойгта.

Для идеального интерферометра аппаратное влияние описывается функцией Эри, которая близка к дисперсионной. Ширина аппаратной функции тогда равна $\alpha_R = \Delta \delta \cdot \frac{1}{N_R}$, где $\Delta \delta = \frac{1}{2l}$ - константа интерферометра (l - расстояние между зеркалами), N_R - эффективное число пучков в интерферометре, которое определяет коэффициент отражения зеркала.

В каждом конкретном случае необходимо учитывать несколько факторов, каждый из которых, независимо от других, приводит к созданию аппаратного контура. В итоге надо считаться с композицией нескольких функций при определении аппаратного контура. Так в каждом отдельном случае надо учитывать влияние непараллельной установки и неточность обработки поверхности зеркал. Показано /5/, что неточность обработки поверхности описывается гауссовской функцией, с шириной $\alpha_G = \Delta \delta \cdot 1/N_G$, где N_G - эффективное число пучков, которое определяет неточности обработки поверхности.

Если выбрать входную диафрагму, вдоль которой сканируется интерференционная картина с достаточно малым радиусом, то можно предполагать, что аппаратную функцию описывает интеграл Фойгта.

Это предположение проверялось экспериментально. Для этого контур спектральной линии $\lambda 351,9$ нм. от высокочастотной безэлектродной лампы с изотопом Tl^{205} регистрировался интерферометром с диафрагмированными зеркалами, что изменяло ту часть аппаратного контура, которую вызвала неточность обработки поверхности. Ширину гауссовской части регистрируемого контура определяли с помощью таблиц для интеграла Фойгта /6/.

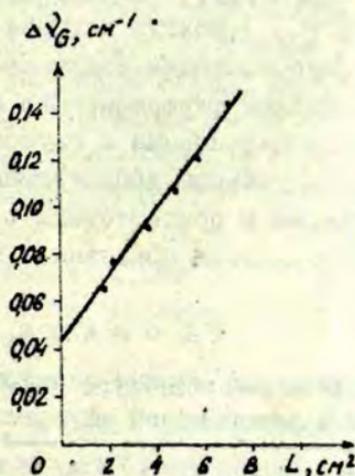


Рис. 1. Гауссовская часть ширины регистрируемого контура.

На рис. 1 отложена гауссовская часть ширины регистрируемой линии в зависимости от используемой площади зеркал. Эта зависимость линейна и, экстраполируя полученную прямую для случая полностью закрытой диафрагмы (исключено влияние поверхности) на ось ординат, получаем ширину гауссовской части спектральной линии в высокочастотной безэлектродной лампе. Если эта величина известна, легко высчитать гауссовскую часть аппаратной функции при любой используемой величине площади зеркал. Контур с дисперсионным профилем соответствует сумме естественного уширения,

уширения давлением для источника света и уширения дисперсионной части аппаратурного контура. Эта часть определяется коэффициентом отражения. Аппроксимированная фойгтовским интегралом аппаратурная функция проверялась и в экспериментах по исследованию резонансной флуоресценции таллия. Атомы таллия в флуоресцентном сосуде возбуждались резонансной линией $\text{Tl } 276,8 \text{ нм } (6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{1/2})$ от высокочастотной безэлектродной лампы. Исследовался контур линии $\text{Tl } 352,9 \text{ нм } (6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2})$. Эта линия имеет практически сверхтонкую структуру, совпадающую с линией $\text{Tl } 351,9 \text{ нм } (6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2})$, контур которой исследовался в сенсibilизированной флуоресценции. Полученный контур линии $\text{Tl } 352,9 \text{ нм}$ в резонансной флуоресценции анализировали, отделяя уже полученные дисперсионные и гауссовские части аппаратурного контура. Полученное доплеровское уширение сравнивалось с рассчитанным в соответствии с температурой трубки флуоресценции. Результаты показаны в табл. I.

Т а б л и ц а I

Измеренные и рассчитанные ширины спектральной линии $\text{Tl } 352,9 \text{ нм}$ в резонансной флуоресценции

| | Регистрированная полуширина на линии $\Delta\nu_{рег}, \text{ см}^{-1}$ | Полуширина аппаратурного контура | | Полуширина линии $\text{Tl } 352,9 \text{ нм}$ в резонансной флуоресценции | |
|--------------|--|--|--|---|--|
| | | полуширина дисперсионной части $\Delta\nu_D, \text{ см}^{-1}$ | полуширина гауссовской части $\Delta\nu_G, \text{ см}^{-1}$ | суммарная полуширина естественного и столкнов. уширения $\Delta\nu_L, \text{ см}^{-1}$ | доплеровское уширение, $\Delta\nu_D, \text{ см}^{-1}$ |
| Измеренный | 0,067 | 0,016 | 0,03 | 0,002 | 0,0440 |
| Рассчитанный | 0,067 | 0,016 | 0,03 | 0,001 | 0,0445 |

Измерения проводились при температуре ячейки флуоресценции $980 \pm 5^\circ\text{K}$, при температуре отростка с таллием - $840 \pm 2^\circ\text{K}$ (концентрация атомов таллия $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), при температуре отростка с ртутью - $321 \pm 0,5^\circ\text{K}$ (концентрация атомов ртути $1,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Полуширина линии измерена с средней относительной ошибкой - 3%.

При таких же условиях измерялся контур линии таллия $351,9 \text{ нм}$ в сенсibilизированной флуоресценции Hg-Tl .

Анализ контура $\text{Tl } 351,9 \text{ нм}$ производился также с использованием таблицы интеграла Фойгта, так как полагали, что при кинетической энергии атомов в ячейке флуоресценции ($0,13 \text{ эВ}$), сравнимой с дополнительной кинетической энергией ($0,2 \text{ эВ}$), результирующий контур, уширенный из-за эффекта Доплера, можно считать гауссовским только при более высокой температуре /7/. Полученное доплеровское уширение для линии $\text{Tl } 351,9 \text{ нм}$ в сенсibilизированной флуоресценции составляла $0,085 \text{ см}^{-1}$. Это уширение почти в два раза больше, чем доплеровское уширение при температуре ячейки 990°K .

Такое уширение свидетельствует о том, что заселение уровня $\text{Tl } 6^2\text{D}_{5/2}$ в сенсibilизированной флуоресценции происходит ударами второго рода атомов таллия с оптически возбужденными атомами ртути.

Косвенным путем уширение спектральных линий таллия $351,9 \text{ нм}$ и $352,9 \text{ нм}$ в экспериментах по исследованию сенсibilизированной флуоресценции показано в работе /8/.

Л и т е р а т у р а

1. Лица С.А. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 72, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
2. Калитевский Н.И., Чайка М.П. - В кн. Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., 1970.
3. Лица С.А., Страуме Ю.М. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 121,

Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

4. Орлов Р.В., Янсон У.В., Вейналде Я.Т.- Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 124, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.
5. Chabbal R.-"J.Rech. CNRS", 29,138,1957.
6. Davies F.T., Vaughan J.M.-"Astroph. J.", 137,1302,1963.
7. Дудкин В.А.-"Опт. и спектр.", 25,185,1968.
8. Лездинь А.Э.- Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 42, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.

С п и г у л и с Я. А.,
О з о л и н ь ш Д. А., Я н с о н М. Л.

О КИНЕТИКЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
СМЕСИ ПАРОВ РТУТИ И КАДМИЯ

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию роли долгоживущих состояний (с временами жизни больше 10^{-6} с) при передаче энергии возбуждения с уровня $Hg\ 6^3P_1$ на уровень $Cd\ 5^3P_1$ ($\Delta E = 1,09$ эВ) в сенсibiliзированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия.

Основной трудностью при исследовании кинетики сенсibiliзированной флуоресценции является выбор подходящего источника световых импульсов. Такой источник должен удовлетворять ряду требований. Фронты светового импульса возбуждающей линии должны быть соизмеримы или короче, чем радиационное время жизни исследуемого атомного состояния; желательна большая частота повторения импульсов (в диапазоне киллогерц). При этом необходимо, чтобы линия возбуждения была интенсивная, а ее контур не реабсорбирован. Работа источника должна быть стабильной в течение длительного времени. Таким требованиям могут отвечать импульсный разряд специального типа /2/ и модулированный высокочастотный разряд /1,3/

В данной работе сенсibiliзированная флуоресценция $Hg - Cd$ возбуждалась световыми импульсами ртутной безэлектродной шариковой лампы, помещенной в импульсном высокочастотном поле. На рис. 1 показана форма возбуждающего светового импульса ртути 253,7 нм, использованного в работе в сравнении с ранее полученными импульсами.

Для питания безэлектродной лампы был собран генератор импульсного высокочастотного поля, схема которого дана на рис. 2.

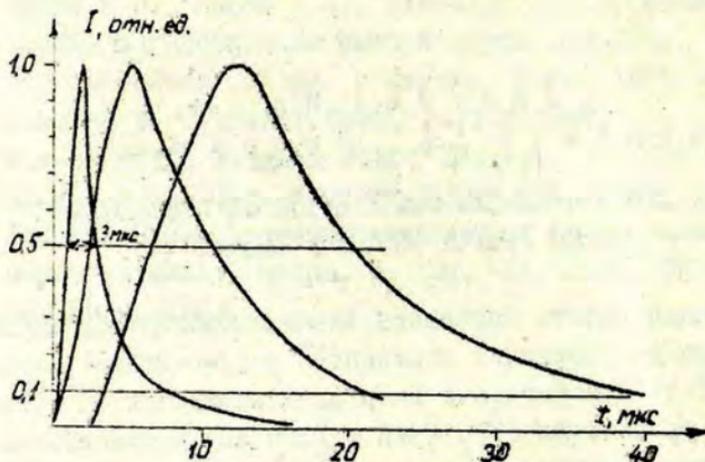


Рис. 1. Форма возбуждающего светового импульса ртути 253,7 нм. I - настоящая работа; II - работа /I/; III - работа /3/.

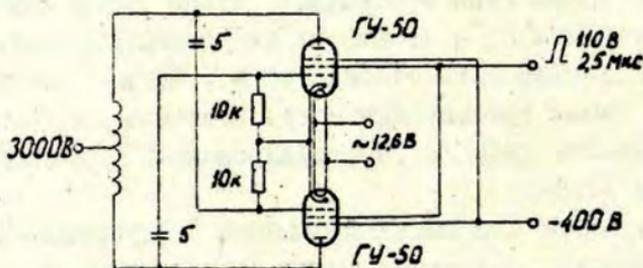


Рис. 2. Схема генератора импульсного высокочастотного поля.

Модуляция высокочастотных колебаний ($f = 85$ МГц) обеспечивалась подачей на вторую сетку ламп ГУ-50 прямоуголь-

ных импульсов длительностью 2,5 мкс и амплитудой 110 В с частотой повторения 4 кГц (от генератора Г5-15). Поскольку анодный ток через лампы проходил только во время импульса, оказалось возможным форсировать напряжение на аноде до 3 кВ, повышая таким образом мощность генератора и интенсивность светового импульса Hg 253,7 нм. Для обеспечения стопроцентной модуляции света на третью сетку генераторных ламп подавалось отрицательное напряжение до 400 В.

Регистрация импульсов флуоресценции производилась путем стробирования ФЭУ-39, по принципу совпадений /3/. Максимальное временное разрешение установки - 10^{-7} с. По сравнению с работой /3/ была повышена чувствительность системы регистрации.

Флуоресценция возбуждалась в слое шириной 2 - 3 мм в кварцевой кювете прямоугольной формы. Кювета была соединена с вакуумной системой через сухой шлиф, который нагревался до 430°C.

Концентрация невозбужденных атомов кадмия определялась температурой оторстка с металлическим кадмием по упругости паров /4/. Пары ртути в кювету запускались при комнатной температуре, но в результате взаимодействия с поверхностью кадмия /5/ концентрация паров ртути в кювете может измениться. Для оценки концентрации невозбужденных атомов ртути во время эксперимента использован следующий метод. В той же кювете, но с ртутным оторстком (без участия кадмия), были измерены импульсы резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм при разных концентрациях насыщенных паров ртути /4/. Было установлено, что при $N(\text{Hg}) > 10^{13} \text{ см}^{-3}$, форма этих импульсов зависит от концентрации ртутных атомов. Поэтому во время экспериментов со смесью Hg-Cd всегда снимались и импульсы резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм, формы которых для оценки концентрации атомов Hg сравнивались с ранее полученными "калибровочными" импульсами.

Усовершенствованная экспериментальная установка (ко-

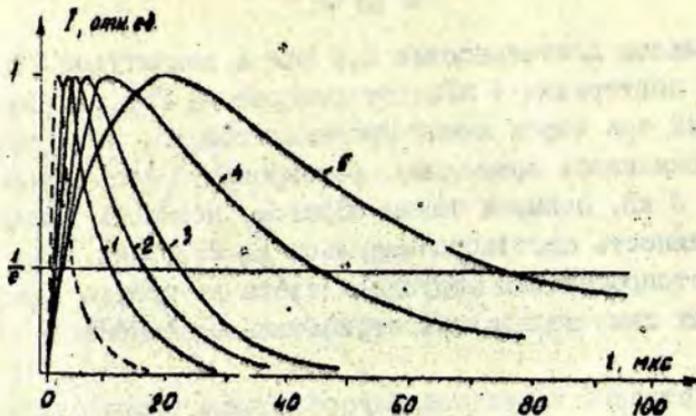


Рис. 3. Форма импульсов линии сенсibilизированной флуоресценции Cd 326,1 нм при разных концентрациях атомов кадмия:

- 1 - $N(\text{Cd}) = 3,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_0 l = 0,89$;
 2 - $N(\text{Cd}) = 9,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_0 l = 2,1$;
 3 - $N(\text{Cd}) = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_0 l = 2,7$;
 4 - $N(\text{Cd}) = 8,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_0 l = 16,8$;
 5 - $N(\text{Cd}) = 3,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_0 l = 61,0$.

--- - импульс возбуждения ртути 253,7 нм.

Концентрация невозбужденных атомов ртути $(6 \pm 3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

роче и интенсивнее импульсы возбуждения, чувствительнее система регистрации) дала возможность рассмотреть вопрос о кинетике сенсibilизированной флуоресценции Hg-Cd более детально, чем в ранних работах /1,3,6/. Установлено, что форма импульса линии сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм сильно зависит от концентрации атомов Cd (рис. 3).

В работах /1,6,8,9/ было высказано предположение, что в процессе передачи энергии возбуждения от уровня $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ уровню $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ какую-то роль могут играть долгоживущие промежуточные состояния (например, метастабильная моле-

кула Hg_2^{304-}). Было обнаружено, что длительность послесвечения импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм больше, чем у возбуждающего импульса ртути 253,7 нм, и это было связано с затягиванием процесса передачи энергии во времени. Но этот эффект можно объяснить и увеличением эффективного времени жизни уровня $Cd\ 5^3P_1$, за счет пленения излучения /I0/, перераспределения атомов кадмия по уровням $Cd\ 5^3P_{0,1,2}$ /II/ или другими процессами, действующими при больших концентрациях атомов кадмия. Как видно из рис. 3, при низких концентрациях атомов кадмия (малых значениях α_0) время затухания сенсibilизированной флуоресценции $Cd\ 326,1$ нм уменьшается и приближается к радиационному времени жизни состояния $Cd\ 5^3P_1$ (2,49 мкс /7/).

Молекула Hg_2^{304-} в процессе передачи энергии между $Hg\ 6^3P_1$ и $Cd\ 5^3P_1$ уровнями, очевидно, не играет основной роли, поскольку ее радиационное время жизни больше $4,5 \cdot 10^{-3}$ с /12,13,14/, а длительность послесвечения импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм намного меньше - не более $3 \cdot 10^{-5}$ с (рис. 3, I). Небольшое удлинение времени послесвечения импульса сенсibilизированной флуоресценции по сравнению с импульсом резонансной флуоресценции кадмия 326,1 нм (рис. 5, а) можно полностью объяснить участием метастабильного $Hg\ 6^3P_0$ уровня при возбуждении уровня $Cd\ 5^3P_1$.

При добавлении азота к смеси Hg-Cd, согласно работе /3/, наблюдалось уширение импульса линии сенсibilизированной флуоресценции $Cd\ 326,1$ нм и сдвиг его вершины. При увеличении давления азота выше 10 мм рт.ст. импульс начинает "сокращаться" и его вершина приближается к импульсу возбуждения (рис. 4). При $p(N_2) > 20$ мм рт.ст. "сокращение" импульса продолжается.

Из рис. 4а, б явствует, что изменение формы импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм связано с изменением формы импульса резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм, особенно при больших концентрациях ато-

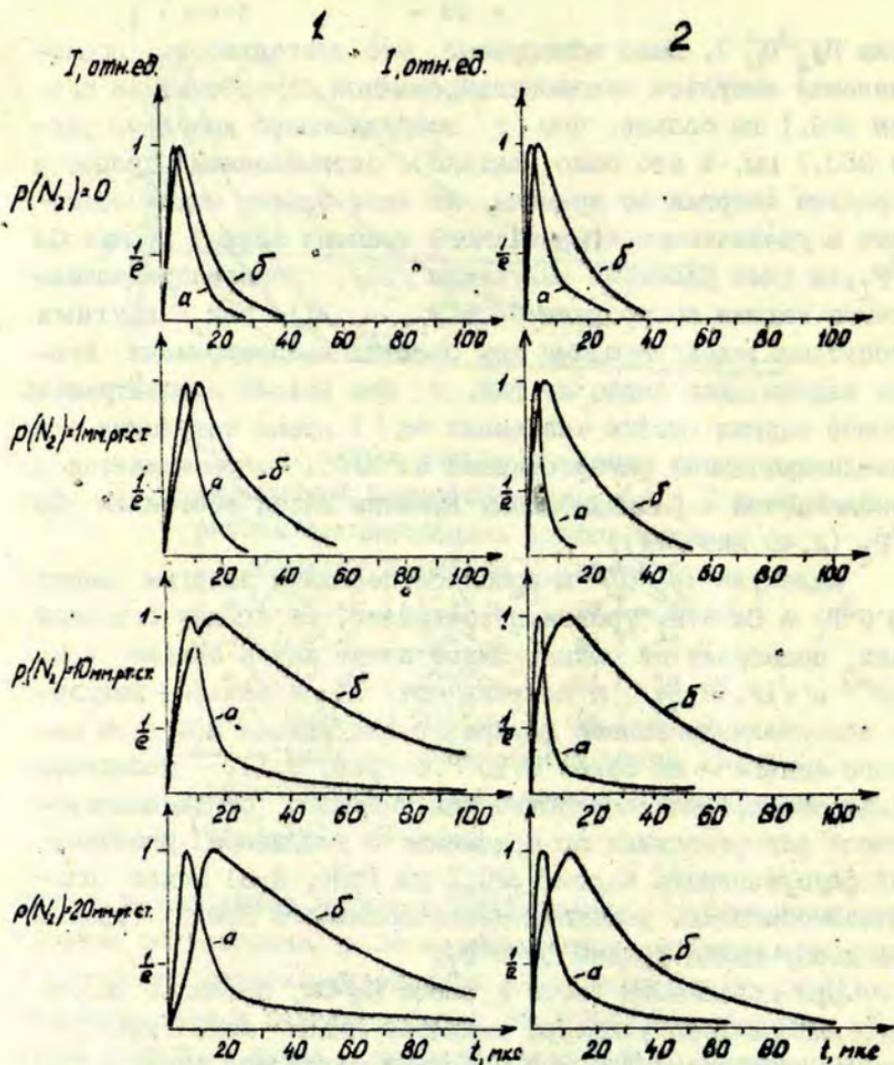
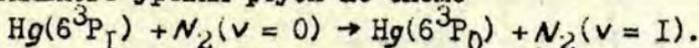


Рис. 4. Формы импульсов резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм (а) и сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм (б) в зависимости от давления примеси азота при $N(\text{Cd}) = (9 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$,
 $1 - N(\text{Hg}) = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$,
 $2 - N(\text{Hg}) = (5 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

мов ртути (рис. 4, I). Задний фронт импульса резонансной флуоресценции Hg 253,7 нм при добавлении азота явно удлиняется, слагаясь из двух экспонент. Известно, что присутствие азота способствует эффективному заселению метастабильного уровня ртути по схеме



Происходит и обратный переход, благодаря чему заселение уровня Hg 6³P₁ происходит от уровня Hg 6³P₀ и после окончания импульса возбуждения. Этот переход вызывает появление более медленной экспоненты в послесвечении импульса резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм /15/, так что она качественно характеризует концентрацию метастабильных атомов Hg 6³P₀ во флуоресцентном объеме. При более низких концентрациях невозбужденных атомов ртути (рис. 4, II), очевидно, концентрация атомов Hg 6³P₀ меньше.

Представлялось интересным сравнивать формы импульсов линии Cd 326,1 нм при резонансной и сенсibilизированной флуоресценции Hg-Cd без примесей газа и с добавками азота (рис. 5). Резонансная флуоресценция кадмия 326,1 нм возбуждалась импульсами от кадмиевой безэлектродной шариковой лампы. Формы импульсов возбуждения Cd 326,1 нм и Hg 253,7 нм были подобраны одинаковыми.

Как видно из рис. 5а и 5б добавка азота способствует значительному удлинению импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм, но происходит и удлинение импульса резонансной флуоресценции Cd 326,1 нм. С увеличением давления азота этот импульс приближается к импульсу возбуждения, и при $p(\text{N}_2) > 15$ мм рт.ст. оба импульса практически совпадают.

В работе /3/ были указаны три метастабильные состояния, от которых, возможно, возбуждается уровень кадмия 5³P₁ в смеси Hg-Cd-N₂: Hg 6³P₀, Hg₂³O_u⁻ и HgCd*. Существенное участие метастабильных молекул в процессе передачи энергии возбуждения уровню Cd 5³P₁ кажется маловероятным. По данным работы /12/ в смеси Hg-N₂ после об-

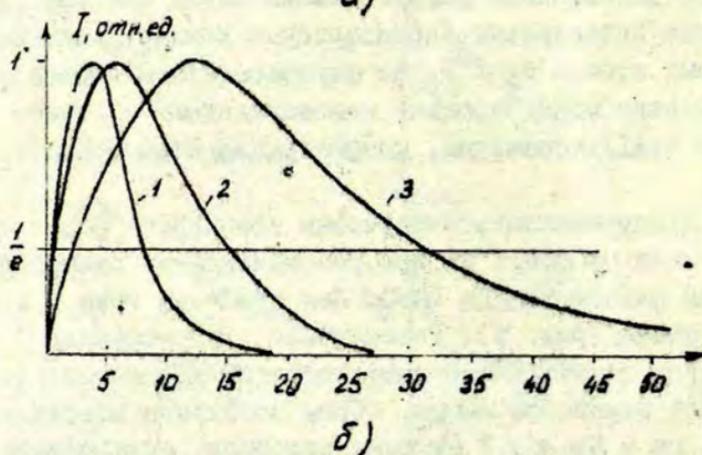
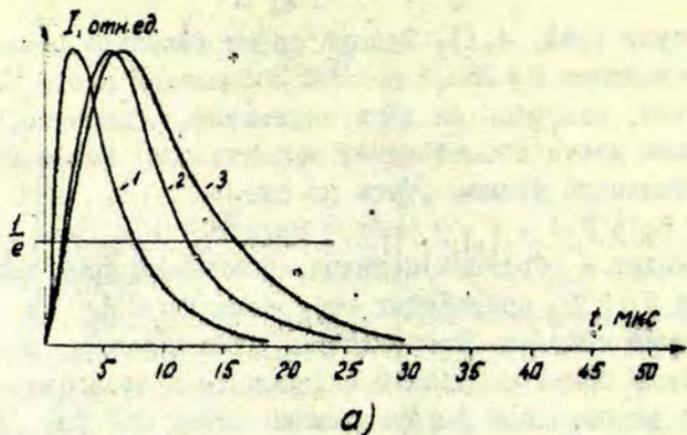


Рис. 5. формы импульсов флуоресценции Cd 326,1 нм в смеси Hg-Cd без примесей газа (а) и с добавкой 4,1 мм рт. ст. азота (б). 1 - импульс возбуждения (Cd 326,1 нм. или Hg 253,7 нм), 2 - импульс резонансной флуоресценции кадмия 326,1 нм. 3 - импульс сенсibilизированной флуоресценции Cd 326,1 нм. $N(\text{Cd}) = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Hg}) = (4 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

разования метастабильного атома $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ вероятность образования молекулы $\text{Hg}_2^3\text{O}_u^-$ с участием этого атома в 10^3

раза меньше, чем вероятность перехода $Hg\ 6^3P_0 \rightarrow Hg\ 6^3P_1$. При рабочих концентрациях невозбужденных атомов ртути и кадмия не более 10^{14} см^{-3} и давлении азота до нескольких десятков мм рт.ст. нет оснований рассчитывать на значительные концентрации метастабильных молекул $Hg_2^3\text{O}_u$ или $HgCd^*$.

По результатам данной работы можно полагать, что удлинение импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм в присутствии азота происходит по двум причинам. Во-первых, повышается концентрация метастабильных атомов ртути 6^3P_0 и их роль при возбуждении уровня $Cd\ 5^3P_1$ ударами второго рода. Во-вторых, при небольших давлениях азота (до 10 мм рт.ст.) можно ожидать повышение концентрации метастабильных атомов $Cd\ 5^3P_0$ в результате столкновений атомов $Cd\ 5^3P_1$ с молекулами N_2 /16/. Вследствие перехода $Cd\ 5^3P_0 \rightarrow Cd\ 5^3P_1$ /11/ эффективное время жизни уровня $Cd\ 5^3P_1$ увеличивается.

С повышением давления азота концентрация метастабильных атомов $Hg\ 6^3P_0$ нелинейно растет /17/. С другой стороны, увеличение давления азота способствует тушению уровня $Cd\ 5^3P_1$ (эффективное сечение тушения порядка $10^{-17}-10^{-18}\text{ см}^2$ /16, 18/). Тушением уровня $Cd\ 5^3P_1$ можно объяснить "сокращение" импульса сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм при более высоких давлениях азота.

Освещая смесь паров $Hg-Cd$ полным спектром ртутной безэлектродной шариковой лампы, при концентрациях невозбужденных атомов кадмия более 10^{15} см^{-3} наблюдались импульсы видимого триплета кадмия 467,8 нм, 480,0 нм и 508,6 нм. Форма импульсов всех трех линий совпадала с формой возбуждающего импульса независимо от изменения концентрации паров кадмия или давления азота. Следовательно, уровень $Cd\ 6^3S_1$ возбуждается от состояния, время распада которого меньше 10^{-6} с (возможно от состояния $Hg\ 6^1P_1$).

Таким образом можно полагать, что при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия уровень $Cd\ 5^3P_1$ возбуждается в основном ударами второго рода. Так-

же не получено экспериментального подтверждения об участии долгоживущих ($\bar{T} > 10^{-6}$ с) состояний при возбуждении уровня $Cd\ 6^3S_1$.

Авторы благодарны Пантелееву Б.В. и Залдманису А.Ю. за оказанную помощь во время работы.

Л и т е р а т у р а

1. Силиньш Ю.А. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 2, стр. 83, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1969.
2. Спигулис Я.А., Арман М.Г. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 83, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
3. Мурашов А.А., Янсон М.И. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 77, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
4. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., 1961.
5. Цугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М., 1972.
6. Краулина Э.К., Арман М.Г., Лиена С.Я., Силиньш Ю.А., Янсон У.В. - "Опт. и спектр.", 28, 1221, 1970.
7. Schaefer A.R. - "J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer", II, 197, 1971.
8. Арман М.Г. Кандидатская диссертация. Рига, 1970.
9. Арман М.Г. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 2, стр. 50, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1969.
10. Holstair T. - "Phys. Rev.", 83, 1159, 1951.
11. Пенкин Н.П., Релько Т.П. - "Опт. и спектр.", 22, 699, 1967.
12. Phaneuf R.A., Skonieczny J., Krause L. - "Phys. Rev.", A, 6, 2980, 1973.
13. Skonieczny J., Krause L. - "Phys. Rev.", A79, 1612, 1974.

- I4. McCoubrey A.O. - "Phys. Rev.", 93, I249, 1954.
- I5. Pitre J., Hammond K., Krause L. - "Phys. Rev. A", 6, 2101, 1972.
- I6. Lipson H.C., Mitchell G.C. - "Phys. Rev.", 48, 625, 1935.
- I7. Berberet J.A., Clark K.O. - "Phys. Rev.", 100, 506, 1955.
- I8. Krysmanski K.H., Bedel E., Bütcher G. - "Beitr. Plasma Phys.", 10, 161, 1970.

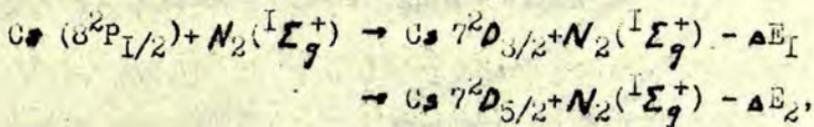
Карташева Л.И.

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ СМЕСИ ПАРОВ КАДМИЯ И ЦЕЗИЯ

Изучение влияния примеси азота на сенсibilизированную флуоресценцию смеси паров кадмия и цезия является продолжением работы /1/. Экспериментальная установка и условия эксперимента аналогичны использованным для работы /1/. Оптическое возбуждение кадмия осуществлялось безэлектродными высокочастотными кадмиевыми лампами. Флуоресцентная ячейка имела форму шара диаметром 25 мм. Температура отрезка с цезием поддерживалась $165^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, отрезок с кадмием имел температуру $235^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, а флуоресцентная ячейка находилась при температуре $245^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Регистрация излучения фотоэлектрическая. Для работы использовались два монохроматора, изготовленных в экспериментальных мастерских НИИ Ленинградского государственного университета. Один монохроматор с решеткой 600 штр./мм и ФЭУ-39 выделял для регистрации во время эксперимента излучение резонансной линии $\text{Cd } 326,1 \text{ нм}$, обеспечивая этим непрерывный контроль над излучением с 5^3P_1 уровня и влияние на него примеси N_2 , а также давая информацию о стабильности возбуждения. Другим монохроматором с решеткой 1200 штр./мм, снабженным ФЭУ-79 и синхродетектором, регистрировалось изменение интенсивности сенсibilизированного излучения цезия. Давление азота менялось от 0,3 до 4,6 мм рт.ст. Большие давления не использовались, т.к. наступало при этом уменьшение интенсивности резонансной линии кадмия.

На рис. 1 показана зависимость отношения интенсивности спектральных линий с примесью азота к интенсивности без азота с $n^{20} 3/2$ уровнем цезия от давления азота. Отношение интенсивностей отложено в логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 1, интенсивность линий, излученных от $7^2D_{3/2}$, $8^2D_{3/2}$ уровней в присутствии азота сильно увеличивается вначале и начиная с давления 1 мм рт.ст. медленно убывает, оставаясь больше первоначального значения. Значит, для этих уровней в присутствии небольшого количества азота активизируется канал возбуждения этого уровня. Косвенно это доказывается еще и тем, что при давлении азота 1,2 мм рт.ст. можно хорошо зарегистрировать линию $7^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$, которая без азота очень слабая. Возможно, в присутствии азота происходит передача энергии возбуждения на энергетически близкорасположенные уровни соседней серии. Это может быть, например, процесс типа



который, как признали авторы /2/, может осуществляться эффективно.

Для расчёта сечения тушения уровней цезия примесью азота использовалась формула Штерна - Фольмара /3, 4/ $I/\theta = I + \alpha p$. В формуле следующие обозначения: $\theta = J(p)/J(0)$ где $J(p)$ - интенсивность излучения спектральной линии цезия с примесью азота, $J(0)$ - интенсивность излучения той же линии без примеси азота; $\alpha = \bar{q} \bar{v} \tau / kT$, где \bar{q} - сечение тушения уровня цезия азотом, \bar{v} - средняя скорость сталкивающихся партнеров, τ - радиационное время жизни исследуемого уровня, k - постоянная Больцмана, T - температура исследуемого объема, p - давление азота.

На рис. 2 изображена зависимость I/θ от давления азота совокупности уровней $n^2D_{3/2}$ по измерениям линий испускания с этих уровней на $6^2P_{1/2}$ уровень. Крутизна прямых характеризует величину α . В случае, если происходит только тушение уровней, экстраполяция $I/\theta = f(p)$ при нулевом значении давления должна дать для I/θ единицу. Если это условие не выполняется, надо найти коэф-

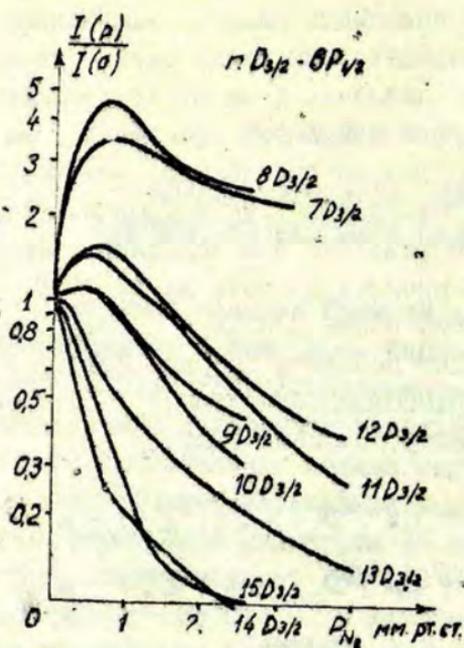


Рис. 1. Изменение относительной интенсивности спектральных линий, излученных с $n D_{3/2}$ уровней цезия, в зависимости от примеси азота.

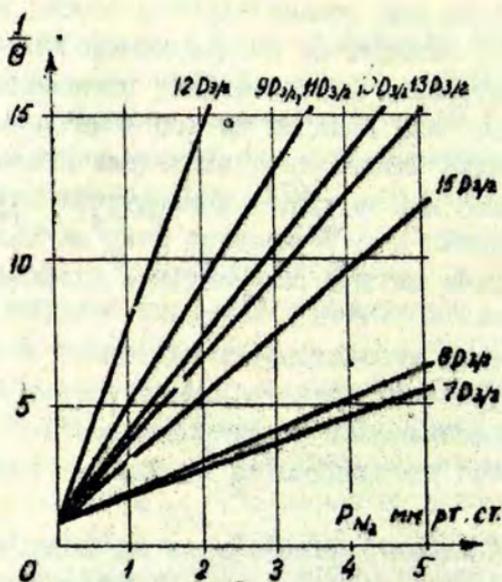


Рис. 2. Кривые зависимости $1/\theta$ от давления азота, нормированные к единице.

коэффициент нормировки и умножить на него все значения I/θ при измеренных давлении. На рис. 2 приведены нормированные кривые. В наших условиях пришлось нормировать кривые почти для всех уровней, особенно сильно изменился их наклон при нормировке нижних уровней $7^2D_{3/2, 5/2}, 8^2D_{3/2, 5/2}$. Это справедливо и для уровней $7^2F_{5/2, 7/2}$. Семейство кривых для $n^2D_{5/2}$ и $n^2F_{7/2}$ здесь не приводится, т.к. они аналогичны кривым, изображенным на рис. 2.

Расчитанные значения сечения тушения n^2D уровнями молекулами азота по вышеприведенной формуле имеют значения $(2,5 - 9,5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, а для n^2F уровней - $(2-5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. При расчете использованы времена жизни $n^2D_{3/2, 5/2}$ и $n^2F_{5/2, 7/2}$ уровней, приведенные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Времена жизни $n^2D_{3/2, 5/2}$ и $n^2F_{5/2, 7/2}$ уровней цезия

| Уровень | $\tau \cdot 10^6$ с | Уровень | $\tau \cdot 10^6$ с |
|---------------|------------------------|---------------|------------------------|
| $13^2D_{3/2}$ | 0,614 | $13^2F_{5/2}$ | 1,69 |
| $13^2D_{5/2}$ | 0,833 | $13^2F_{7/2}$ | 1,68 |
| $12^2D_{3/2}$ | 0,603 | $12^2F_{5/2}$ | 1,33 |
| $12^2D_{5/2}$ | 0,621 | $12^2F_{7/2}$ | 1,33 |
| $11^2D_{3/2}$ | 0,438 | $11^2F_{5/2}$ | 1,04 |
| $11^2D_{5/2}$ | 0,448 | $11^2F_{7/2}$ | 1,04 |
| $10^2D_{3/2}$ | 0,295 | $10^2F_{5/2}$ | 0,793 |
| $10^2D_{5/2}$ | 0,311 | $10^2F_{7/2}$ | 0,789 |
| $9^2D_{3/2}$ | 0,201 | $9^2F_{5/2}$ | 0,793 |
| $9^2D_{5/2}$ | 0,207 | $9^2F_{7/2}$ | 0,789 |
| $8^2D_{3/2}$ | 0,126 | $8^2F_{5/2}$ | 0,421 |
| $8^2D_{5/2}$ | 0,130 | $8^2F_{7/2}$ | 0,420 |
| $7^2D_{3/2}$ | 0,074 | $7^2F_{5/2}$ | 0,292 |
| $7^2D_{5/2}$ | 0,080 | $7^2F_{7/2}$ | 0,286 |

Времена жизни рассчитаны на основании вероятностей переходов, предоставленных Э.К.Андерсон и Э.М.Андерсоном.

Согласно /3/ сеченке тушения резонансного уровня кадмия азотом при условиях, сходных с нашими равно $2,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, т.е. на два порядка меньше измеренных нами для Cs, поэтому мы этим тушением пренебрегаем, хотя для более корректной интерпретации требовалось бы учесть влияние азота на уровни кадмия $5^3P_{1,0}$. Кроме того, необходимо измерить влияние азота на спектральные линии, излученные с уровней n^2P и n^2S . Работа в таком направлении продолжается.

Л и т е р а т у р а

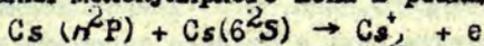
1. Карташева Л.И. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сб. соч. 4, стр. 89, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
2. Rocchiccioli J.L. - "C.R.Acad.Sc. Paris B," 273, 787, 1972.
3. Stern O., Volmer M. - "Z. Phys.," 20, 183, 1919; Кружмански К.Н., Bredel B., Bottcher G. - "Beitr. Plasma Phys.," 10, 161, 1970.
4. Митчелл А., Земанский М. Резонансное излучение и возбужденные атомы. М., 1937.

Лебедев В.П., Краулина Э.К.

РОЛЬ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ
ПАРОВ КАДМИЯ И ЦЕЗИЯ

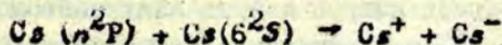
Образование ионов в парах цезия при столкновении атомов с тепловыми скоростями было исследовано в ряде работ.

Моллер и Бекнер еще в 1930 году /1/ предложили механизм образования молекулярного иона в реакции

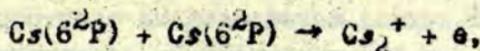


при оптическом возбуждении атома цезия на 8^2P-16^2P уровни. Энергия теплового движения атомов в их работе составляла величину порядка 10^{-2} эВ.

Основываясь на данных работы Бидина /2/ можно сделать вывод об образовании атомарных ионов при столкновении высоковозбужденных атомов цезия (выше 12^2P состояния) по схеме:

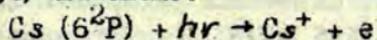


Ключарев и Рязанов в работе /3/ исследовали процесс ассоциативной ионизации



который возможен при достаточно большой концентрации (10^9 см $^{-3}$) возбужденных на 6^2P уровень атомов цезия ($p_{Cs} < 10^{-2}$ мм рт.ст.). Величина сечения этой реакции порядка 10^{-15} см 2 .

Исследовался также процесс ступенчатой ионизации атомов цезия /4,5/ по схеме:



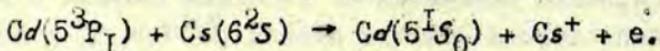
в условиях ($p_{Cs} \leq 10^{-3}$ мм рт.ст.; $N^*(6^2P) = 10^{11}$ см $^{-3}$).

Кроме процессов образования ионов в чистых парах цезия, были проведены эксперименты по исследованию фотоплазмы в смеси паров металлов. Бродский и Ворончев /6,7/ указали

на возможность получения плазмы цезия за счет ударов второго рода:



В условиях эксперимента ($p_{\text{Cs}} = 3 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$ мм рт.ст.; $p_{\text{Hg}} \leq 10^{-3}$ мм рт.ст.) было вычислено сечение такого процесса. Оно оказалось равно $(6 \pm 2) \cdot 10^{-14}$ см². В смеси паров кадмия и цезия был зарегистрирован ионный ток /8/, возникновение которого авторы объяснили следующим механизмом:



Работа велась методом вакуумного газоразрядного диода с накалимым катодом и никаких количественных данных об интенсивности ионного тока получено не было.

Из вышесказанного ясно, что ионизационные процессы могут играть заметную роль в балансе передачи энергии при атом-атомных столкновениях с тепловыми скоростями как в чистых парах цезия, так и в смеси паров металлов с участием цезия.

Целью настоящей работы было непосредственное измерение ионного тока в эксперименте по сенсibilизированной флуоресценции смеси паров кадмия и цезия. Смесь, находящаяся в ячейке флуоресценции, возбуждалась светом от 2-ух безэлектродных высокочастотных ламп. Поток света от возбуждающих источников был тщательно диафрагмирован и не падал на стенки ячейки и электроды. Ячейка имела цилиндрическую форму с впаянными молибденовыми электродами (рис. 1). Расстояние между сапфировыми окошками составляло 50 мм, диаметр ячейки - 20 мм. Металлический кадмий и цезий находились в двух отдельных отростках и давление их паров в объеме ячейки задавалось температурой отростков. Для отростка с кадмием максимальная температура равнялась 275°C, с цезием 200°C. Температура ячейки флуоресценции оставалась постоянной и равнялась 280°C. Регистрация ионного тока велась при помощи электрометрического усилителя У5-6.

В результате эксперимента была найдена зависимость ионного тока от температуры отростка с цезием при посто-

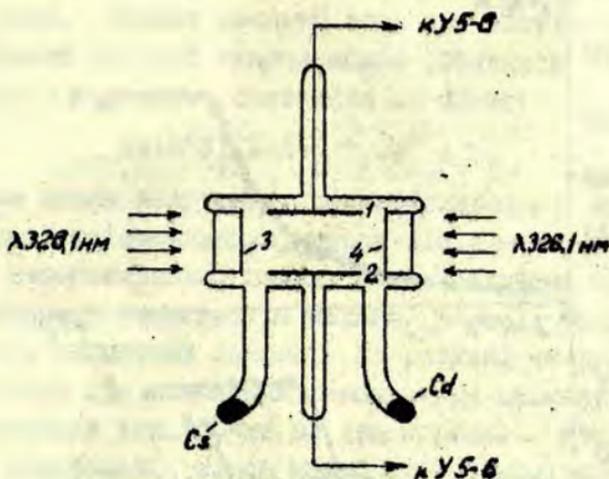


Рис. 1. Ячейка флуоресценции с электродами из молибденовой жести (1 и 2), сапфировыми плоскопараллельными окошками (3 и 4) и отрогками с металлическим цезием и кадмием.

янной температуре отрогтка с кадмием (275°C). Зависимость снималась при облучении ячейки полным спектром безэлектродной высокочастотной кадмиевой лампы, а также с использованием фильтра Уф-2. Ход температурных кривых при отсутствии и наличии фильтра совпадал. Это указывает на незначительную роль в процессе ионизации более коротковолновых по сравнению с $326,1$ нм линией кадмия. На рис. 2 (кривая а) приведена зависимость ионного тока от температуры отрогтка с цезием. Из рисунка видно, что эффект наибольшего ионного тока наблюдался в интервале температур $180^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее увеличение давления паров цезия не приводит к заметному изменению величины ионного тока. Получение ионного тока порядка 10^{-6} А в интервале температур $180^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ не может быть связано с фотоэффектом с металлических поверхностей электродов и со стенок ячейки, т.к. при замене кадмиевых ламп на ртутные с интенсивной резонансной линией $253,7$ нм ток при вымороженном кад-

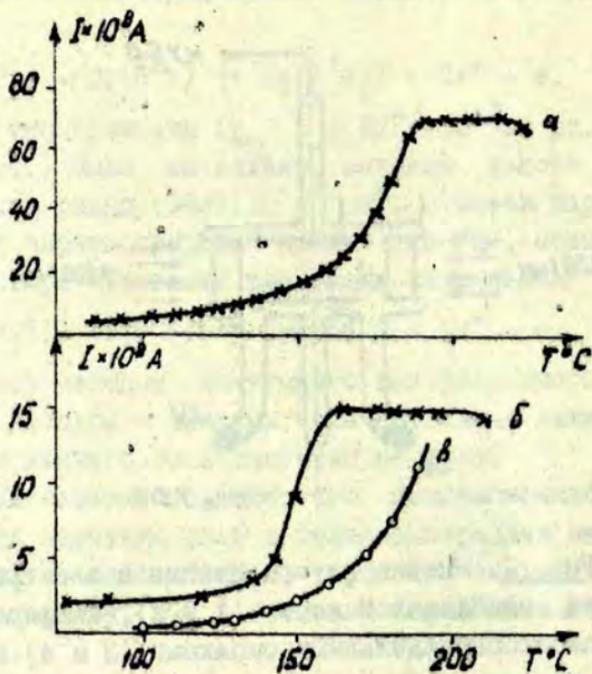
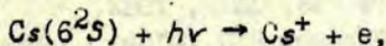


Рис. 2. Зависимость ионного тока от температуры отростка с цезием: (а) с фильтром УФр-2 $T^{0}Cd \approx 275^{\circ}C$; T^{0} кюветы = $280^{\circ}C$; (б) с вымороженным кадмием при облучении кадмиевой лампой; (в) с вымороженным кадмием при облучении ртутной лампой.

мии и цезии был на два порядка меньше тока объемной ионизации при наличии данной смеси.

На рис. 2 приведена зависимость ионного тока от температуры цезия при облучении ячейки с парами цезия кадмиевой (б) и ртутной (в) лампой при вымороженном кадмие. Из кривых (б) и (в) видно, что величины ионных токов по порядку совпадают и на порядок меньше токов в присутствии смеси кадмия и цезия (кривая а). Ход кривых (а) и (б) совпадает, что можно объяснить незначительным присутствием

паров кадмия в ячейке и наличием ионизации за счет ударов второго рода. Эффект ионного тока при облучении ячейки с парами цезия ртутной лампой можно объяснить фотоионизацией цезия с основного состояния по схеме:



т.к. длина волны излучения, соответствующего началу процесса прямой фотоионизации, равна 318,4 нм.

При вымораживании цезия была получена зависимость ионного тока от температуры кадмия (рис.3). Облучение кюветы велось кадмиевой лампой. Из рисунка не видно увеличения сигнала при изменении температуры кадмия, хотя и был зарегистрирован ток, почти на два порядка меньше тока объемной ионизации. Столь малый ток можно, по-видимому, объяснить фототоками от рассеянного света и токами утечки.

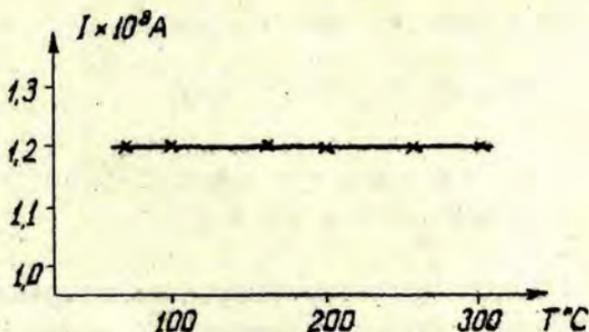


Рис. 3. Зависимость ионного тока от температуры кадмия при вымороженном цезии.

На основании результатов эксперимента можно сделать вывод о наличии объемной ионизации в смеси паров кадмия и цезия, обусловленной атом-атомными столкновениями цезия и кадмия, либо процессами ассоциативной и ступенчатой ионизацией цезия. В дальнейших работах будет сделана попытка выяснить роль каждого процесса в отдельности.

В работе принимали участие Карташева Л.И. и Васариев-тис Ю.Н.

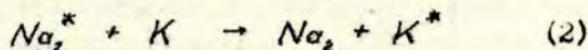
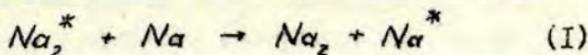
Л и т е р а т у р а

1. Mohler F., Boeckner C. - "Bur. Stand. Journ. Res.", 5, 99, 1930.
2. Быдин Ю.Ф. - ЭТФ, 46, 1612, 1964.
3. Ключарев А.Н., Рязанов Н.С. - "Опт. и спектр.", 33, 425, 1972.
4. Ключарев А.Н., Рязанов Н.С. - "Опт. и спектр.", 32, 1253, 1972.
5. Klucharev A.N., Dobrolege B.V. - Abstr. of Papers VIII ICPEAC, Beograd, 2, 553, 1973.
6. Бродский В.Б., Ворончев А.Т. - ЭТФ, 60, 1927, 1970.
7. Бродский В.Б., Ворончев А.Т., Татаринцов М.А. - ЭТФ, 80, 1116, 1970.
8. Badareu E., Popescu I., Ghita O., Musa G. - "Rev. Roum. Phys.", 10, 785, 1965.

Клявиньш Я.П., Копейкина Э.К.,
Папернов С.М., Янсон М.Л.

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-АТОМНЫХ
СТОЛКНОВЕНИЯХ В ПАРАХ НАТРИЯ И В СМЕСИ
ПАРОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Эффективность передачи электронной энергии при молекулярно-атомных столкновениях в парах щелочных металлов количественно исследована только в случае калия /1,2/. Полученное эффективное сечение передачи энергии $Q = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ свидетельствовало о сильном взаимодействии сталкивающихся частиц. В настоящей работе исследованы реакции:



Эксперимент и
результаты

Принципиальная схема экспериментальной установки, расчетные формулы и методика измерений приведены в /2/. Только для изучения процесса в смеси $\text{Na}_2^* + \text{K}$ конфигурация ячейки флуоресценции была несколько изменена (рис.1). Дополнительный боковой цилиндр В длиной 40 мм и диаметром 10 мм служил для определения концентрации невозбужденных атомов калия методом полного поглощения. Калий присутствовал в парах натрия в качестве примеси. Поскольку оптическая плотность для резонансных линий калия достигала 10^3 и требование $A_\lambda / \Delta \lambda_D \geq 10$ /3/ выполнялось, в расчетах использовалось следующее аналитическое выражение для величины полного поглощения A_λ :

$$\Lambda_{\lambda} = \frac{e \lambda^2}{\sqrt{m_0 c^3}} \sqrt{l \cdot f \cdot N \cdot \gamma}$$

где e и m_0 — заряд и масса электрона, c — скорость света, l — длина поглощающего слоя, f — сила осциллятора, N — концентрация невозбужденных атомов, γ — коэффициент затухания. Данное выражение для Λ_{λ} хорошо аппроксимирует линейную часть кривых роста Ван-дер-Гельда в области больших $\omega_0 l$.

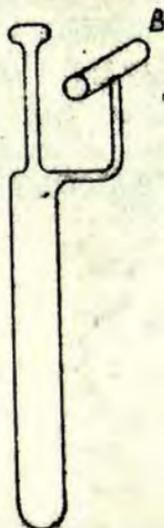


Рис. 1. Конфигурация ячейки флуоресценции для изучения процесса в смеси $Na^* + K$.

Измерения проводились в диапазоне температур от room temperature с металлом 315–380°C, что соответствует интервалу концентраций невозбужденных атомов натрия $4 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (давление $2,35 \cdot 10^{-2} - 2,12 \cdot 10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$). При этом концентрация молекул по /4/ составляет около 1% от концентрации атомов натрия, т.е. равна $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрация невозбужденных атомов калия изменялась в интервале $7 \cdot 10^{13} - 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (давление $0,3 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$). Необходимо отметить, что при определении концентрации атомов калия могла возникнуть систематическая ошибка, связанная с неточным значением сечения лоренцов-

ского уширения, взятого из работы /5/. Величину возможной систематической ошибки, вносимой этим фактором в определение концентрации атомов калия, в настоящее время трудно оценить.

При изучении процесса в смеси $Na_2^* + Na$ концентрация атомов натрия определялась по давлению насыщенных паров /6/.

Ячейка, содержащая пары натрия или смесь паров натрия и калия, освещалась линией 632,8 нм гелий - неоновый лазер ЛГ-75 или выделяемыми призмой линиями 488,0 нм и 514,5 нм аргонового лазера ЛГ-106 м. Оба лазера работали в режиме мультимод.

В результате поглощения кванта лазерного излучения осуществлялся переход $V''J'' \rightarrow V'J'$ между колебательно-вращательным уровнем основного ($X^1\Sigma_g^+$) и возбужденного ($A^1\Sigma_u^+$ или $B^1\Pi_u$) состояния молекулы Na_2 . Последующая резонансная молекулярная флуоресценция позволила идентифицировать /7,8/ переходы, осуществляемые в поглощении (табл. I). Лазерное излучение селективно заселяло колебательно - вращательные уровни натрия, находящиеся глубоко в потенциальных ямах $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$ и $Na_2(B^1\Pi_u)$ (рис. 2).

Т а б л и ц а I

Колебательные и вращательные числа молекулярных переходов в парах натрия

| ОКГ | Линия возбуждения, нм | Электронное состояние | V' | J' | V'' | J'' |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|------|------|-------|-------|
| He - Ne | 632,8 | $A^1\Sigma_u^+$ | 14 | 44 | 2 | 45 |
| | 632,8 | $A^1\Sigma_u^+$ | 16 | 16 | 4 | 17 |
| Ar ⁺ | 488,0 | $B^1\Pi_u$ | 6 | 43 | 3 | 43 |
| | " | " | 10 | 42 | 6 | 41 |
| | " | " | 7 | 99 | 2 | 99 |
| | " | " | 9 | 56 | 5 | 55 |
| | " | " | 15 | 97 | 7 | 98 |

| ОКГ | Линия возбуждения, нм | Электронное состояние | V' | J' | V'' | J'' |
|---------|-----------------------|-----------------------|------|------|-------|-------|
| A_1^+ | 514,5 | $B^1\Pi_u$ | II | 49 | I4 | 49 |
| | "- | "- | 2 | 84 | 6 | 85 |
| | "- | "- | 9 | 63 | I2 | 64 |

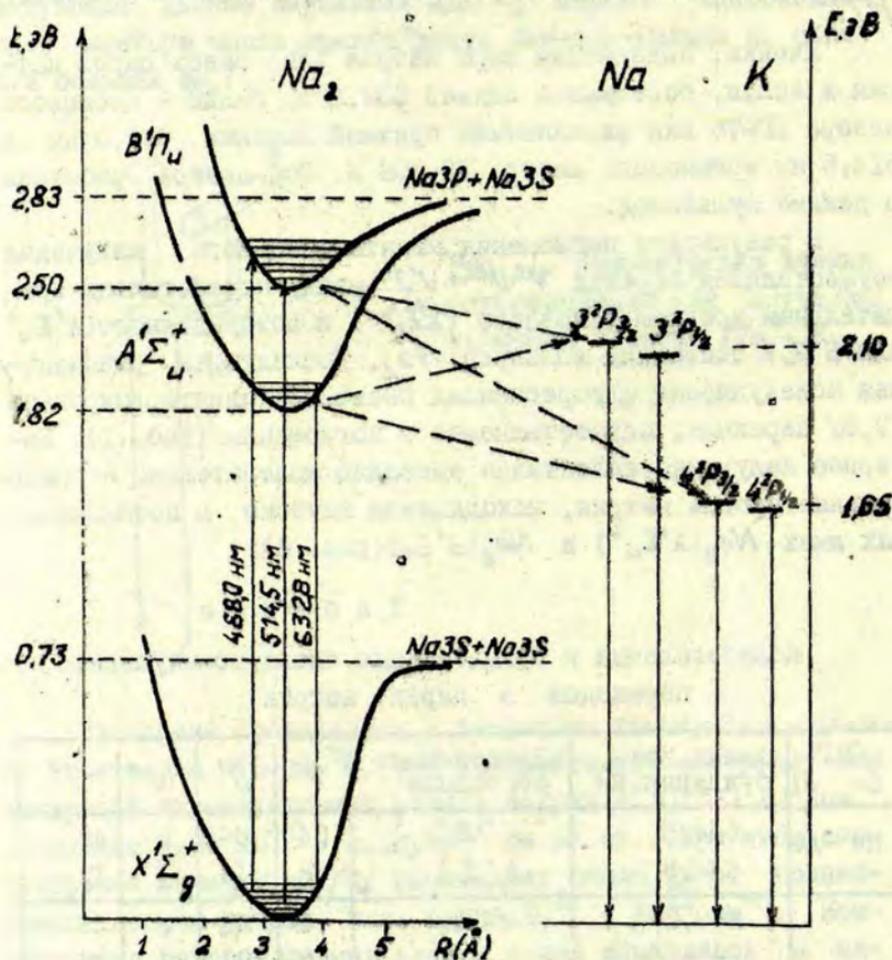
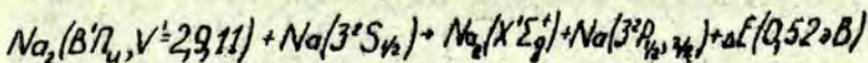
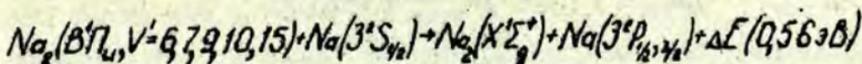
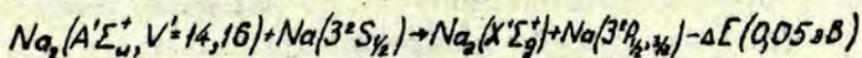


Рис. 2. Схема взаимного расположения потенциальных кривых Na_2 и энергетических уровней натрия и калия.

В спектрах излучения одновременно с молекулярной флуоресценцией наблюдались резонансные атомные D -линии 589,6 нм и 589,0 нм ($3^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$) в натрии и 769,9 нм и 766,5 нм ($4^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$) в калии. В экспериментах с малыми примесями калия не наблюдались молекулярные спектры, соответствующие возбужденным молекулам NaK и K_2 . Времена жизни возбужденных молекулярных состояний $T_{Na_2(A'\Sigma_u^+)} = 2,75 \cdot 10^{-8}$ с и $T_{Na_2(B'\Pi_u)} = 6,5 \cdot 10^{-9}$ с взяты из работ /1/ и /9/.

Квантовые потоки D -линий и квантовые потоки полос флуоресценции $A'\Sigma_u^+ \rightarrow X'\Sigma_g^+$ и $B'\Pi_u \rightarrow X'\Sigma_g^+$ изучались в зависимости от мощности лазерного излучения P при постоянной концентрации невозбужденных атомов. Мощность лазерного излучения менялась градуированными нейтральными фильтрами. Оказалось, что эта зависимость как для натрия, так и для смеси натрия и калия носила линейный характер, а отношение величин квантовых потоков атомной и молекулярной флуоресценции оставалось постоянным с ростом мощности лазерного излучения. В качестве примера на рис. 3 представлена такая зависимость при возбуждении паров натрия линией 632,8 нм гелий-неонового лазера.

Считая, что атомные резонансные состояния возбуждаются в процессе столкновений с молекулами, оптически возбужденными лазерными линиями 632,8 нм, 488,0 нм и 514,5 нм, реакцию (I) можно представить соответственно следующими схемами:



Здесь ΔE обозначает разность энергии возбуждения определенного колебательно-вращательного уровня молекулы и резонансного уровня атома. Знак "+" соответствует избытку, а знак "-" - недостатку энергии возбуждения атома.

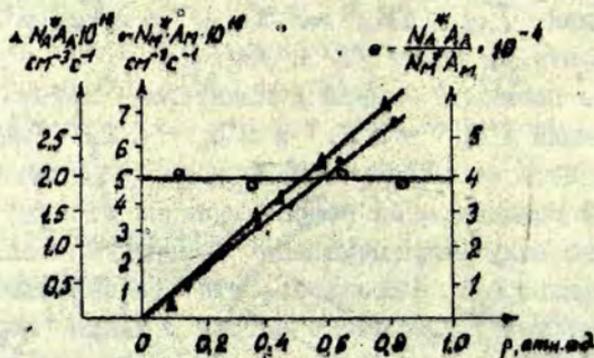


Рис. 3. Зависимость квантового потока ($\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$) атомной $N_A^* A_A$ и молекулярной $N_M^* A_M$ флуоресценции и их отношения от мощности лазерного излучения.

Количественной характеристикой исследуемых процессов непосредственно измеряемой в эксперименте, является константа скорости реакции

$$K = \frac{\sum I_A \lambda_A}{\sum I_M \lambda_M N_0 \Gamma}$$

где I_A - абсолютная интенсивность атомной линии, λ_A - длина волны атомной линии, I_M - абсолютная интенсивность молекулярного перехода, λ_M - длина волны соответствующего перехода, N_0 - концентрация нормальных атомов натрия, Γ - время жизни молекулярного состояния $B^1\Pi_u$.

С другой стороны, константа скорости реакции связана

с эффективным сечением переноса энергии /10/:

$$K = \sum_{ij} \sum_{kl} M_i A_j \int Q_{ij,kl}(v) f_M(v) f_A(v) v dv,$$

где индексы i и j характеризуют начальные состояния молекул и атомов (например, Na_2 и Na), а k и l отвечают их конечному состоянию, $Q_{ij,kl}(v)$ - эффективное сечение процесса передачи энергии, M_i и A_j - функции распределения молекул и атомов в состояниях i и j до столкновения, $f_M(v)$ и $f_A(v)$ - функции распределения молекул и атомов по скоростям.

Необходимо отметить, что, несмотря на то, что эксперимент проводился при определенной температуре, функции распределения $f_M(v)$ и $f_A(v)$ могут отличаться друг от друга. Функция распределения $f_A(v)$ для невозбужденных атомов соответствует максвелловскому распределению. При возбуждении молекул в пределах контура поглощения узкой линией одной моды (или нескольких мод) лазерного излучения возбуждаются молекулы со скоростями, заключенными в определенных пределах. За короткое время жизни возбужденного состояния молекулы $T_{sp} \approx 10^{-8}$ с не происходит значительной термализации по скоростям, и функция $f_M(v)$ отличается от максвелловского распределения. При этом из-за неизвестного точного взаимного расположения узкой линии лазерного возбуждения и контура поглощения нет возможности выразить $f_M(v)$ в явном виде. Заметим, что некоторый эффект "интегрирования" вызван нестабильностью частоты генерации.

Константы скорости реакций определялись совместно для обоих резонансных уровней $n^2P_{1/2}$ и $n^2P_{3/2}$. Это обусловлено тем, что при больших оптических плотностях эффективное время жизни этих уровней в результате пленения излучения возрастало до $5 \cdot 10^{-5}$ с ($T_{sp}(Na(3^2P_j)) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ с, $T_{sp}(K(4^2P_j)) = 2,8 \cdot 10^{-8}$ с), что на два порядка больше времени "перемешивания" между подуровнями $n^2P_{1/2}$ и $n^2P_{3/2}$ при столкновении возбужденных и невозбужденных атомов ($t_{пер} =$

$= 5 \cdot 10^{-7} \text{с})$,

Приведенные в табл. 2 константы скорости изучаемых реакций являются усредненными по различным начальным возбужденным колебательно-вращательным уровням (табл. 1) с соответствующим распределением по скоростям, и просуммированным по конечным состояниям обоих резонансных уровней $n^2P_{1/2}$ и $n^2P_{3/2}$.

Т а б л и ц а 2

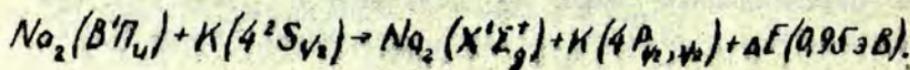
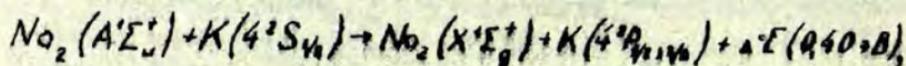
Константы скорости реакций (K) передачи возбуждения в парах натрия

| $\lambda_{\text{возб.}} \text{ нм}$ | Возбужденное сост. | $K, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ | $\Delta E, \text{ эВ}$ | Концентрация невозбужденных атомов натрия, см^{-3} | $Q, \text{ см}^2$ |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------|---|----------------------------|
| 632,8 | $A^1\Sigma_u^+$ | $(3 \pm 2) \cdot 10^{-11}$ | -0,05 | $4 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}$ | $(3 \pm 2) \cdot 10^{-16}$ |
| 488,0 | $B^1\Pi_u$ | $(4 \pm 3) \cdot 10^{-9}$ | +0,56 | $5 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}$ | $(4 \pm 3) \cdot 10^{-14}$ |
| 514,5 | $B^1\Pi_u$ | $(4 \pm 3) \cdot 10^{-9}$ | +0,52 | $1 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{15}$ | $(4 \pm 3) \cdot 10^{-14}$ |

В последней графе табл. 2 приведены усредненные эффективные сечения передачи энергии, определенные из константы скорости реакции в предположении, что имеет место максвелловское распределение частиц по скоростям со средней относительной скоростью $\bar{v} = 9,3 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Процесс передачи энергии атому $\text{Na}_2(3^2S_{1/2})$ при соударении с молекулой $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$ является эндотермическим, требующим дополнительной энергии, берущейся из кинетической энергии сталкивающихся партнеров.

Реакцию (2) при возбуждении молекул натрия лазерными линиями 632,8 нм и 488,0 нм можно соответственно представить схемами:



Константы скоростей приведенных реакций представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3
Константы скорости реакций (K) передачи возбуждения в смеси паров натрия и калия

| λ возб. нм | Возбужденное состояние | K в 10^{-9} , $\text{см}^3 \text{о}^{-1}$ | ΔE, эВ | Концентр. невозбужденных атомов натрия, см^{-3} | Концентр. невозбужденных атомов калия, см^{-3} | Q в 10^{-14} , см^2 |
|---------------|------------------------|---|--------|--|---|--------------------------------|
| 632,8 | $\Lambda' \Gamma_u^+$ | 7 ± 3 | +0,40 | $8 \cdot 10^{14}$ $1,5 \cdot 10^{15}$ | $7 \cdot 10^{13}$ $1,3 \cdot 10^{14}$ | 5 ± 3 |
| 488,0 | $B' \Pi_u$ | 3 ± 1 | +0,96 | $1,5 \cdot 10^{15}$ | $1,3 \cdot 10^{14}$ | 2 ± 1 |

Об о у ж д е н и е р е з у л ь т а т о в

Как указывалось выше, эффективные сечения передачи энергии вычислялись из предположения столкновительного заселения атомарных резонансных уровней. Из рис. 3 следует, что имеется прямая пропорциональность между интенсивностью молекулярной и атомной флуоресценции, то есть существует непосредственная связь между возбужденными резонансными состояниями молекул и атомов. Такая экспериментально полученная зависимость исключает ступенчатые и двухфотонные процессы возбуждения D-линий натрия и калия.

Принципиально возможно возбуждение резонансных линий натрия и калия в результате фотодиссоциации с терми-

чески заселенных высоких колебательно-вращательных состояний $Na_2(X^1\Sigma_g^+)$. В случае освещения паров натрия линиями 488,0 нм и 514,5 нм фотодиссоциация возможна с уровней $V'' \geq 14$ и $V'' \geq 21$ соответственно. При тепловом распределении концентрацию молекул на колебательно-вращательном уровне можно представить выражением $/1/$

$$N_{V''J''} = N e^{-\frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{\omega_e}{kT}} \right)} e^{-\frac{\omega_e (V'' + \frac{1}{2})}{kT}} \cdot \frac{B_e}{kT} (2J'' + 1) e^{-\frac{J''(J''+1)B_e}{kT}}$$

где N - общее число молекул, ω_e - колебательная частота, B_e - постоянная вращения молекулы.

Просуммировав число молекул, находящихся выше $V'' = 14$ (или $V'' = 21$), определим количество частиц, способных к фотодиссоциации. Их число составляет около 10^{10} см^{-3} . Приведенная цифра является оценочной и при этом завышенной так как не учтено наличие центробежного барьера, увеличивающего энергию диссоциации, не учтена также возможность фотодиссоциации с высоких вращательных уровней, для которых $V'' < 14$ (или $V'' < 21$). Предположим, что резонансные линии натрия являются только в результате фотодиссоциации молекул $Na_2(X^1\Sigma_g^+, V'' \geq 21)$ линией 514,5 нм аргонового лазера. Тогда при попадающем в ячейку флуоресценции квантовом потоке $10^{18} \text{ кв. см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ получим аномально большое сечение фотодиссоциации 10^{-14} см^2 , что, по нашему мнению, свидетельствует о маловероятности такого процесса возбуждения D-линий натрия. Переход на отталкивательную кривую $B^1\Pi_u$ также должен быть маловероятен, поскольку, во-первых, это связано с маловероятностью интеркомбинационного перехода, во-вторых, переход на отталкивательную кривую энергетически возможен только с еще более высоких, чем $V'' = 21$ колебательно-вращательных уровней основного состояния, где населенности меньше 10^{10} см^{-3} . Все сказанное относится также к случаю, когда возбуждение осуществляет-

оя линией 488,0 нм аргонового лазера.

Важно отметить, что при освещении паров натрия линией 632,8 нм гелий-неонового лазера процесс фотодиссоциации принципиально невозможен энергетически (рис. 2).

Следующим возможным процессом возбуждения D-линий натрия является столкновительная диссоциация возбужденных молекул натрия. Для разрушения оптически возбужденной молекулы $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$ требуется энергия 0,76 эВ, а для молекулы $Na_2(B^1\Pi_u)$ - 0,16 эВ. При максвелловском распределении атомов по скорости необходимую энергию в первом случае имеют 1% атомов, а во втором - 11% атомов натрия. Если при этом предположить, что возбужденные атомные состояния возникают главным образом при ударном разрушении возбужденных молекул, то эффективное сечение такого процесса окажется 10^{-12} - 10^{-13} см². Полученная большая величина сечения позволяет нам считать, что такой процесс маловероятен в условиях нашего эксперимента.

В смеси паров натрия и калия возбуждение резонансных линий натрия и калия принципиально возможно при фотодиссоциации или ударном разрушении молекулы NaK или K_2 . Как следует из результатов работы [12], в смеси паров натрия и калия молекулы NaK возбуждаются линиями гелий-неонового и аргонового лазеров и излучают при этом характерный резонансный спектр, присущий этой молекуле. В условиях нашего эксперимента при малых концентрациях паров калия в натрии ($N_K \approx 0,1 N_{Na}$) отсутствие молекулярного спектра NaK , а также K_2 свидетельствовало о малой концентрации этих молекул. Тем самым исключается возможность эффективного возбуждения резонансных линий натрия и калия за счет фотодиссоциации или ударного разрушения молекул NaK .

В [2] указывалось, что процесс передачи энергии между возбужденной молекулой и нормальным атомом может проходить и как химическая реакция обмена при столкновениях, когда падающий атом $n^2S_{1/2}$ замещает один из атомов возбужденной молекулы, освобождаясь в состоянии n^2P_j . В

однородных парах методом сенсобилизированной флуоресценции нельзя отличить процессы столкновительной передачи энергии и реакции замещения. Однако, если процесс переноса энергии осуществляется между разнородными партнерами, например, Na_2^* и K, то можно сделать некоторые качественные выводы. Поскольку в парах натрия с малыми примесями калия в излучении наблюдалась только молекулярная флуоресценция натрия, резонансные линии натрия и калия полностью отсутствовало излучение молекул NaK^* и K_2^* , то появление резонансных линий калия можно объяснить, по-видимому, только столкновительной передачей энергии.

Так как одновременно с резонансными линиями калия в спектре излучения присутствовали интенсивные резонансные линии натрия, необходимо было выяснить, возможно ли эффективное заселение уровней $K(4^2P_j)$ в результате отскоков не возбужденного атома калия ($4^2S_{1/2}$) с атомом натрия (3^2P_j) первоначально возбужденным в столкновениях с молекулой Na_2 :



Из данных работы [13] следует, что эффективное сечение вышеуказанного процесса (4) меньше газокинетического. Но тогда даже с учетом увеличения эффективного времени жизни возбужденных атомов $Na(3^2P_j)$ за счет ионения излучения количественно невозможно объяснить появление интенсивных резонансных линий калия за счет тушения резонансных атомарных уровней натрия. Таким образом, остается предполагать, что возбуждение D-линий калия осуществляется в результате переноса энергии при молекулярно-атомных столкновениях.

Экспериментально получены весьма большие константы скорости реакций (эффективных сечений) для экзотермических процессов передачи энергии. После взаимодействия с атомом молекула может переходить на возбужденные колебательно-вращательные уровни основного состояния $Na_2 X^2\Sigma_g^+$. При этом изменение внутренней энергии молекулы (разность

энергии между состояниями $V'J'$ и $V''J''$) окажется близким к энергии возбуждения резонансных состояний атома Натрия или калия n^2P_j , т.е. процесс переноса энергии будет квазирезонансным, с минимальным изменением внутренней энергии молекулы и атома до и после взаимодействия. Кроме того, не исключено, что часть энергии возбуждения молекулы переходит в поступательную энергию сталкивающихся партнеров.

Относительно малая константа скорости (эффективное сечение) эндотермической реакции может быть объяснена недостатком внутренней энергии возбужденной молекулы для возбуждения атома.

Л и т е р а т у р а

1. Tango W.J., Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 53, 3094, 1970.
2. Конейкина Э.К., Стоянов Э.Ф., Инсон М.Л. - Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 103, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
3. V.d.Held - "Z. Phys.", 70, 508, 1931.
4. Lapp M., Harris L.P. - "J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer", 6, 169, 1966.
5. Lloyd P.E., Hughes D.S. - "Phys. Rev.", 52, 1215, 1937.
6. Несмеянов А.Н. Давление паров химических элементов, М., 1961.
7. Johnson S.E., Katsumi Sakurai, Broida H.P. - "J. Chem. Phys.", 52, 6441, 1970.
8. Demtröder W., McClinton M., Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 51, 5495, 1969.
9. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. - "Z. Phys.", 232, 462, 1970.
10. Кондратьев В.Н., Никитин Е.В. Кинетика и механизм газофазных реакций, М., 1974.
11. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.

- I2. Alzetta G., Kopystynska A., Moi L. - "Lett. al nuovo cimento", 6, 677, 1973.
- I3. Czajkowski M., McGillis D.A., Krause L. - "Can. J. Phys.", 44, 741, 1966.

Папернов С.М.,
Клявиньш Я.П., Нисон М.Л.

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ УРОВНЕЙ
 $Rb(5^2P_{3/2, 1/2})$ В ПАРАХ РУБИДИЯ

При облучении паров рубидия спектральной линией 488,0 нм ионного аргонового лазера наблюдался как спектр флуоресценции молекул $Rb_2(C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, так и атомарные линии рубидия в виде резонансного дублета 780,0 нм ($5^2P_{3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$) и 794,8 нм ($5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$) /1/. Последующие эксперименты /2/, направленные на выяснение механизма заселения резонансных атомарных уровней, показали, что учет абсолютных интенсивностей молекулярной и атомной флуоресценции ставит под сомнение возможность прямого заселения $5^2P_{3/2, 1/2}$ состояний рубидия в столкновениях возбужденной молекулы $Rb_2(C^1\Pi_u)$ с невозбужденным атомом рубидия $Rb(5^2S_{1/2})$.

Отличительной особенностью возбуждения резонансных линий в парах рубидия по сравнению с аналогичными экспериментами в парах натрия и калия /3,4/ является то, что лазерная линия возбуждает более высокое возбужденное молекулярное состояние $Rb_2(C^1\Pi_u)$, которое может испытывать сильное возмущающее действие со стороны $A^1\Sigma_u^+$ и $B^1\Pi_u$ состояний.

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию процессов возбуждения резонансных уровней $Rb(5^2P_{3/2, 1/2})$ в парах рубидия, форма ячейки флуоресценции, методика возбуждения, регистрация излучения и определение его абсолютной интенсивности были аналогичными работе /3/. Исследования проводились в температурном интервале 466–623°K, что

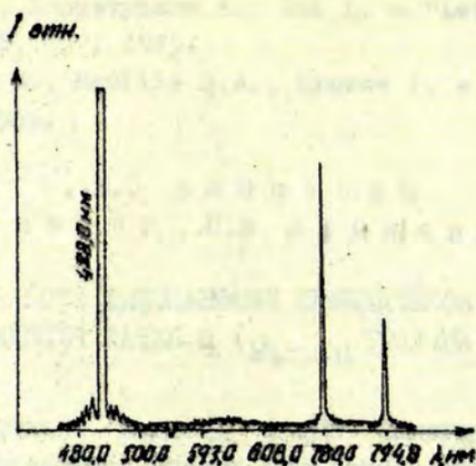


Рис. 1а. Спектр флуоресценции паров рубидия, снятый при $T = 473^{\circ}\text{K}$, возбуждение линией 488,0 нм Ar^+ лазера, $N_0 = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($p = 0,05 \text{ мм рт. ст.}$).

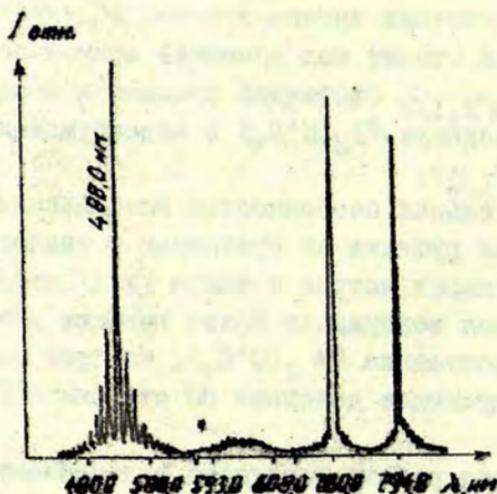


Рис. 1б. Спектр флуоресценции паров рубидия, снятый при $T = 617^{\circ}\text{K}$, возбуждение линией 488,0 нм Ar^+ лазера, $N_0 = 5,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($p = 5 \text{ мм рт. ст.}$).

соответствовало концентрациям атомов $7 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и молекул $1 \cdot 10^{12}$ - $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ /5/.

На рис. 1а приведен спектр флуоресценции паров рубидия при $T = 473^\circ\text{K}$ (концентрация атомов $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, давление 0,05 мм рт.ст., а на рис. 1б - при $T = 617^\circ\text{K}$ (концентрация атомов $5,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, давление 5 мм рт.ст.). Наличие ряда антистоксовских линий показывает, что поглощение излучения 488,0 нм происходит с довольно высоких ($V'' > 6$) колебательно-вращательных уровней $2P_2(X^1\Sigma_g^+)$ состояния.

Аналогично работе /1/ при более высоких концентрациях рубидия появляется непрерывный спектр излучения в области 593,0 - 606,0 нм (см. рис. 1б). При этом резонансные линии рубидия являются сильно уширенными и одновременно самообращенными. Наблюдаемый эффект не может быть объяснен только лишь пленением излучения при оптической плотности $\alpha_0 l \sim 10^4$. По-видимому, результирующий контур обусловлен излучением сильно уширенной линии с последующим многократным поглощением более узким поглощающим контуром.

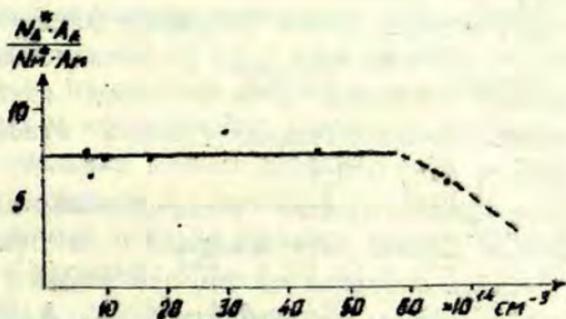


Рис. 2. Зависимость отношения полных квантовых потоков атомной и молекулярной флуоресценции от концентрации нормальных атомов рубидия. $N_A^* A_A$ - полный поток атомной флуоресценции; $N_M^* A_M$ - полный поток молекулярной флуоресценции; N_0 - концентрация нормальных атомов рубидия.

Как видно, отношение квантовых потоков остается постоянным и не зависит от концентрации атомарной компоненты (уменьшение отношения при высоких концентрациях связано с тушением резонансных уровней). Этот факт является непосредственным доказательством отсутствия прямого заселения уровней $Rb(5^2P_{3/2})$ и $Rb(5^2P_{1/2})$ в результате передачи энергии электронного возбуждения в столкновениях $Rb_2(C^1\Pi_u)$ и $Rb(5^2S_{1/2})$, в противном случае должна была наблюдаться линейная зависимость отношения квантовых потоков от концентрации нормальных атомов рубидия N_0 .

Вероятнее всего, возбуждение резонансных уровней вызвано распадом возбужденных состояний молекулы Rb_2 в результате поглощения кванта $\lambda = 488,0$ нм Ar^+ лазера. Такими каналами распада могут быть фотодиссоциация через континуум $A^1\Sigma_u^+$ или $V^1\Pi_u$ -состояний, или преддиссоциация возбужденной молекулы $Rb_2(C^1\Pi_u)$. В первом случае, исходя из энергетических соображений и расположения терма $C^1\Pi_u/6/$, необходимо, чтобы поглощение лазерной линии шло с самых нижних колебательных уровней невозбужденной молекулы рубидия $Rb_2(X^1\Sigma_g^+)$ на отталкивательную часть терма $Rb_2(A^1\Sigma_u^+)$ или $Rb_2(V^1\Pi_u)$, которые имеют состояние разделенных атомов $Rb(5^2P_{3/2, 1/2}) + Rb(5^2S_{1/2})$. В противном случае, как уже указывалось, с уровней $v'' > 6$ может идти заселение нижних колебательно-вращательных уровней стабильного состояния молекулы $Rb_2(C^1\Pi_u)$.

В случае преддиссоциации возбужденный колебательный уровень (уровни) должен быть возмущен отталкивательным термом или отталкивательной частью стабильного состояния, которые имеют состояние разделенных атомов $Rb(5^2P_{1/2, 3/2}) + Rb(5^2S_{1/2})$. Если считать процесс преддиссоциации основным каналом заселения резонансных уровней, то, зная абсолютные интенсивности атомной и молекулярной флуоресценции и, учитывая, что среднее радиационное время жизни молекулы $Rb_2(C^1\Pi_u)$ (возбужденной линией 488,0 нм Ar^+ лазера) равно 19,6 нс /7/, можно определить вероятность преддиссоциации. Экспериментально получена величина $A_{пред} \sim 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Возможная эффективность процесса преддиссоциации подтверждается тем фактом, что молекулярная флуоресценция, вызываемая лазерным возбуждением в парах других щелочных металлов /3,4/ является гораздо более интенсивной при эквивалентных концентрациях. Таким образом возможно эффективное тушение возбуждаемых молекулярных уровней Rb_2 , существование которых не проявляется во флуоресценции именно в результате того, что они сильно преддиссоциированы. Как в случае фотодиссоциации, так и в случае преддиссоциации ожидается дополнительное сильное уширение резонансных атомных линий, вследствие перехода большой энергии возбуждения ($\Delta E \sim 0,5$ эВ при $k' = 0,04$ эВ) в кинетическую энергию атомов.

Необходимо указать еще на один возможный механизм возбуждения уровней Rb ($5^2P_{3/2, 1/2}$). Молекула $Rb_2(C^1\Pi_u)$ при столкновениях с атомом рубидия $Rb(5^2S_{1/2})$ может заселять более высокие атомные уровни $Rb(6^2S_{1/2})$ и $Rb(4^2D_{3/2, 5/2})$, которые находятся в неплохом энергетическом резонансе ($\Delta E_1 = 0,04$ эВ, $\Delta E_2 = 0,14$ эВ соответственно) с возбужденной молекулой $Rb_2(C^1\Pi_u)$. Далее эти атомные уровни оптически релаксируются и инфракрасными каскадными переходами заселяют резонансные уровни $Rb(5^2P_{3/2, 1/2})$. Однако и в этом случае должна была проявиться линейная зависимость отношения полных атомных и молекулярных квантовых потоков от концентрации нормальных атомов рубидия, если данный процесс является доминирующим в заселении уровней $Rb(5^2P_{3/2, 1/2})$. В настоящей работе пока не удалось зарегистрировать инфрапереходы с уровней $6^2S - 2,50$ эВ и $4^2D - 2,40$ эВ: $\lambda = 1366,7$ нм ($6S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$), $\lambda = 1323,7$ нм ($6S_{1/2} \rightarrow 6^1P_{1/2}$), $\lambda = 1475,4$ нм ($4^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$), $\lambda = 1528,9$ нм ($4^2D_{3/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$) и $\lambda = 1528,9$ нм ($4^2D_{5/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$) в диапазоне концентраций атомарной компоненты до 10^{16} см $^{-3}$.

Совокупность полученных экспериментальных результатов показывает, что процесс возбуждения резонансных уровней $Rb(5^2P_{3/2, 1/2})$ является более сложным, чем в случае паров натрия и калия /3,4/ и, видимо, связан с распадом

молекулярных состояний Rb_2 , возбужденных линией 488,0 нм Ar^+ лазера.

Л и т е р а т у р а

1. McClintock M., Balling L. - "J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer," 9, 1209, 1969.
2. Янсон М.Л., Копейкина Э.К. - XXXIII научная конференция ЛГУ им. П.Стучки, Рига, февраль, 1974.
3. Клявиньш Я.П., Копейкина Э.К., Папернов С.М., Янсон М.Л. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 57, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.
4. Копейкина Э.К., Стоянов Э.Ф., Янсон М.Л. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 103, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
5. Несмеянов А.Н. Давление паров химических элементов. М., 1961.
6. Herzberg G. Spectrum of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York, 1964.
7. Baumgartner G., Dentröder W., Stock M., "Z. Phys.", 232, 462, 1970.

Грушевокии В.Б.

ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ
МОЛЕКУЛЫ K_2 ($v' \Pi_u$) С АТОМОМ КАЛИЯ

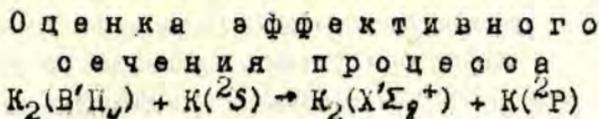
В последнее время опубликованы результаты ряда экспериментов по исследованию процессов передачи энергии при столкновениях возбужденных двухатомных щелочных молекул с атомами /1-4/. Были получены эффективные сечения передачи возбуждения для некоторых процессов, а также выявлены отдельные закономерности, которым эти процессы подчиняются. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка неэмпирического расчета сечений передачи возбуждения при столкновении возбужденной молекулы K_2 с атомом калия.

Хорошо известно, что неэмпирический расчет сечений атомно-молекулярных процессов в газах представляет собой сложную динамическую задачу, в которой приходится иметь дело с перераспределением частиц (электронов, ядер) в элементарном акте соударения. Вследствие математических трудностей невозможно точное решение волнового уравнения, описывающего замедленную систему атомов и молекул, взаимодействие между которыми приводит к соответствующим переходам. Поэтому приходится ограничиваться тем или иным модельным представлением, используя малые параметры, существующие в системе и дающие возможность существенно упростить задачу.

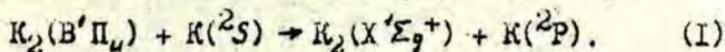
В настоящее время существуют различные подходы к задаче неэмпирического расчета сечений атомно-молекулярных процессов в газах. Наиболее последовательный из них связан с адиабатическим приближением, согласно которому рассматривается движение изображающей систему точки по потенциальной поверхности в конфигурационном пространстве ядер. Переходы между различными состояниями системы трак-

туются как переходы между различными адиабатическими потенциальными поверхностями, причем учет таких переходов означает выход за рамки адиабатического приближения и приводит к необходимости решать в лучшем случае двухуровневую задачу. Она, правда, несколько упрощается тем обстоятельством, что неадиабатические переходы, как правило, локализованы в сравнительно небольшой области пересечения или квазипересечения потенциальных поверхностей. Поэтому, аппроксимируя поверхности в районе перехода оравнительно простыми аналитическими функциями, удается решить задачу в замкнутом виде. Рассматриваемый подход к задаче о столкновении представляется наиболее точным, поскольку позволяет проследить весь путь от динамики единичного акта до макроскопических величин, характеризующих исследуемый процесс. Все, однако, значительно осложняется тем, что при данном подходе необходимо знание адиабатических потенциальных поверхностей атомно-молекулярной системы, расчет которых представляет собой сложную математическую проблему, о которой столкнулась квантовая химия.

Второе направление в исследованиях атомно-молекулярных столкновений связано как раз с попытками обойти, по возможности, изучение динамики единичного акта и тем самым обойтись без детального знания потенциальных поверхностей. В настоящее время в рамках этого направления существует несколько различных методов, позволяющих рассчитать эффективное сечение передачи возбуждения при столкновениях атомов и молекул /5,6/. Одним из подобных методов является и статистическая теория реакций, на основе которой в настоящей работе было рассчитано эффективное сечение передачи возбуждения при столкновении атома с возбужденной молекулой. Прежде чем перейти к изложению основных положений, на которых базируется статистическая теория, представляется интересным оценить возможную величину эффективного сечения реакций, сделав ряд упрощающих предположений.



Нас интересует эффективное сечение процесса передачи возбуждения при столкновении молекулы калия с одноименным атомом, описываемого уравнением



Оценим сечение этого процесса, используя результаты, изложенные в монографии /5/. Дифференциальное сечение $d\sigma$ реакции (1) может быть записано в виде

$$d\sigma = d\sigma_c(v) \cdot P(E, J), \quad (2)$$

где $d\sigma_c(v)$ - дифференциальное сечение захвата, а $P(E, J)$ - вероятность распада по интересующему нас каналу. Строго говоря, подобная запись не совсем точна, поскольку конечные продукты реакции могут быть получены в результате распада комплекса по различным каналам, но для приближенной оценки возможно ограничиться предположением, что образовавшаяся составная система распадается по двум каналам: в прямом и обратном направлении. Подчеркнем еще, что, записывая эффективное сечение реакции в таком виде, мы предполагаем, что выполняется основное предположение статистической теории реакций, суть которого в том, что предполагается протекание реакции в две стадии. На первой стадии постулируется образование составной системы со временем жизни большим, чем характерные времена внутримолекулярных движений, причем сильные связи между различными степенями свободы такой системы приводят к перераспределению полной энергии по различным степеням свободы, а на второй стадии комплекс распадается на продукты реакции в соответствии с их статистическими весами. Надо отметить, что предположение относительно большого

времени жизни комплекса по сравнению с характерными временами движения атомов в молекулах не является необходимым условием, поскольку известны случаи, когда это неравенство не выполняется, а распад комплекса соответствует статистическим законам. Возвращаясь к формуле (2) и предполагая, что образование комплекса протекает без энергии активации, мы можем записать дифференциальное сечение захвата в виде

$$d\sigma_c(v) = \frac{\pi}{\rho^2} \cdot 2l dl, \quad (3)$$

где ρ - относительный импульс системы, а l - момент относительного движения сталкивающихся партнеров. Удобнее, однако, (3) переписать, вводя в явном виде полный момент составной системы \vec{J} , равный

$$\vec{J} = \vec{j} + \vec{l} \quad (4)$$

(здесь \vec{j} - собственный суммарный угловой момент молекул), поскольку именно \vec{J} является одним из точных интегралов движения системы. (Вторым точным интегралом движения является полная энергия) В новых переменных сечение захвата будет записано в виде

$$d\sigma_c(v) = \frac{\pi}{\rho^2} \cdot 2J dJ \varphi(j, J, l_c), \quad (5)$$

где l_c - максимальный относительный момент, при котором еще происходит захват, а функция $\varphi(j, J, l_c)$ определяется из рис. 1, на котором изображена область интегрирования по угловым моментам в статистической модели. Предположим теперь, что вероятности неадиабатических переходов между различными электронными состояниями системы велики, так что они не ограничивают статистического распределения системы по всем энергетически возможным электронным состояниям комплекса. Тогда, выражая вероятность реакции в прямом направлении $P_1(E, J)$ как

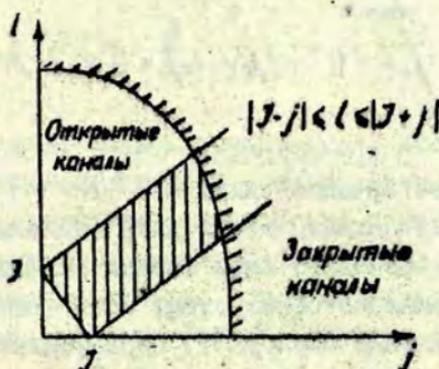


Рис. 1. Фазовая плоскость системы о угловыми моментами I и J . Заштрихована область, где выполняется и закон сохранения момента, и закон сохранения энергии.

$$P_1(E, J) = \frac{K_+(E, J)}{K_+(E, J) + K_-(E, J)} \quad (6)$$

где $K_+(E, J)$ и $K_-(E, J)$ - скорость распада составной системы в прямом и обратном направлении соответственно, мы можем записать полное сечение реакции (1) в виде

$$\sigma = \frac{\pi}{p^2} \int_0^{J_{max}} 2J dJ \varphi(J, J, k) \frac{K_+(E, J)}{K_+(E, J) + K_-(E, J)} \quad (7)$$

Для простейшей оценки этого интеграла предположим, что скорость реакции в прямом направлении приблизительно равна скорости реакции в обратном направлении $K_+(E, J) \sim K_-(E, J)$. Для наших условий такое предположение достаточно оправдано, поскольку реакция термонейтральная и число состояний в прямом и обратном канале примерно одинаково. В этом случае для полного сечения реакции полу-

чим

$$\sigma = \frac{\pi}{2\rho^2} \int_0^{J_{\max}} 2J dJ \varphi(j, J, l_c) = \frac{1}{2} \sigma_c(v), \quad (8)$$

где $\sigma_c(v)$ - полное сечение захвата.

Оценка сечения захвата может быть сделана согласно данным работы /7/. Основная идея оценки сечения заключается в том, что комплекс образуется, если система проходит над потенциальным барьером, образующимся вследствие одновременного действия потенциала притяжения $U(R)$ и центробежного потенциала $l^2/2\mu R^2$ (здесь R - межмолекулярное расстояние, μ - приведенная масса системы). Конкретный выбор потенциала $U(R)$ определяется в зависимости от взаимодействия, играющего ведущую роль в образовании комплекса. Для рассматриваемого случая единственным отличным от нуля потенциалом, при усреднении по возможным ориентациям молекулы, является Ван-дер-Ваальсовский потенциал вида

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}, \quad (9)$$

где постоянная C может быть рассчитана на основе различных приближенных формул, приведенных в /8/. Для реакции (I) удобно выбрать постоянную C в виде

$$C \approx \frac{3}{2} \frac{\beta_1 \beta_2 \Delta E_1 \Delta E_2}{(\Delta E_1 + \Delta E_2)}, \quad (9a)$$

где β_1, β_2 - поляризуемости; $\Delta E_1, \Delta E_2$ - энергии ионизации для рассматриваемого состояния молекул, таким образом эффективный потенциал $U_{\text{эфф}}(R)$ может быть записан в виде

$$U_{\text{эфф}}(R) \approx - \frac{3}{2} \frac{\beta_1 \beta_2 \Delta E_1 \Delta E_2}{(\Delta E_1 + \Delta E_2) R^6} + \frac{l^2}{2\mu R^2}. \quad (10)$$

Понятно, что такая запись предполагает возможность пренебрежения короткодействующей частью потенциала. Будем считать, что вероятность образования комплекса равна единице, если система проходит над потенциальным барьером, и нулю в противном случае. Тогда вероятность может быть записана в виде ступенчатой θ функции от разности $l_c - l$

$$P_c(l) = \theta(l_c - l), \quad (11)$$

где $\theta(x > 0) = 1$ и $\theta(x < 0) = 0$. Величина l_c для потенциала $U(R) = -CR^{-n}$ приведена в работе /5/. Она равна

$$l_c(E_t) = (\mu \mu)^{1/2} c^{1/n} \left(\frac{2E_t}{n-2} \right)^{1/2 - 1/n} \quad (12)$$

(здесь E_t - относительная кинетическая энергия). В частности, для дисперсионного взаимодействия отсюда получаем

$$l_c(E_t) = (2\mu E_t)^{1/2} 3^{1/2} 2^{-1/3} \left(\frac{c}{E_t} \right)^{1/6} \quad (12a)$$

Используя (12a), можно оценить полное сечение захвата, обусловленного дисперсионным взаимодействием

$$\sigma_c(E_t) = \frac{\pi [l_c(E_t)]^2}{2\mu E_t} \approx \sigma \left(\frac{c}{E_t} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

Следовательно, полное сечение реакции может быть представлено в виде

$$\sigma \approx 3 \left(\frac{C}{E_1} \right)^{1/2}. \quad (I4)$$

Оценка сечения по этой формуле требует знания Ван-дер-ваальсовской постоянной, которая для рассматриваемого случая может быть оценена приближенно, поскольку нам неизвестна поляризуемость молекулы K_2 в состоянии $B' \Pi_u$. Грубая оценка сечения реакции (I) в предположении, что молекулярная поляризуемость порядка атомной для температуры, при которой производился эксперимент ($T \sim 500^\circ K$), дает значение $\sigma \approx 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Вариация молекулярной поляризуемости в пределах 50-600 а.е. изменяет сечение в пределах от $0,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ до $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Эффективное сечение передачи возбуждения от молекулы к атому для реакции (I), полученное в эксперименте /I/, имеет величину $\sigma = (1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и лежит в пределах, даваемых оценкой по формуле (I4).

Предварительная оценка сечения показывает, что сечения должны расти с ростом поляризуемости сталкивающихся партнеров, поэтому аналогичная реакция с участием атомов цезия и молекул Cs_2 должна, по-видимому, проходить с несколько большими величинами сечений. Приведенная оценка, конечно, должна рассматриваться как грубое приближение к точному статистическому расчету, к которому мы сейчас и переходим.

Р а с ч е т э ф ф е к т и в н о г о
с е ч е н и я п е р е д а ч и
в о з б у ж д е н и я н а о с н о в е
с т а т и с т и ч е с к о й т е о р и и
б и м о л е к у л я р н ы х р е а к ц и й

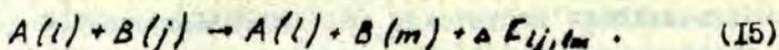
Ранее уже упоминалось, что статистическая теория реакций применима либо в том случае, если в процессе столкновения образуется долгоживущий комплекс, в котором про-

исходит статистическое распределение некоторых физических величин, характеризующих систему, по различным степеням свободы, либо тогда, когда нелинейное взаимодействие между степенями свободы настолько велико, что оно компенсирует малое время жизни комплекса. Оценка величины сечения, проведенная выше, дает некоторое основание для попытки применить статистическую теорию для расчета сечения реакции (I). Дело в том, что статистическое перераспределение величин, характеризующих систему, по различным степеням свободы возможно, если нет никаких специальных правил запрета (связанных, например, с типом симметрии состояний, между которыми происходит перераспределение) на такое распределение. В случае реакции (I) нас интересуют переходы между электронными состояниями с различным значением числа Λ (проекция электронного момента на молекулярную ось), т.е. мы рассматриваем переходы между различными адиабатическими состояниями системы. В статистической теории, однако, вероятности неадиабатических переходов не фигурируют в явном виде, поэтому к условию ее применимости в данном случае нужно добавить предположение, что вероятности неадиабатических переходов таковы, что они не ограничивают заметным образом статистического распределения энергии по различным электронным состояниям. Такое предположение можно считать достаточно оправданным, поскольку и оценка, и эксперимент дают довольно большие величины сечений, что возможно, если вероятности неадиабатических переходов достаточно велики. Разумеется этого недостаточно для обоснования применения статистической теории, но нужно отметить, что обосновать заранее возможность ее использования в том или ином случае вообще затруднительно, и только результаты расчета являются, в известной мере, критерием возможности ее применения.

Рассмотрим теперь несколько подробнее связь величин, получаемых в эксперименте, с рассчитанными. Для этого рассмотрим результаты работы /1/. В работе возбуждалась молекула $X^2\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$ молекул калия линией 632,8 нм многомо-

дового гелий-неонового лазера. Оказалось, что условие резонансного совпадения частот лазерного излучения и молекулярного поглощения выполнялось для нескольких переходов $v''j'' \rightarrow v'j'$. В спектре молекулярной флуоресценции были зафиксированы линии, соответствующие переходам $v''=0, j''=82 \rightarrow v'=7, j'=81$; $v''=0, j''=18 \rightarrow v'=6, j'=17$; $v''=1, j''=72 \rightarrow v'=8, j'=72$. Следовательно, возбуждаются различные колебательно-вращательные состояния $V''\Pi_u$ -терма молекулы калия. Сечения же, фактически измеряемые в эксперименте, являются усредненными по различным начальным состояниям с некоторыми функциями распределения, которые определяются условиями эксперимента. К сожалению, экспериментально не удалось определить заселенность различных возбужденных состояний молекулы $K_2(V''\Pi_u)$, поэтому начальные условия фактически остаются неизвестными. Точно также не удалось разделить сечения переходов, соответствующие различным значениям квантового числа j_k (полного момента) возбужденного атома калия. С учетом этих факторов и проводилось вычисление эффективных сечений. Обратимся теперь к расчету реакции (I) на основе статистической теории.

Рассмотрим формальный процесс столкновения двух молекул без перераспределения частиц /9/.



Здесь l, j - наборы квантовых чисел, характеризующих состояния частиц до столкновения, а l', m - наборы квантовых чисел, описывающих конечные состояния частиц после столкновения. Плотность числа частиц, рассеянных во всех возможных направлениях для перехода из начального состояния с набором квантовых чисел l, j в конечное состояние с набором квантовых чисел l', m определяется полным сечением рассеяния $\sigma_{l', m}(E_r)$, которое является функцией относительной поступательной энергии E_r . Поскольку в условиях эксперимента относительная поступательная

энергия не является одной и той же для различных пар сталкивающихся частиц, но полное эффективное сечение процесса типа (15) получается усреднением $\sigma_{ij,lm}(E_t)$ по скоростям сталкивающихся молекул. Удобнее, однако, иметь дело не с сечением, а с константой скорости $\kappa_{ij,lm}(E_t)$ соответствующего процесса, поскольку в эксперименте фактически определяется именно эта величина. Тогда, в предположении, что сталкивающиеся частицы характеризуются равновесными распределениями по скоростям, мы получим

$$\kappa_{ij,lm}(T) = \left(\frac{8\kappa T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sigma_{ij,lm}(E_t) \exp\left(-\frac{E_t}{\kappa T}\right) \frac{E_t dE_t}{(\kappa T)^2} \quad (16a)$$

формула (16a) определяет константу скорости соответствующего процесса как функцию температуры. Из (16a) получаем соответствующую формулу для полного сечения

$$\sigma_{ij,lm}(T) = \int_0^{\infty} \sigma_{ij,lm}(E_t) \exp\left(-\frac{E_t}{\kappa T}\right) \frac{E_t dE_t}{(\kappa T)^2} \quad (16b)$$

Так как у нас начальные состояния не фиксируются, а описываются по условиям эксперимента некоторыми функциями распределения X_i^A и X_j^B , то полная скорость (сечение) реакции из любого начального во все конечные состояния определяется усреднением по начальным и суммированием по конечным состояниям соответствующих величин, даваемых формулами (16a) и (16b).

$$\kappa(T) = \sum_{lm} \sum_{ij} X_i^A X_j^B \kappa_{ij,lm}(T), \quad (17a)$$

$$\sigma(T) = \sum_{lm} \sum_{ij} X_i^A X_j^B \sigma_{ij,lm}(T). \quad (17b)$$

Именно величина $\sigma(T)$ и приводится как результат эксперимента в работе /1/. Как видно из приведенных формул для определения $\sigma(T)$ необходимо вычислить величину $\sigma_{ij,lm}(E_t)$ как функцию относительной поступательной энергии. Выра-

жение для эффективного сечения $\sigma_{ij,lm}(E_t)$ может быть найдено на основе статистической теории реакций. Возвратимся вновь к реакции (I) и получим формулу, определяющую $\sigma_{ij,lm}(E_t)$, используя результаты работы [7].

Составная система образуется при сближении сталкивающихся частиц до некоторого критического расстояния R_c . Вероятность образования комплекса при этом зависит от относительного углового момента сталкивающейся пары и их собственных угловых моментов J_A и J_{K_2} . Начальное состояние системы задается в этом случае набором квантовых чисел собственных угловых моментов и их проекцией на некоторую выбранную ось, в качестве которой обычно выбирают ось, направленную вдоль начальной относительной скорости реагентов. Удобнее, однако, работать в представлении, в котором начальное состояние задается набором чисел J_A , J_{K_2} , J и J_z , где J - суммарный угловой момент, а J_z - его проекция на ось квантования. Поскольку рассматриваемая составная система является замкнутой, то очевидно существование двух точных интегралов движения полной энергии E и полного углового момента $\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$. Поэтому статистическая теория должна быть сформулирована с учетом ограничений, налагаемых на величину фазового объема составной системы наличием интегралов движения. Перейдем теперь к выводу выражения для сечения реакции. Введем индекс "а" для обозначения начальных и индекс "б" для обозначения конечных состояний системы. Тогда сечение перехода из состояния с квантовыми числами v_a, j_a (v_a - колебательное квантовое число) в состояние с одной из возможных проекций конечного углового момента j_b , усредненное по возможным начальным проекциям углового момента, определяется формулой*)

$$\sigma(v_a, j_a, E_t, v_b, j_b) = \left[\frac{\pi}{k_a^2} (2j_a + 1)(2j_b + 1) \right] \sum_{J, l_a, l_b} (2J + 1) \times \quad (18)$$

$$\times \left(\sum_{J, l_a, l_b} \right) \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, J) \Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, J) / \Gamma(E, J)$$

*) Везде в этом разделе под J, j, l понимаются квантовые числа угловых моментов, так что квадрат модуля углового момента определяется величиной $\hbar^2 j(j+1)$.

В этой формуле предполагается, что суммирование распространяется на все возможные значения индексов суммирования, которые не обращают в нуль выражения под знаком суммы. Величины Γ^a и Γ^b могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$\Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, J) = \theta[E - E_a^a - E_v^a - E_j^a - V^a(l_a)] \cdot \Delta(J, l_a, j_a), \quad (19a)$$

$$\Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, J) = \theta[E - E_b^b - E_v^b - E_j^b - V^b(l_b)] \cdot \Delta(J, l_b, j_b), \quad (19b)$$

где $V^{a,b}(l_{a,b})$ - потенциальный барьер, соответствующий относительному моменту l , θ - ступенчатая функция, смысл которой определен ранее, а $\Delta(J, l, j)$ - треугольник моментов. Этот символ равен

$$\Delta(J, l, j) = \begin{cases} 1 & \text{при } |J-j| \leq l \leq |J+j|, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (20)$$

Появление символа $\Delta(J, l, j)$ связано с учетом закона сохранения полного момента J составной системы, а функция θ описывает вероятность образования комплекса. Так как полная энергия системы

$$E = E_i^a + E_v^a - E_j^a + E_b^a \quad (21)$$

сохраняется, то θ - функция может быть переписана в виде

$$\theta[E - E_a^a - E_v^a - E_j^a - V^a(l_a)] = \theta[E_i^a - V^a(l_a)]. \quad (22)$$

Таким образом, вероятность образования комплекса равна единице, если система обладает такой начальной относительной поступательной энергией, что она способна преодолеть центробежный барьер, и нулю в противном случае, что и учитывается в записи (22). Смысл величин, входящих в (21) можно уяснить из рис. 2. В этом выражении E_b^a - нижний уровень энергии сталкивающихся частиц, от которого ведется

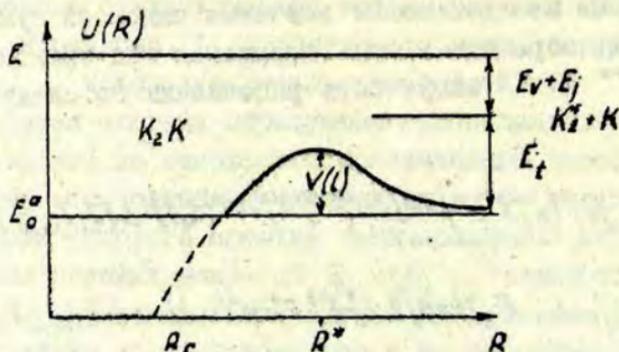


Рис. 2. Прохождение частиц центробежного барьера

отсчет, $E_{v_a}^a$ - колебательная энергия молекулы K_2 , $E_{j_a}^a$ - вращательная энергия, $V^a(l_a)$ - величина центробежного барьера эффективного потенциала. Аналогичный смысл имеют величины, отмеченные индексом "b", только относятся они к конечному состоянию. И, наконец, нормировочный множитель $\Gamma(E, J)$ в (18) определяется как

$$\Gamma(E, J) = \Gamma^a(E, J) + \Gamma^b(E, J), \quad (23)$$

где

$$\Gamma^a(E, J) = \sum_{v_a, j_a, l_a} \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, J), \quad (24a)$$

$$\Gamma^b(E, J) = \sum_{v_b, j_b, l_b} \Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, J). \quad (24b)$$

Далее, поскольку мы не различаем в эксперименте состояния с различными проекциями конечного углового момента, то сечения $\sigma(v_a, j_a, E, v_b, j_b)$ должны быть просуммированы по всем возможным проекциям конечного углового момента. Поскольку сечения, определяемые формулой (18) не зависят от проекций конечного углового момента, то суммирование сводится просто к умножению (18) на $(2j_b + 1)$

$$\sigma(v_a, j_a, E_t, v_b, j_b) = \left[\pi / \kappa_a^2 (2j_a + 1) \right] \sum_{j, l_a, l_b} (2j+1) \times \quad (25)$$

$$\times \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, j) \Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, j) / \Gamma(E, j).$$

Полученная формула и решает задачу определения сечений $\sigma_{ij, lm}(E_t)$, входящих в формулу (176). Преобразуем теперь формулу (176) для рассматриваемого случая. Эффективное сечение реакции (I) $\sigma(v_a, j_a, E_t)$ для перехода из данного начального состояния v_a, j_a во все конечные, получаем суммированием выражения (25) по всем конечным состояниям. Имеем:

$$\sigma(v_a, j_a, E_t) = \left[\pi / \kappa_a^2 (2j_a + 1) \right] \sum_{v_b, j_b} \sum_{j, l_a, l_b} (2j+1) \times$$

$$\times \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, j) \Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, j) / \Gamma(E, j) =$$

$$= \left[\pi / \kappa_a^2 (2j_a + 1) \right] \sum_{j, l_a} \sum_{v_b, j_b, l_b} (2j+1) \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, j) \times$$

$$\times \Gamma^b(v_b, j_b, l_b, E, j) / \Gamma(E, j) = \left[\pi / \kappa_a^2 (2j_a + 1) \right] \sum_{j, l_a} (2j+1) \times$$

$$\times \Gamma^a(v_a, j_a, l_a, E, j) \Gamma^b(E, j) / \Gamma(E, j) = \sum_j \delta_{E, j}^{\sigma} (v_a, j_a, E_t) \Gamma^b(E, j) / \Gamma(E, j), \quad (26)$$

где $\delta_{E, j}^{\sigma} (v_a, j_a, E_t) = \left[\pi / \kappa_a^2 (2j_a + 1) \right] \sum_{l_a} (2j+1) \theta[E_t - V^a(l_a)] \Delta(j, l_a, j_a)$

парциальное сечение образования комплекса. Полное сечение, усредненное по функции распределения относительной доступательной энергии, получим, подставляя (26) вместо $\sigma_{ij, lm}(E_t)$ в формулу (166):

$$\sigma(v_a, j_a, T) = \int_0^{\infty} \delta(v_a, j_a, E_t) \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \frac{E_t dE_t}{(kT)^2} \quad (27)$$

И, наконец, полное сечение реакции (I) для перехода из всех возможных начальных во все конечные состояния, получим, усредняя (27) с функцией распределения возбужденной молекулы $K_2(V''P_u)$ по начальным состояниям

$$\sigma(T) = \sum_{v_a, j_a} X_{v_a, j_a}^{K_2} \sigma(v_a, j_a, T). \quad (28)$$

формулы (18)-(28) и позволяют решить поставленную задачу расчета полного эффективного сечения реакции (1).

Расчет эффективного сечения передачи возбуждения от молекулы K_2 к атому калия проводился на ЭВМ "БЭСМ-4" с использованием вышеприведенных формул. Суммирование по квантовым числам l_a и l_b относительного момента проводилось от нуля до значения $l = l_c$, определяемого по формуле (12). Суммирование по J ограничивалось наличием Δ -символа (20) и, наконец, суммирование по v, j ограничивалось вследствие наличия θ -функций в выражениях для величин $\Gamma^{a,b}(E, J)$. Поскольку не были известны функции распределения возбужденных молекул по начальным состояниям, то предполагалось, что все начальные состояния участвуют с одинаковой вероятностью в передаче возбуждения атомам калия. Такое предположение можно считать оправданным тем обстоятельством, что серии линий в спектре молекулярной флуоресценции, соответствующие переходам с различных начальных состояний возбужденной молекулы, имели примерно одинаковую суммарную интенсивность. Кроме этого, при расчете предполагалось, что $J_{a,b} \approx J_{K_2}$, так как суммарный момент атома калия значительно меньше суммарного углового момента молекулы. Поскольку верхнее $V''\Pi_u$ состояние дважды вырождено по проекции электронного момента на молекулярную ось, то каждому открытому каналу с его участием приписывался статистический множитель два. Аналогичным образом, приписыванием соответствующего статистического множителя, учитывался статистический вес атомных состояний. Взаимодействие молекулы с атомом аппроксимировалось формулой (10). В результате расчета было получено полное эффективное сечение реакции (1) $\sigma(T) = 0,63 \cdot 10^{-14}$ см², величина которого несколько меньше, чем наблюдаемая в эксперименте. Расхождение связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что предположение о равновероятном распределении энергии составной системы по колебательно-вращательным состояниям различных электронных состояний не совсем точно. Очевидно, сыграло свою роль и то обстоя-

тельство, что параметры взаимодействия сталкивающихся частиц были выбраны с достаточно большой неопределенностью. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что в настоящих расчетах не было учтено спин-орбитальное взаимодействие, наличие которого может привести к существенному изменению величин эффективных сечений соответствующих процессов при переходе от калия к другим щелочным металлам. Дальнейшее улучшение расчетов связано с учетом неadiaбатических переходов между различными электронными состояниями в явном виде, и более адекватным выбором параметров атомно-молекулярного взаимодействия. Все же надо отметить, что и в приведенном виде статистическая теория позволяет вычислить сечение рассматриваемой реакции с удовлетворительной точностью.

В заключение автор хотел бы поблагодарить С.Я. Уманского за обсуждение подхода к расчету реакции (I) и ценные советы, а также Е.Е. Никитина и С.Я. Уманского за возможность воспользоваться результатами их неопубликованной работы.

Л и т е р а т у р а

1. Копейкина Э.К., Стоянов Э.Ф., Янсон М.Л. - Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 4, стр. 103, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1973.
2. Kraulinya E., Arman M., Jansons M., Kartasheva L., Lezdin A., Liera S. - Abstr. Papers, VIII ICRFAS. Beograd, I., 69, 1973.
3. Янсон М.Л., Копейкина Э.К. - IX Сибирское совещание по спектроскопии, Томск, 1974.
4. Клявиньш Н.П., Копейкина Э.К., Папернов С.М., Янсон М.Л. - Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 57, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.
5. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., 1970.

6. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М., 1972.
7. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. - В сборн. Химия плазмы. М., 1974.
8. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., 1968.
9. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозфазных реакций. М., 1974.

Копейкина А.К.,
Смирнов Б.М., Янсон М.Л.

ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СОУДАРЕНИИ
РЕЗОНАНСНО-ВОЗБУЖДЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ С
АТОМОМ

В настоящее время перенос энергии электронного возбуждения в молекулярно-атомных столкновениях теоретически исследован очень мало, что в основном вызвано наличием многих энергетических уровней, влияние которых трудно учесть. В /1/ сделана попытка решения проблемы методом статистической теории химических реакций. Настоящая работа является первой попыткой сопоставить эксперимент с теорией, рассматривающей взаимодействие электронно-возбужденной молекулы щелочного металла с невозбужденным атомом в диполь-дипольном приближении.

Нашей задачей является вычисление сечения передачи возбуждения от медленной резонансно-возбужденной молекулы атому. Переход происходит при большом расстоянии между частицами по сравнению с их размерами, а сам переход носит почти резонансный характер, т.е. изменение энергии возбуждения молекулы почти совпадает с энергией возбуждения атома.

Система уравнений для амплитуд вероятностей нахождения возбуждения у молекулы (a_i) и у атома (b_k) в общем случае имеет вид /2/

$$i\hbar \dot{a}_i = \epsilon_i a_i + \sum_k H_{ik} b_k \quad (I)$$

$$i\hbar \dot{b}_k = \epsilon_k a_k + \sum_i H_{ik} a_i - i\hbar \theta \sum_{k'm} D_{k'm}^*(\theta) a$$

$$\times \frac{d}{d\theta} D_{k'm}(\theta) b_k.$$

Здесь $\varepsilon_i, \varepsilon_k$ - энергия возбуждения данного состояния, которая включает в себя как энергию электронного возбуждения атома или молекулы, так и энергию возбуждения колебательного и вращательного возбуждения молекулы; H_{ik} - матричный элемент от гамильтониана, взятый между рассматриваемыми состояниями. Далее θ - угол между направлением оси, соединяющей центр молекулы с ядром атома и направлением скорости, $\dot{\theta}$ - угловая скорость вращения, $D_{k\pi}(\theta)$ - матрица вращения и слагаемое, содержащее матрицу вращения, учитывает переходы между состояниями с разными проекциями электронного момента на заданное направление. Далее для простоты будем считать, что основное и возбужденное электронные состояния молекулы являются Σ - состояниями, а основное состояние атома является S - состоянием, возбужденное - P - состоянием. Вычислим матричные элементы от гамильтониана, входящие в систему уравнений (I).

Оператор взаимодействия атома и молекулы в рассматриваемом случае отвечает взаимодействию двух диполей и имеет вид:

$$V = \frac{\vec{D}_1 \vec{D}_2 - 3(\vec{D}_1 \vec{n})(\vec{D}_2 \vec{n})}{R^3}, \quad (2)$$

где \vec{D}_1 - оператор дипольного момента атома, \vec{D}_2 - оператор дипольного момента молекулы, \vec{n} - единичный вектор в направлении оси, соединяющей центр молекулы с ядром атома, R - расстояние между атомом и молекулой. В случае перехода между $\Sigma - \Sigma$ состояниями молекулы и $S - P$ состояниями атома матричные элементы от этого оператора равны [3/

$$\langle JM | V_0 | J+1, M \rangle = -\frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{J^2 - M^2}}{J} S \quad (3)$$

$$\langle JM | V_0 | J-1, M \rangle = \frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{J^2 - M^2}}{J} S$$

$$\langle JM|V_+|J-1, M-1\rangle = -\frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{2\sqrt{6}} \frac{(J-M)}{J} S$$

$$\langle JM|V_+|J+1, M-1\rangle = -\frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{2\sqrt{6}} \frac{(J+M)}{J} S$$

$$\langle JM|V_-|J-1, M+1\rangle = -\frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{2\sqrt{6}} \frac{(J+M)}{J} S$$

$$\langle JM|V_-|J+1, M+1\rangle = -\frac{i}{R^3} \frac{d_1 d_2}{2\sqrt{6}} \frac{(J-M)}{J} S$$

Здесь J - вращательный момент молекулы, M - проекция момента на ось молекулы, S - интеграл перекрытия между колебательными волновыми функциями молекулы, соответствующими начальному и конечному состояниям молекулы; индекс у оператора момента соответствует проекции момента атома в возбужденном состоянии на ось, соединяющую частицы; d_2 - матричный элемент от проекции дипольного момента на ось молекулы, взятый между основным и возбужденным электронными состояниями молекулы; матричный элемент d_1 вводится на основе соотношения $f = 2m\alpha c d_1^2 / \hbar^2 e^2$ где f - сила осциллятора для рассматриваемого перехода, αe - энергия перехода.

Матричные элементы (3) приведены для предельного случая, когда вращательные моменты велики $J \gg 1$. Эти матричные элементы получены с учетом общих соотношений, позволяющих перейти из неподвижной системы координат в систему координат, где неподвижна ось молекулы.

Проанализируем характер переходов в рассматриваемом случае. Мы считаем, что начальные вращательные состояния возбужденной молекулы заселены согласно закону Больцмана. Пусть тепловая энергия частиц сравнима с расстоянием между колебательными уровнями молекулы или превышает эту величину. Тогда разность энергий для электронно-колебательно-вращательного перехода молекулы и электронного перехода атома непрерывно заполняет некоторый интервал, который изменяется от нуля до некоторой величины, превышающей расстояние между колебательными уровнями молекулы. Далее

Будем считать, что это условие выполнено. Выберем конечное колебательное состояние молекулы так, чтобы разность между энергией электронно-колебательно-вращательного перехода молекулы и энергией электронного перехода атома была минимальной. Эта величина, которую мы будем обозначать Δ , находится в интервале от нуля до $\hbar\omega/2$, где $\hbar\omega$ - разность между соседними колебательными уровнями молекулы.

Выясним, как сечение передачи возбуждения зависит от параметра Δ . При малых значениях Δ процесс носит резонансный характер; основной вклад в сечение вносят прицельные параметры соударения ρ , удовлетворяющие соотношению

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{ik}(R) dt \sim H_{ik}(\rho) \cdot \frac{\rho}{v} \sim 1$$

(v - относительная скорость столкновения). Поскольку $H_{ik}(\rho) \sim d_1 d_2 S / \rho^3$, то сечение передачи возбуждения в этом случае по порядку величины равно

$$\sigma_n \sim \frac{d_1 d_2 S}{v}, \quad (4)$$

и эта зависимость имеет место при

$$\Delta \ll \Delta_0 \sim H_{ik}(\rho) \sim \frac{v^{3/2}}{(d_1 d_2 S)^{1/2}}, \quad (5)$$

В противоположном предельном случае, когда $\Delta \gg \Delta_0$, сечение перехода значительно меньше.

Далее мы будем считать, что выполняются следующие соотношения между характерными параметрами задачи

$$\Delta_0 \ll 4B\bar{J} \ll \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (6)$$

Здесь B - вращательная постоянная молекулы, $\hbar\omega$ - разность энергий для соседних колебательных уровней, максимальное число молекул находится в состоянии с вращательным моментом \bar{J} . При этом $\bar{J} = \sqrt{\frac{T}{2B}}$, где T - тепловая энергия мо-

лекул, а Δ_0 в формуле (6) дается соотношением

$$\Delta_0 = \frac{\int_0^{\hbar\omega/\hbar} \sigma_n(\Delta) d\Delta}{\sigma_n(0)} \quad (7)$$

Решим систему уравнений (I) приближенным методом, пренебрегая вращением оси молекулы. Если воспользоваться теорией возмущений, то для амплитуд вероятностей перехода получим

$$|b_0| = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{\Delta}{\hbar}t} H_{ik}(R) dt \right| = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{3}} \sqrt{1 - \frac{M^2}{J^2}} S =$$

$$\times \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{\Delta}{\hbar}t} \frac{dt}{R^3} \right| = \frac{2 d_1 d_2 S}{\sqrt{3} \rho^2 v} \left(1 \pm \frac{M}{J}\right) = K_1(\alpha)$$

$$|b_{1,2-1}| = \frac{d_1 d_2 S}{\sqrt{6} \rho^2 v} \left(1 \pm \frac{M}{J}\right) = K_1(\alpha).$$

где $\alpha = \Delta \rho / \hbar v$, $K_1(\alpha)$ - функция Макдональда и, поскольку $\Delta_0 \ll 4B\tilde{J}$, считается, что существенным может быть только один из возможных переходов $J \rightarrow J \pm 1$.

На основе теории возмущений получим для вероятности передачи возбуждений от резонансно-возбужденной молекулы атому при соударении с прицельным параметром ρ

$$\omega(\rho) = |b_0|^2 + |b_1|^2 + |b_{-1}|^2 = \frac{5(d_1 d_2 S)^2}{3 \rho^4 v^2} \left(1 - \frac{3}{5} \frac{M^2}{J^2}\right) \times \quad (8)$$

$$\times \alpha^2 K_0^2(\alpha).$$

Следуя Накамуре [4,5] заменим это выражение величиной

$$\omega(\rho) = \sin^2 \left[\sqrt{\frac{5}{3} \left(1 - \frac{3M^2}{5J^2}\right)} \frac{d_1 d_2 S}{\rho^2 v \hbar} \alpha K_0(\alpha) \right] \quad (9)$$

Это выражение оказывается точным при $\Delta = 0$ (в пренебрежении вращением соединяющей атом и молекулу оси) и там, где теория возмущений применима. Пользуясь формулой (9) для

вероятности передачи возбуждения, получим для сечения передачи возбуждения

$$G_n = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \sin^2 \left[\frac{A}{\rho^2} \alpha K_1(\alpha) \right], \quad (10)$$

где $A = \sqrt{\frac{5}{3}(1 - \frac{3M^2}{5J^2})} \frac{d_1 d_2 S}{v\hbar}$. В частности, при $A = 0$ эта формула дает

$$G_n(0) = \frac{\pi^2 A}{2}. \quad (11)$$

Нас интересует сечение, усредненное по дефекту энергии Δ , величина которого распределена случайным образом между нулем и $\hbar\omega/2$. Это сечение равно

$$\bar{G}_n = 2 \int_0^{\hbar\omega/2} G_n(\Delta) \frac{d\Delta}{\hbar\omega/2}. \quad (12)$$

Множитель 2 учитывает возможность переходов в состояния $J+1$ и $J-1$. Если для одного из этих переходов выполняются условия резонанса, то для другого они будут нарушены. Формулы (10), (12) дают

$$\begin{aligned} \bar{G}_n &= \frac{4}{\hbar\omega} \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_0^{\hbar v} d\alpha \sin^2 \left[\frac{A}{\rho^2} \alpha K_1(\alpha) \right] = \\ &= \frac{4\pi\hbar v\sqrt{A}}{\hbar\omega} \int_0^{\infty} \frac{dz}{z^{3/2}} \sin^2 z \int_0^{\infty} \sqrt{\alpha} K_1(\alpha) d\alpha = \\ &= \frac{3,86 \pi^2 \hbar v \sqrt{A}}{\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (13)$$

В частности, введенный в формуле (7) параметр Δ_0 , который является эффективной шириной зоны перехода, согласно формулам (11) - (13) равен

$$\Delta_0 = 1,93 v\hbar/\sqrt{A}, \quad A = 1,15 \frac{d_1 d_2 S}{\hbar v}. \quad (14)$$

Усредняя формулу (13) по проекции вращательного момента, получим окончательно

$$\bar{\sigma}_n = \frac{4.5 \pi^2}{\hbar \omega} \sqrt{d_1 d_2 S v \hbar}. \quad (15)$$

Эта формула представляет собой наблюдаемое сечение передачи возбуждения в том случае, когда возбужденная молекула распределена по многим вращательным состояниям.

В нашем эксперименте для электронного возбуждения молекулы Na_2 использовалось лазерное излучение, при этом заселялось несколько колебательно-вращательных уровней возбужденной молекулы, для которых выполнялось условие резонансного совпадения частот лазерного излучения и молекулярного поглощения (переходы $v''J'' \rightarrow v'J'$). Предположение об интервале изменения Δ от 0 до $\hbar\omega/2$ экспериментально выполнялось так же, как и предположение (6).

Рассчитав номер колебательного уровня v'' при заданном J'' ($\Delta J = \pm 1$ для $\Sigma - \Sigma$ перехода), на который переходит молекула после передачи энергии атому (рис. 1), можно определить величины Δ для всех случаев столкновения возбужденной молекулы Na_2 в состояниях $v' = 14$, $J' = 44$ и $v' = 16$, $J' = 16$ /6/ с невозбужденным атомом калия в состояниях $4^2P_{1/2}$ и $4^2P_{3/2}$ (табл. 1).

Проведем сравнение теоретически полученного выражения $\bar{\sigma}_n$ с экспериментальной величиной сечения передачи энергии от возбужденной молекулы $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$ к невозбужденному атому калия $K(4^2S_{1/2})$, приведенной в /7/. В этом случае по /2/ $d_1(K^2P_{1/2}) = 2,96$ а.е., а $d_1(K^2P_{3/2}) = 2,94$ а.е. d_2 можно вычислить из выражения $1/\tau = 4\omega^3 d_2^2 / 4\hbar c^3$, где τ - время жизни молекулярного состояния $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$, ω - частота молекулярного перехода между минимумами потенциальных кривых $A^1\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$. Тогда $d_2 = 2,94$ а.е. Относительная скорость партнеров столкновения $v = 3,5 \cdot 10^{-4}$ а.е., энергия колебательного кванта $\hbar\omega$ основного молекулярного состояния $X^1\Sigma_g^+$ равна $\approx 6,84 \cdot 10^{-4}$ а.е.

Т а б л и ц а 1

Значения разностей энергий Δ между энергией электронного колебательно-вращательного безызлучательного перехода молекулы и энергией электронного перехода атома

| $NO_2 (v' \rightarrow v'')$ | $K(K'P) \rightarrow K(K''S_{H'})$ | $\Delta, \text{о.е.}$ | $\frac{h\nu}{2}, \text{о.е.}$ | $\Delta_0, \text{о.е.}$ при $\sqrt{S} = 0,1$ |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|
| 14,44 \rightarrow 22,43 | 1/2 | $2,62 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 14,44 \rightarrow 22,45 | 1/2 | $1,54 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 14,44 \rightarrow 22,43 | 3/2 | $-0,01 \cdot 10^{-4} *)$ | | |
| 14,44 \rightarrow 22,45 | 3/2 | $-1,09 \cdot 10^{-4} *)$ | | |
| 16,16 \rightarrow 24,15 | 1/2 | $2,996 \cdot 10^{-4}$ | $3,42 \cdot 10^{-4}$ | $0,495 \cdot 10^{-4}$ |
| 16,16 \rightarrow 24,17 | 1/2 | $2,595 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 16,16 \rightarrow 24,15 | 3/2 | $0,356 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 16,16 \rightarrow 24,17 | 3/2 | $-0,035 \cdot 10^{-4} *)$ | | |

*) Отрицательные Δ получаются, когда изменение энергии молекулы меньше изменения энергии атома.

При подстановке всех этих данных в формулу для σ_n с учетом того, что возбуждаются обе компоненты $4^2P_{1/2}$ и $4^2P_{3/2}$ атома калия, получим величину сечения $3,58 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{S}$ а.е. Экспериментальная величина сечения, которая с некоторыми предположениями вычислялась из непосредственно измеренной константы скорости реакции в работе /7/ равна $5 \cdot 10^4$ а.е. Таким образом согласие между теоретической и экспериментальной величинами сечения получается в том случае, если \sqrt{S} в формуле (15) равен 0,1. Расчет кинетических значений S представляет значительные трудности и в настоящее время данные об абсолютных величинах S отсутствуют, но их получение является задачей ближайшего будущего.

Л и т е р а т у р а

1. Грушевский В.Б. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 77 Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.
2. Смирнов Б.М. - Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., 1973
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. - Квантовая механика. М., 1963.
4. Watanabe T. - "Advances in Chemistry", Series 82, 176, 1968.
5. Nakamura M. - "J. Phys. Soc. Japan," 20, 2272, 1965.
6. Johnson S.E., Katsumi Sakurai, Broida H.P. - "J. Chem. Phys.", 52, 6441, 1970.
7. Клявиньи И.П., Колейкина Э.К., Папернов С.М., Ансон М.Л. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 5, стр. 57 Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Кругляевский В.А.

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПРИ СРЕДНИХ МЕЖЯДЕРНЫХ РАСТОЯНИЯХ

В 1969 г. Уманским и Никитиным был предложен метод расчета термов двухатомных молекул /1/, который верно описывает асимптотическое поведение термов и успешно применяется для теоретического исследования неупругих взаимодействий, осуществляющихся на больших расстояниях между атомами /2,3/. Для построения термов в этом методе диагонализуются матрица гамильтониана, учитывающего кулоновское, обменное, дисперсионное и спин-орбитальное взаимодействие атомов. Асимптотический метод расчета обменного взаимодействия /4/, используемый в /1/, дает правильную картину относительного расположения термов и не требует громоздких вычислений на ЭВМ.

Однако в тех случаях, когда нужно знать взаимодействие на более близких расстояниях между атомами, асимптотический метод /4/ не дает надежных результатов. Кроме того, его применимость ограничена требованием мало отличающихся потенциалов ионизации электронных состояний обоих атомов.

В настоящем сообщении при сохранении основных принципов используемой в /1/ модели атомов предлагается рассчитывать обменное, а также кулоновское взаимодействие при помощи соответствующих двухцентровых интегралов, для которых опубликованы удобные алгоритмы для программирования на ЭВМ /5,6/. При более тесном сближении атомов, диагонализуя матрицу гамильтониана, следует также учитывать связь между различными парами атомных состояний, образующим молекулярные термы одинаковой симметрии.

По аналогии с /I/. гамильтониан берется в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{кул} + \hat{H}_{дисп} + \hat{H}_{обм},$$

где \hat{H}_a и \hat{H}_b - операторы Гамильтона изолированных атомов без учета спин-орбитального взаимодействия; $\hat{H}_{кул}$ - оператор кулоновского взаимодействия; $\hat{H}_{дисп}$ - оператор дисперсионного взаимодействия; $\hat{H}_{обм}$ - оператор обменного взаимодействия. Энергия молекулы без учета спин-орбитального взаимодействия находится диагонализацией матрицы вида:

$$\| H_{ik} - \epsilon S_{ik} \|,$$

где S_{ik} - элемент матрицы перекрытия.

Построение термов в области более тесного сближения атомов требует полного учета кулоновского взаимодействия, а также следует учесть перекрытие волновых функций электронов внешних оболочек, локализованных на разных атомах.

Ниже приводятся матричные элементы, которые не даны в /I/, и, которые необходимы для расчета взаимодействия атомов на более близких расстояниях. Матрица строится в так называемом молекулярном базисе, соответствующем типу связи "а" по Гунду, который образуют атомные волновые функции следующим образом:

$$\langle S M_s M_L, M_L S_1 L_1 S_2 L_2 \rangle =$$

$$= \sum_{M_{s_1}, M_{s_2}} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{s_1} & M_{s_2} & M \end{bmatrix} \langle S_1 L_1 M_{s_1} M_{L_1} \rangle_a \langle S_2 L_2 M_{s_2} M_{L_2} \rangle_b.$$

Атомные волновые функции, явно содержащие только волновые функции электронов внешней оболочки, строятся в соответствии с моделью, данной в /I,2/, и приводятся в обозначениях, используемых в этих статьях. Для случая эквивалентных электронов во внешней оболочке атома они записываются в виде:

$$\langle \gamma S L M_s M_L \rangle^n = \sum_{\gamma' S' L'} G^{\gamma S L} \sum_{\gamma' S' L'} G^{\gamma' S' L'} \sum_{m_s m_s} \begin{bmatrix} S & \frac{1}{2} & S \\ m_s' & m_s & M_s \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} L' & l & L \\ m_l' & m & M_L \end{bmatrix} \langle \gamma' S' L' M_s' M_L' \rangle^{n-1} / \rho_{lm}(\vec{r}_i) \chi_{\frac{1}{2} m_s}(\sigma_i)$$

Матричные элементы перекрытия для двух атомов, имеющих во внешних оболочках соответственно n_1 и n_2 эквивалентных электронов, определяются следующим выражением:

$$\begin{aligned} & \langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} l_1^{n_1} s_1 L_1 l_2^{n_2} s_2 L_2 / S^* M_S^* M_{L_1}^* M_{L_2}^* l_1^{n_1} s_1^* L_1^* l_2^{n_2} s_2^* L_2^* \rangle = \\ & = \delta_{S S^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \delta_{L_1 L_1^*} \delta_{M_{L_1} M_{L_1}^*} \delta_{L_2 L_2^*} \delta_{M_{L_2} M_{L_2}^*} - \\ & - \sum_{S_1' L_1'} \sum_{S_2' L_2'} G_{S_1' L_1'}^{S_1 L_1} G_{S_2' L_2'}^{S_2 L_2} G_{S_1' L_1'}^{S_1^* L_1^*} G_{S_2' L_2'}^{S_2^* L_2^*} \left[\frac{1}{2} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} + \right. \\ & \left. (-1)^{S_1' + S_2' + S_1 + 1 - S_1^* - S_2^*} \sqrt{(2S_1 + 1)(2S_1^* + 1)(2S_2 + 1)(2S_2^* + 1)} \times \right. \\ & \left. \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S_2^* & S_1^* & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_1 & S_1' \\ S_1^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_2 & S_2' \\ S_2^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \right] n_1 n_2 \times \\ & \sum_{m_1 m_1^*} \sum_{m_2 m_2^*} \begin{bmatrix} L_1 & l_1 & L_1 \\ M_{L_1} - m_1 & m_1 & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & l_1 & L_1^* \\ M_{L_1}^* - m_1^* & m_1^* & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_2 & l_2 & L_2 \\ M_{L_2} - m_2 & m_2 & M_{L_2} \end{bmatrix} \times \\ & \begin{bmatrix} L_2 & l_2 & L_2^* \\ M_{L_2}^* - m_2^* & m_2^* & M_{L_2}^* \end{bmatrix} \delta_{M_{L_1} - m_1, M_{L_1}^* - m_1^*} \delta_{M_{L_2} - m_2, M_{L_2}^* - m_2^*} \times \\ & S(m_1, m_2; m_1^* m_2^*), \end{aligned}$$

где $S(m_1, m_2; m_1^* m_2^*) = \int \psi_{l_1 m_1}^{\alpha^*}(\vec{r}_1) \psi_{l_2 m_2}^{\beta}(\vec{r}_1) dV_1 \int \psi_{l_1 m_1'}^{\alpha^*}(\vec{r}_2) \psi_{l_2 m_2'}^{\beta}(\vec{r}_2) dV_2$.

Матричные элементы кулоновского взаимодействия выражаются через двухцентровые двухэлектронные интегралы следующим образом:

$$\langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} l_1^m S_1 L_1 l_2^m S_2 L_2 / H_{\text{уп}} / S^* M_S^* M_{L_1}^* M_{L_2}^* l_1^{m_1} S_1^* L_1^* l_2^{m_2} S_2^* L_2^* \rangle =$$

$$= \delta_{S S^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \sum_{S_1' L_1'} \sum_{S_2' L_2'} G_{S_1' L_1'}^{S_1 L_1} G_{S_2' L_2'}^{S_2 L_2} G_{S_1' L_1'}^{S_1^* L_1^*} G_{S_2' L_2'}^{S_2^* L_2^*} \times$$

$$n_1 n_2 \sum_{m_1 m_1^*} \sum_{m_2 m_2^*} \begin{bmatrix} L_1' & l_1 & L_1 \\ M_{L_1}' - m_1 & m_1 & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1' & l_1 & L_1^* \\ M_{L_1}' - m_1 & m_1^* & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_2' & l_2 & L_2^* \\ M_{L_2}' - m_2 & m_2 & M_{L_2}^* \end{bmatrix} \times$$

$$\begin{bmatrix} L_2' & l_2 & L_2 \\ M_{L_2}' - m_2 & m_2 & M_{L_2} \end{bmatrix} \delta_{M_{L_1}' - m_1, M_{L_1}^* - m_1^*} \delta_{M_{L_2}' - m_2, M_{L_2}^* - m_2} \times$$

$$\times K(m_1, m_2; m_1^*, m_2^*), \text{ где}$$

$$K(m_1, m_2; m_1^*, m_2^*) = \int \psi_{l_1 m_1}^{a^*}(\vec{r}_1) \psi_{l_1 m_1^*}^a(\vec{r}_1) \hat{W} \psi_{l_2 m_2}^b(\vec{r}_2) \psi_{l_2 m_2^*}^b(\vec{r}_2) dV_1 dV_2.$$

Оператор \hat{W} включает в себя энергию отталкивания электронов, принадлежащих к внешним оболочкам атомов, и энергию притяжения к ядру чужого атома, экранированному электронами оста-
ва. Обменное взаимодействие рассчитывается по формулам (18) и (19) статьи /1/, причем интегралы $J(m_1, m_2; m_1^*, m_2^*)$, входящие в приведенные там же выражения, должны вычисляться как:

$$J(m_1, m_2; m_1^*, m_2^*) = \int \psi_{l_1 m_1}^{a^*}(\vec{r}_1) \psi_{l_2 m_2}^b(\vec{r}_2) \hat{W} \psi_{l_1 m_1^*}^a(\vec{r}_1) \psi_{l_2 m_2^*}^b(\vec{r}_2) dV_1 dV_2,$$

где \hat{W} имеет тот же смысл, что и в кулоновском интеграле.

В качестве примера матричных элементов, связывающих конфигурации l^n и $l^{n-1} l^*$, можно привести обобщение формулы (15) из /1/, которая выражает несферическую часть матричного элемента дисперсионного взаимодействия:

$$\langle S M_S M_L, 0 l^n S_1 L_1 S_2 0 | \text{Ндисп} | S^* M_S^* M_L^* 0 l^* S_1^* L_1^* S_2^* 0 \rangle =$$

$$= -\delta_{S S^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{M_L M_L^*} \sqrt{n_1} \sum_{S_1' L_1' S_2' L_1'} G_{S_1' L_1'} (-1)^{L_1' + M_L^*} \times$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 2 & L_1' \\ L_1^* & l^* & 2 \end{matrix} \right\} \sqrt{(2L_1+1)(2l+1)} \langle r^2 \rangle n l, n^* l^* \times$$

$$\left[\begin{matrix} L_1 & 2 & L_1 \\ M_L & 0 & M_L \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} 1 & 2 & l^* \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right] \frac{\alpha_b}{R^6},$$

где R - меядерное расстояние; α_b - поляризуемость атома b , который находится в S - состоянии.

Все выражения даны в атомных единицах, коэффициенты теории сложения моментов и матричные элементы записаны в обозначениях /1,2,7/.

Изложенный способ расчета термов значительно более трудоемкий, чем предложенный в /1/. Однако явный учет только внешних электронов и другие приближения работ /1,2/ позволяют проводить расчеты с относительно небольшим числом интегралов по сравнению с большинством других методов расчета межатомных взаимодействий.

Можно ожидать, что предложенный способ построения термов даст правильную картину их поведения при меядерных расстояниях, на которых взаимодействие атомов определяется не только асимптотическим поведением волновых функций внешних электронов, но и их поведением вблизи максимума.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность С.Я. Уманскому за обсуждение вопросов, затронутых в работе.

Л и т е р а т у р а

1. Umanski S.Ja., Nikitin E.E. - "Theoret. Chim. Acta" (Berl.), 13, 91, 1969.
2. Резников А.И., Уманский С.Я. - ТЭХ, 7, 536, 1971.
3. Круглевский В.А., Уманский С.Я. - "Изв. АН Латв. ССР сер. физ. и техн.", 6,3, 1974.
4. Umanski S.Ja., Voronin A.I. - "Theoret. Chim. Acta" (Berl.), 12, 166, 1968.
5. Huzinaga S. - "Suppl. Prog. Theoret. Phys.", 40, 52, 1967.
6. Huzinaga S. - "J. Chem. Phys.", 42, 1283, 1965.
7. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1963.

С и л и н ь ш Ю.А., У б е л и с А.П.

УСТАНОВКА ИМПУЛЬСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛИЗА МОЛЕКУЛ

В последнее время для исследования многих элементарных процессов в газовой фазе широко используется импульсный фотолиз. Импульсная спектроскопия появилась и развивалась как один из методов изучения продуктов импульсного фотолиза. При исследовании процесса импульсного фотолиза часто необходимо наблюдать за широкой областью спектра поглощения в кювете фотолиза, чтобы понять механизмы диссоциации, образование промежуточных продуктов и прохождение химических реакций. Технически трудно получить временной ход поглощения в широкой области спектра за один импульс фотолиза, поэтому применяются два метода для исследования импульсного фотолиза — метод абсорбционной кинетики и метод импульсной спектроскопии. Методом абсорбционной кинетики получают временной ход поглощения после импульса фотолиза на определенной длине волны. Методом импульсной спектроскопии получают спектр поглощения в широком интервале длин волн в определенные моменты времени после импульса фотолиза. Для исследования импульсного фотолиза молекул обычно применяют оба метода /1,2/. Методом абсорбционной кинетики можно получить более точные данные по количественным изменениям поглощения в кювете фотолиза, и этот метод обычно применяют для исследования дезактивации отдельных метастабильных состояний атомов, молекул и радикалов и для получения констант скорости реакций и дезактивации. Метод импульсной спектроскопии более быстрый во временном отношении и применяется для идентификации одновременно всех промежуточных продуктов фотолиза, исследования кинетики процессов их образования и исчезновения за

время импульса света фотолиза и после импульса.

Для исследования фотолиза молекул селена была построена установка импульсной спектроскопии, схема которой дана на рис. 1.

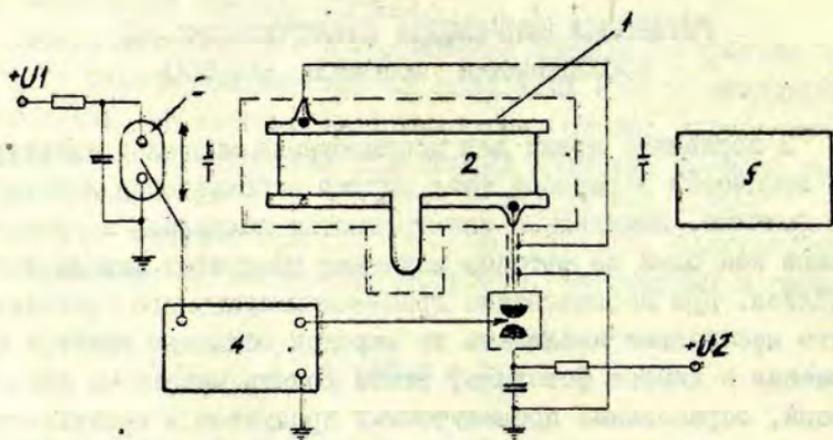


Рис. 1. Схема установки импульсной спектроскопии.

Установка импульсной спектроскопии состоит из импульсной лампы фотолиза 1 с кюветой фотолиза 2, импульсной лампы анализирующего света 3, устройства синхронизации и поджига импульсных ламп 4 и спектрографа 5 для регистрации спектров.

Импульсная лампа имеет коаксиальную конструкцию с кюветой фотолиза во внутренней полости. Импульсная лампа с кюветой изготовлена из кварца аналогично лампе, использованной для исследования тушения метастабильных уровней атомов /3/.

Конструкция импульсной лампы анализирующего света мало отличается от описанной в /4/. Для получения интенсивного короткого импульса используется разряд в фторопластовом каниляре в воздушной атмосфере. Расстояние

между вольфрамовыми электродами 10 мм, диаметр капилляра 1,5 мм. Для питания лампы использовался импульсный конденсатор КМК 20-2 (собственная индуктивность 9 нГн). Лампа стабильно запускалась при напряжениях от 6 кВ до 18 кВ, что соответствует энергиям разряда от 42 до 375 Дж.

Лампа давала интенсивный импульс света непрерывного спектра длительностью 5-10 мкс. На непрерывный спектр накладывалось несколько уширенных линий материала электродов. Интенсивность света была достаточна для получения почернения фотопластины типа "Спектрографическая ЭС" в районе от 220 нм до 550 нм одним импульсом.

Свет от лампы анализирующего света при помощи линз и диафрагм параллельным пучком пропускаться через кювету фотолиза и фокусировался на входную щель спектрографа. Настроить оптическую схему необходимо очень тщательно, чтобы искажения параллельности пучка и потери света были минимальные. Особое внимание надо обращать на установку диафрагм для уменьшения влияния рассеянного света от лампы фотолиза. Лампа фотолиза питалась от 2 конденсаторов КМК 20-25 через воздушный разрядник.

Важной частью установки является устройство синхронизации и поджига импульсных ламп. Одним из главных факторов, определяющих точность метода, наряду с длительностью импульса анализирующего света является точный запуск лампы фотолиза и лампы анализирующего света с заданным временным сдвигом.

Для поджига импульсных ламп была построена электронная схема с тиристорами и импульсными трансформаторами. Временной сдвиг запуска лампы анализирующего света формируется схемой с двухбазовым диодом. Схема блока синхронизации и поджига импульсных ламп показана на рис. 2.

С блока синхронизации и поджига подаются высоковольтные импульсы напряжением около 50 кВ для поджига обеих импульсных ламп. Время между поджигом импульсной лампы фотолиза и анализирующей лампы задается соотношениями $R_{10} - R_{12}$, которые проградированы для установки времени

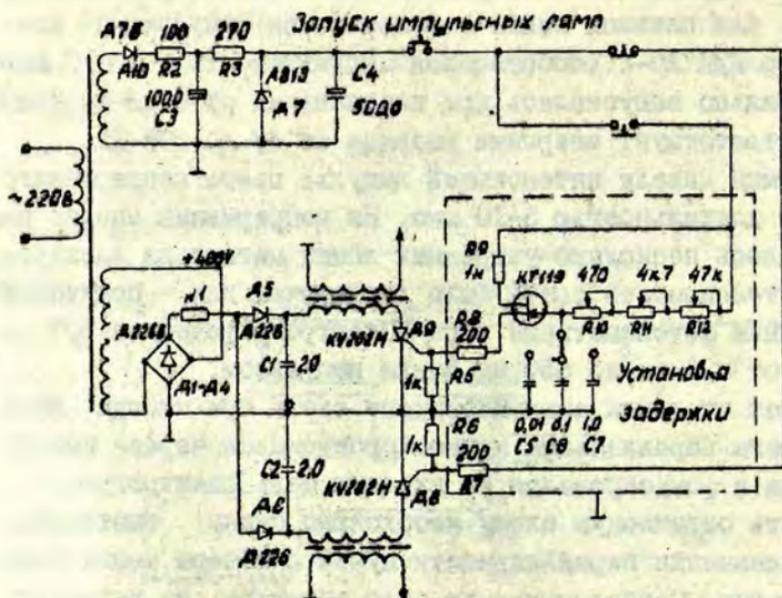


Рис. 2. Принципиальная схема блока синхронизации и поджига импульсных ламп.

сдвига. Схема позволяет задавать интервалы времени между импульсами поджига от 50 мкс до 500 мс. При необходимости можно получить задержки в секундах, пользуясь кнопкой К 2. Для контроля точности установки времени сдвига запуска импульсных ламп работа схемы проверялась осциллографом. Работу схемы можно иллюстрировать осциллограммами световых импульсов (рис. 3).

На установке импульсной спектроскопии был исследован фотолиз паров селена. Исследовалось изменение спектра поглощения в диапазоне длин волн от 220 нм до 550 нм и в диапазоне времен от 100 микросекунд до 5 секунд после импульса фотолиза.

В результате воздействия импульса света фотолиза на молекулярные пары селена в первые 50 мс уменьшается поглощение в районе спектра от 300 нм до 370 нм. Одновременно в районе спектра от 220 нм до 250 нм поглощение

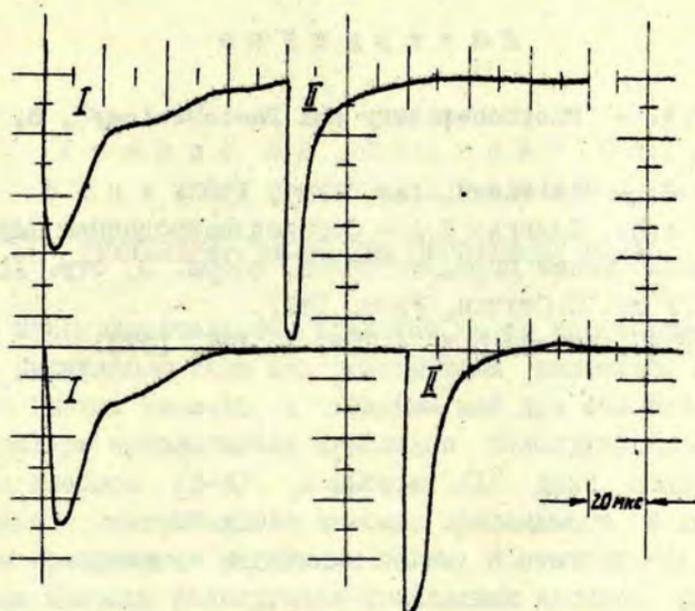


Рис. 3. Осциллограммы световых импульсов фотолиза (а) и анализирующей лампы (б) при временах сдвига соответственно 80 (I) и 120 мкс (II).

увеличивается. В следующие 100 миллисекунд происходит обратное изменение поглощения, однако в районе спектра от 300 до 370 нм возвращение на исходный уровень поглощения происходит только через 10 минут. Это свидетельствует о значительной роли перераспределения в полимерном составе молекулярных паров селена.

Установка импульсной спектроскопии может быть использована для исследования фотолиза также и других паров веществ при температурах до 1000°C.

Л и т е р а т у р а

1. Boag J.W. - "Photochemistry and Photobiology", 8, 565, 1968.
2. Porter G. - "Science", 160, 1299, 1968.
3. Убеллис А.П., Силиньш Ю.А. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 3, стр. 117, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1971.
4. Дымов Б.Л., Каплий О.М. - ПТЭ, 1, 181, 1973.

У б е л и с А.П., С и л и н ь ш Ю.А.,
К л я в и н ь ш Я.П., Е р и н ь ш Я.В.

СТЕКЛЯННЫЙ НАСОС ДЛЯ ЦИРКУЛЯЦИИ ГАЗА

В экопериментальной практике часто необходимо обеспечить циркуляцию газа над реагирующим веществом при получении чистых веществ в вакууме или при очистке газов. В литературе предлагаются несколько конструкций циркуляционных насосов /1-4/. В работе /1/ дана конструкция стеклянного центробежного насоса, приводимого в действие внешним вращающимся магнитным полем. В статьях /2/, /3/ и /4/ были описаны конструкции стеклянных насосов, работающих благодаря перемещению поршня под действием коммутируемого магнитного поля двух соленоидов. Нами предлагается усовершенствованная конструкция насоса такого типа с электронной системой управления. Стеклянная часть предложенного насоса не требует сложных стеклодувных операций.

Насос (рис. 1) изготовлен из стеклянных трубок диаметром 20 мм. Клапаны 1 сделаны в сужениях трубок, которые приточены к стальным подшипниковым шарикам диаметром 10 мм. В рабочем цилиндре 3, представляющем собой стеклянную трубку диаметром 30 мм, под влиянием переменного магнитного поля двух соленоидов 2 движется стеклянный поршень 4, наполненный железными стружками. Диаметры стеклянных трубок для поршня и рабочего цилиндра надо специально подбирать. Для хорошего подбора диаметров поршня и цилиндра служит следующий критерий. Если цилиндр поставить вертикально и закрыть нижний конец, тогда поршень должен медленно опускаться, а если открыть нижний конец цилиндра, тогда поршень должен падать.

Каждый соленоид 2 содержит 1500 витков изолированного медного провода диаметром 1 мм. Через каждый соленоид

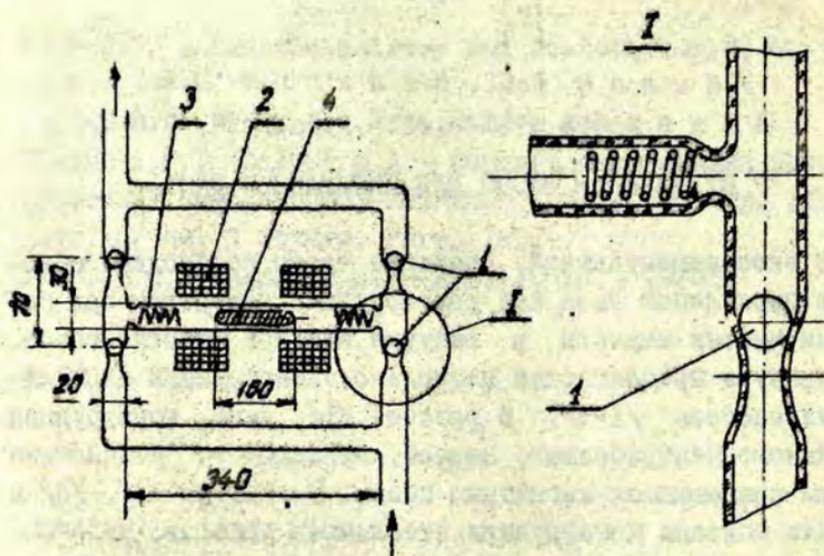


Рис. 1. Схема конструкции циркуляционного насоса.

пропускается постоянный ток 5 А. Коммутация тока в соленоидах осуществляется электронной схемой (рис. 2). Схема состоит из регулируемого генератора импульсов, симметричного триггера и тиристоров КУ-202В. Высокая стабильность работы и компактность этой конструкции обеспечивает ей многие преимущества по сравнению со схемами управления, в которых использован механический переключатель /2,3,4/. Данная схема позволяет легко менять частоту коммутации тока в соленоидах в пределах от 0,1 - 3 Гц. Верхний предел частоты передвижения поршня по цилиндру ограничивают самоиндукция соленоидов и инерция поршня. Поэтому частота передвижения поршня практически менялась в пределах от 1 - 0,1 Гц. Частота передвижения поршня, геометрические размеры насоса, а также сила тока в соленоиде определяет скорость потока газа, производительность

насоса и минимальное рабочее давление газа. При данных размерах насоса производительность составила 0,2 - 2 литра в минуту. Минимальное рабочее давление 10 мм рт. ст. Насос проверен на длительность работы (500 часов) при синтезе соединений COSe , H_2Se , H_2Te .

Авторы благодарны Залцманису А.Ю. и Пантелееву Б.В. за помощь при изготовлении насоса.

Л и т е р а т у р а

1. Billy Michel - "Ann? de Chimie", 4, 795, 1959.
2. Канцельсон И.Г., Брунс Б.П., Гамбург Д.Ю. - "Зав. лаб.", 12, 379, 1946.
3. Jiru P., Ralek M., Chabek K. - "Chem. Listy", 51, 1770, 1957.
4. Benne? W.R. - "Rev. Sci. Instr.", 28, 1092, 1957.

Л и е п а С.Я., С т р а у м е Ю.М.

БАРОКАМЕРА ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ФАБРИ-ПЕРО С ВНЕШНЕЙ ЮСТИРОВКОЙ ЗЕРКАЛ

Эталон Фабри-Перо с фотоэлектрическим методом регистрации интерференционной картины является одним из наиболее применяемых спектральных аппаратов высокой разрешающей силы в наши дни.

Один способ осуществления сканирования интерференционной картины использует изменение показателя преломления среды между зеркалами с помощью газов. Для этого интерферометр Фабри-Перо помещается в герметически закрытой камере, а запускаемый в нее газ под разным давлением изменяет оптическую толщину эталона Фабри-Перо.

Обычно в экспериментальных установках используются герметизированные камеры, которые необходимо открывать при юстировке зеркал интерферометра Фабри-Перо. Это создает дополнительные неудобства при работе.

Нами предлагается техническое решение барокамеры с интерферометром Фабри-Перо ИТ-28-30, которое позволяет произвести юстировку зеркал, не открывая ее. Чертеж камеры в двух проекциях показан на рис. 1. Зеркала помещены внутри корпуса интерферометра (1). Заводское опорное кольцо заменено специально изготовленным кольцом (2), посредством которого деталь жестко связывается с крышкой (3) барокамеры (4). Для прохождения света в крышке и в корпусе с противоположных сторон камеры вклеены эпоксидной смолой кварцевые окна (5). Юстировка зеркал эталона производится тремя юстировочными винтами (6), которые выведены наружу камеры через фторопластовые уплотнители (7).

Между крышкой и корпусом камеры для уплотнения вставляется резиновая прокладка. К корпусу крышка крепится бол-

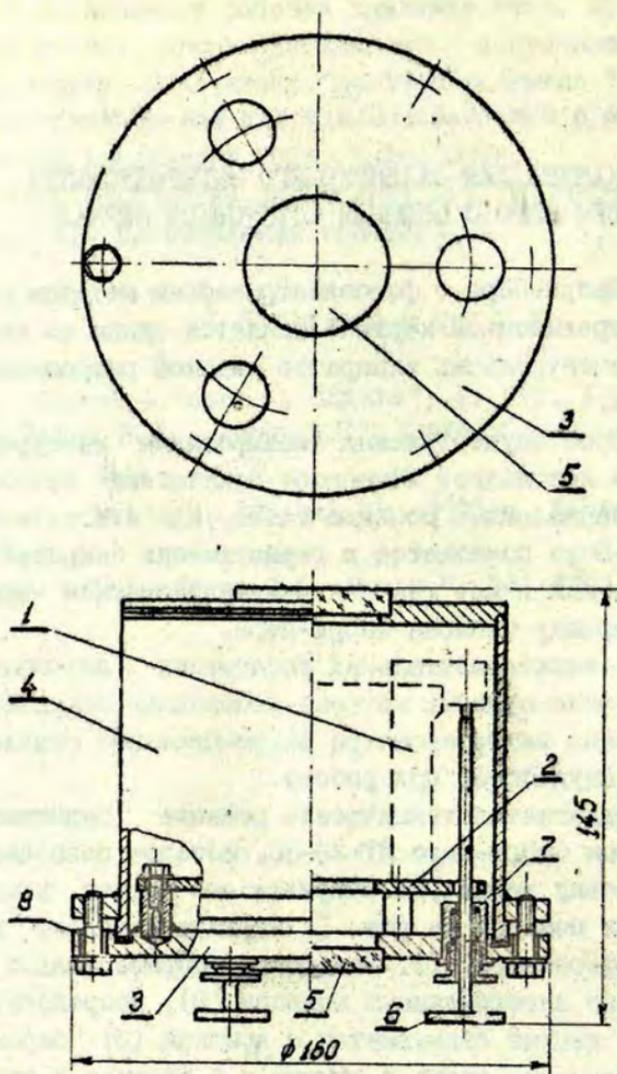


Рис. 1. Конструкция барокамеры с интерферометром
Фабри-Перо.

1 - корпус интерферометра, 2 - опорное кольцо,
3 - крышка барокамеры, 4 - корпус барокамеры,
5 - кварцевое окно, 6 - регулировочный винт,
7 - уплотнение регулировочного винта, 8 - болт
крепления крышки к барокамере.

тами (8). Подобно укреплению корпуса интерферометра в заводском варианте, герметизированная камера укреплена на подставке с помощью карданного кольца (на рис. не представлено). На рисунке также не показан вывод для присоединения камеры к насосу.

Орлов Р.В., Янсон У.В.,
Вейнард Я.Т.

ИЗМЕРИТЕЛЬ СЛАБЫХ СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ

Метод счета квантов обеспечивает большую чувствительность по сравнению с другими методами, поэтому счет квантов стоит в основе описываемого измерителя.

Измеритель слабых световых потоков отличается от ранее разработанного счетчика квантов на полупроводниках /1/ использованием интегральных схем, чем обеспечивает малые габариты и вес прибора, а также высокую надежность при эксплуатации. Значительно улучшена логическая схема, позволяющая подключить внешнюю приставку для автоматического измерения зависимостей светового потока от таких параметров, как длины световой волны, температуры, напряжения питания фотоэлектронного умножителя и т.д.

Работа измерителя может быть уяснена из функциональной схемы, показанной на рис. 1.

Прибор подготавливается к работе сбрасыванием схемы управления (СУ) и реверсного счетчика (РС) ключом К 1.

Световому потоку открыт путь через электромеханический прерыватель (ЭП) на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). На выходе ФЭУ появляются "световые" токовые импульсы как следствие выхода фотоэлектронов из фотокатода под воздействием света, и шумовые, которые образуются независимо от освещенности фотокатода. Импульсы подаются на предварительный усилитель (ПУ) и на усилитель (У). Коэффициент усиления выбирается таким, чтобы соответствующая амплитуда одноэлектронного пика превышала уровень дискриминации. Отбор усиленных импульсов по амплитуде производится дискриминатором (Д). Для компенсации разброса коэф-

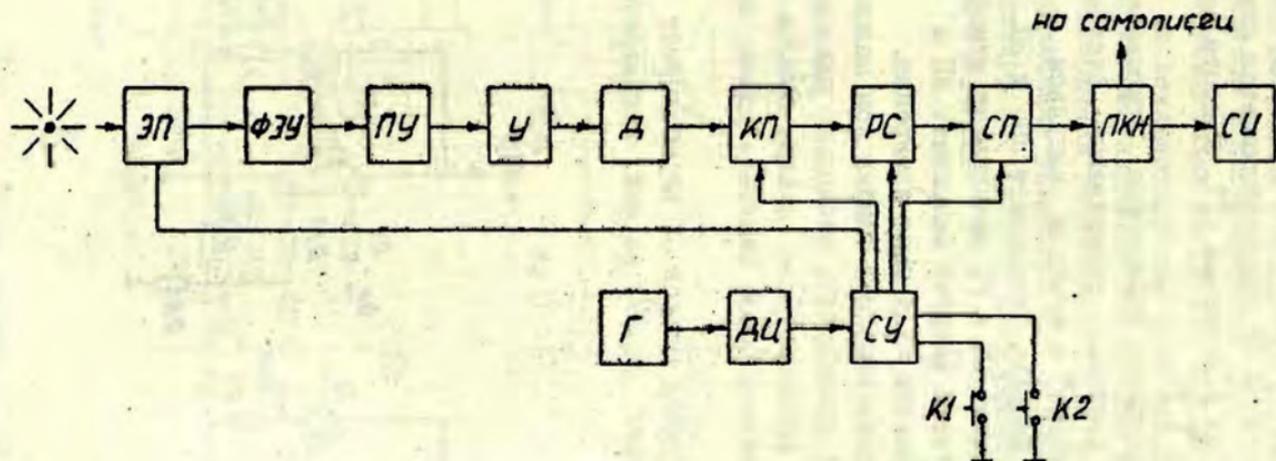


Рис. 1. Функциональная схема измерителя слабых световых потоков.

коэффициентов усиления разных ФЭУ в дискриминаторе предусмотрена возможность выбора 25 разных уровней дискриминации.

При замыкании ключа К2 СУ подготавливается для приема тактовых импульсов от генератора (Г). Частота следования тактовых импульсов 1 Гц.

Первый импульс тактового генератора открывает ключ подсчитывания (КП), и двоичный реверсивный счетчик (РС) /2/ подсчитывает "световые" и шумовые импульсы.

Второй тактовый импульс закрывает КП и ЭП. Третий тактовый импульс открывает КП и РС вычитывает шумовые импульсы. Четвертый тактовый импульс закрывает КП и открывает ЭП. Этим заканчивается один цикл измерения.

Для уменьшения статистической ошибки при малом потоке света целесообразно производить несколько циклов измерения. Для этой цели предусмотрены декады циклов (дц), которые позволяют увеличить число циклов в одном измерении до 10 или 100.

После заполнения декад циклов СУ вырабатывает 3 импульса смещенных по фазе: первый из них открывает схему

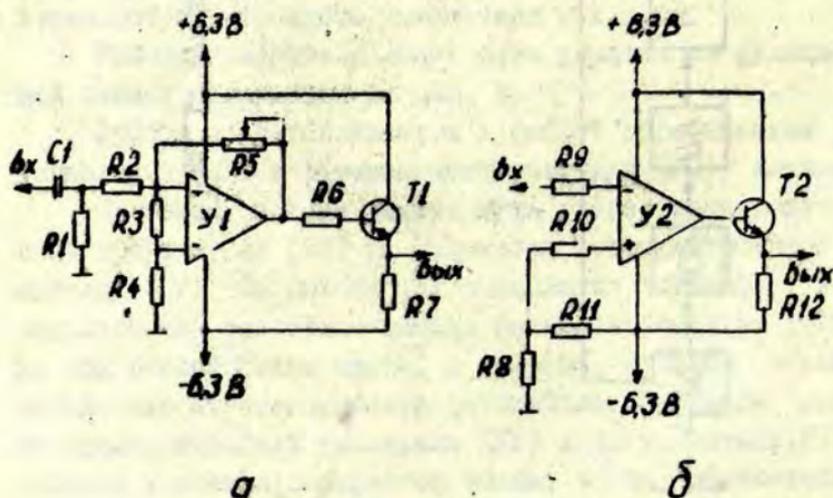


Рис. 2. а) усилитель, б) дискриминатор.

памяти (СП), в которой записывается состояние РС; второй обрасывает показание РС; третий начинает новое измерение.

Усилитель и дискриминатор (рис. 2) выполнены на операционных усилителях К1УТ401А. Положительный сигнал от ЦУ подается на неинвертирующий вход операционного усилителя У1. Усиление регулируется переменным резистором R 5. Эмиттерный повторитель Т1 необходим для согласования выходного сопротивления усилителя У1 с входным сопротивлением дискриминатора У2. Уровень дискриминации устанавливается делителем R 8, R 11.

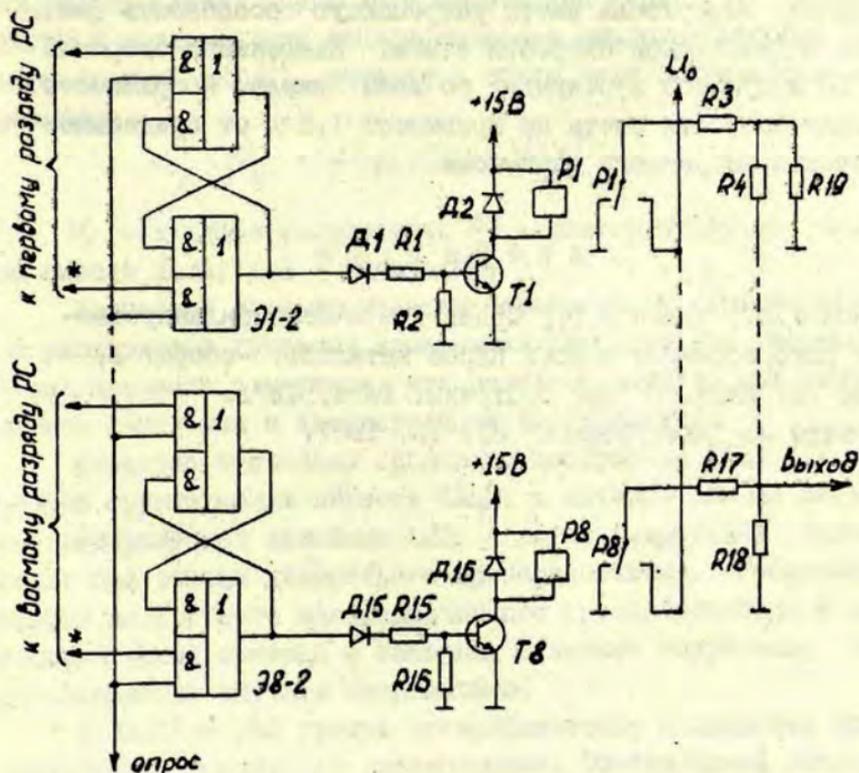


Рис. 3. Схема памяти и преобразователь код-напряжение.

Применение в усилителе и дискриминаторе операционных усилителей обеспечило более высокую стабильность коэффициента усиления и уровня дискриминации по сравнению с транзисторными схемами.

Преобразователь код-напряжение (ПКН) представляет собой 8-разрядный дискретный делитель, построенный по схеме $R - 2R$ (рис. 3). На входы этого делителя через контакты реле подается напряжение U_0 в соответствии с положением $R - S$ триггеров в СП. На выходе ПКН получается постоянное напряжение, которое соответствует в двоичном коде записанному числу импульсов в СП. Выходное напряжение ПКН подается на стрелочный индикатор (СИ) и самописец.

Данный измеритель имеет разрешающую способность 1мкО. Имеются 8 диапазонов скорости счета. Наименьшая скорость счета 10 импульсов в секунду по всей шкале. Погрешность измерения скорости счета не превышает 1,5 % от предельного значения выбранного диапазона.

Л и т е р а т у р а

1. Янсон У.В., Арман И.Г., Орлов Р.В. - Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 3, стр. 72, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1971.
2. Брокато Л. - "Электроника" 21, 15, 1967.

Я н с о н У.В., Э р г л и с А.Э.

ЛОГАРИФИЧЕСКИЙ
АНАЛОГО-ЦИФРОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

В связи с развитием средств обработки информации в настоящее время возникла необходимость в создании простых, дешевых аналого-цифровых преобразователей (АЦП) средней точности. Так как многие процессы в природе (например, абсорбция света) имеют логарифмический характер, особый интерес представляют логарифмические аналого-цифровые преобразователи (ЛАЦП), которые в общем виде описываются выражением

$$N_x = A \operatorname{sign}(U_x) \ln \left(\frac{U_x}{B} \right),$$

где U_x - входное напряжение; N_x - соответствующее число на выходе ЛАЦП; A, B - константы.

Благодаря логарифмической передаточной характеристике расширяется диапазон измеряемых сигналов без переключения пределов измерения, что особенно выгодно при непрерывном измерении и автоматизации эксперимента.

Известно несколько принципов построения ЛАЦП [1]. К первой группе можно отнести ЛАЦП, в которых сигнал вначале преобразуется линейным АЦП, а логарифмирование происходит при помощи дискретного преобразователя. Реализация такого дискретного логарифмического преобразователя в настоящее время связана с большими охемными затратами, что в большинстве случаев неприемлемо.

В ЛАЦП второй группы логарифмическое и цифровое преобразования происходят одновременно. Обычно здесь входной сигнал сравнивается с напряжением экспоненциального заряда или разряда емкости. Динамический диапазон ЛАЦП этой группы практически ограничен тремя декадами, так как тре-

буется компаратор высокой точности, не вносящий ошибки при сравнении напряжений на пологом участке экспоненты.

Введение обратной связи в форме обратного цифро-аналогового преобразователя для уменьшения ошибки ЛАЦП заметно усложняет схему.

Поэтому нами был выбран третий метод создания ЛАЦП, основанный на применении аналогового логарифмического преобразователя с последующим линейным АЦП. Функциональная схема устройства показана на рис. 1.

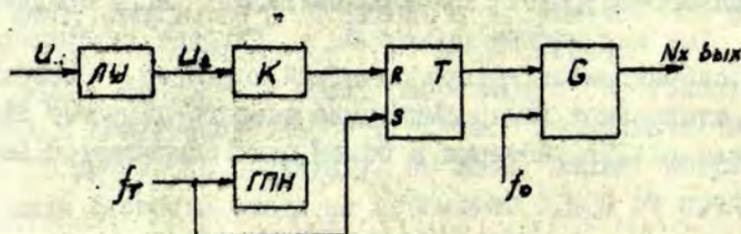


Рис. 1. Функциональная схема логарифмического аналого-цифрового преобразователя.

Входное напряжение U_x подается на логарифмический усилитель ЛУ, напряжение на выходе которого

$$U_2 = K_1 \ln U_x + D$$

где K_1, D - константы. Напряжение U_2 подается на один вход компаратора К. В момент времени t_0 (рис. 2) тактовый импульс частоты f_T , определяющей время измерения, запускает генератор пилообразного напряжения ГПН. Одновременно тактовый импульс по входу S сбрасывает триггер Т в начальное положение. Потенциал с выхода триггера открывает вентиль В, пропускающая через него импульсы высокой частоты f_0 на выход ЛАЦП. Вырабатываемое ГПН пилообразное напряжение $U_n = K_2(t - t_0) + K_3$ подается на второй вход компаратора К.

В момент времени $t = t_1$, когда U_n равно U_2 , компаратор К вырабатывает импульс, который по входу R перебрасывает

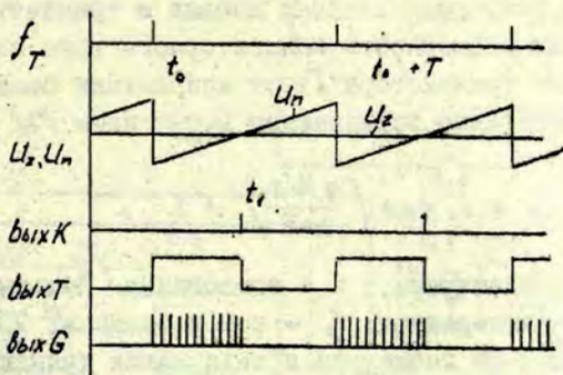


Рис. 2. Временные диаграммы.

вает триггер Т, и вентиль G закрывается. Из равенства U_x и U_n в момент t_i

$$K_1 (\ln U_x + D) = K_2 (t_i - t_0) + K_3$$

Длительность интервала

$$t_i - t_0 = \frac{K_1}{K_2} \ln U_x + \frac{D}{K_2} - \frac{K_3}{K_2}$$

с точностью до постоянной пропорциональна логарифму входного напряжения U_x . Число импульсов, прошедших за это время на выход, равно

$$N_x = f_0 (t_i - t_0) = \frac{f_0 K_1}{K_2} \ln U_x + \frac{D f_0}{K_2} - \frac{K_3 f_0}{K_2}$$

Путем выбора параметров реальной схемы можно свести обе последние составляющие этого выражения к нулю и получить точный ЛАП.

Следующий импульс f_T сбрасывает ГПН, снова запускает его, перебрасывает Т, и цикл измерения начинается снова.

Для реализации подобного принципа работы главным условием является создание ЛУ, работающего в широком диапазоне входного напряжения. Наиболее часто для создания ЛУ

используются экспоненциальные зависимости между токами и напряжениями в полупроводниковых диодах и транзисторах/2/. Экспоненциальная зависимость коллекторного тока плоскостного биполярного транзистора I_K от напряжения база-эмиттер U_{δ_2} приблизительно описывается выражением /3/

$$I_K = I_1 \exp\left(\frac{q U_{\delta_2}}{k T}\right) + I_2, \quad (I)$$

где q - заряд электрона; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; I_2 - ток насыщения; I_1 - константа, зависящая от геометрии и технологии транзистора.

Одна из схем /4/, применяемая в таких ЛУ, показана на рис. 3.

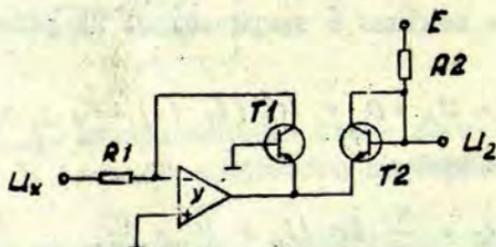


Рис. 3. Логарифмический усилитель.

T_1 включен в цепь отрицательной обратной связи операционного усилителя U , усиливающего коллекторный ток T_1 до уровня, когда он становится равным току, определяемому входным напряжением:

$$I_{K1} = \frac{U_x}{R_1} \quad (2)$$

Так как напряжение на инвертирующем входе U близко к нулю, а напряжение U_{δ_2} равно нулю, для обоих транзисторов членом I_2 в выражении (I) можно пренебречь. Для согласованной пары транзисторов из (I) нетрудно получить,

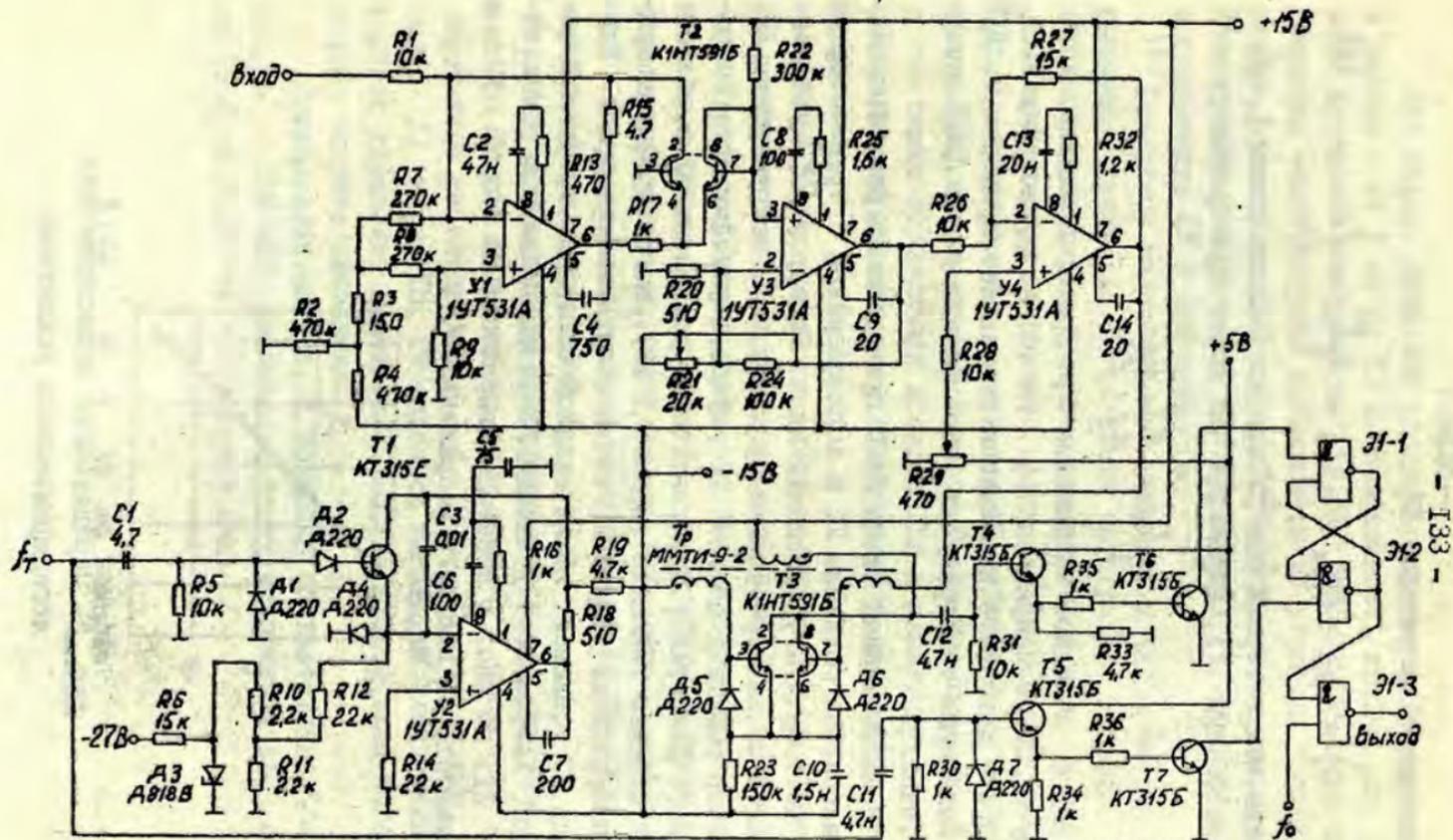


Рис. 4. Принципиальная схема логарифмического аналого-цифрового преобразователя.

что выходное напряжение ЛУ

$$U_2 = U_{\delta 21} - U_{\delta 22} = \Delta U_{\delta 2} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{k1}}{I_{k2}}. \quad (3)$$

Так как коллекторный ток Т2 приблизительно равен $I_{k2} = I_2$ то, используя (2), выражение (3) можно преобразовать в

$$U_2 = \frac{kT}{q} \ln \frac{R2 \cdot U_x}{R1 \cdot E}. \quad (4)$$

Как видно, выходное напряжение U_2 пропорционально логарифму входного напряжения U_x . Из (4) нетрудно убедиться, что дрейф выходного напряжения составляет примерно $0,3\%/^{\circ}\text{C}$ при комнатных температурах, что приемлемо для ЛАЦД средней точности.

Принципиальная схема ЛАЦД приведена на рис. 4. На операционном усилителе У1 и согласованной транзисторной паре Т2 собран ЛУ, описанный ниже. Подбором $R22$ устанавливается точка пересечения нуля выходным напряжением ЛУ. Резистор обратной связи $R15$ улучшает устойчивость операционного усилителя; при увеличении диапазона ЛУ в область малых входных сигналов (меньше 1 мВ), когда требуется большой коэффициент усиления, от него нужно отказаться. Усилитель У3 усиливает малый входной сигнал до требуемой величины. Коэффициент усиления У3 устанавливается резистором $R21$. На рис. 5 показано напряжение на выходе У3 в зависимости от входного напряжения U_x .

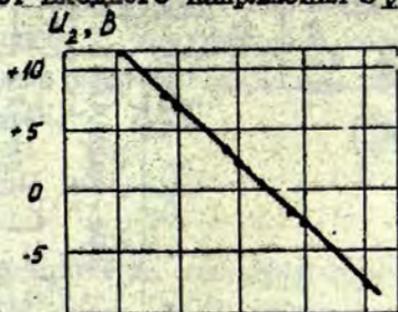


Рис. 5. Передаточная характеристика логарифмического усилителя.

Как видно, диапазон входных напряжений ЛУ составляет 4 декады - от 1 мВ до 10 В. Нелинейность кривой рис. 5 в этом диапазоне не превышает 0,5%. Экспериментально определенная температурная зависимость ЛУ в разных точках диапазона составляет 0,2 - 0,26 %/°С, что удовлетворительно согласуется с выражением (4). Усилитель У4 применен для согласования ЛУ с компаратором.

Генератор пилообразного напряжения построен на операционном усилителе У2 по схеме интегратора Миллера. Размах пилообразного напряжения при заданной опорной частоте f_r определяется постоянной времени $R C_2$, СЗ. В момент прихода импульса f_r транзистор Т1 открывается, осуществляя разряд интегрирующей емкости СЗ за время меньше 1 мкс и тем самым осуществляя возврат ГПН в начальное состояние. Нелинейность прямого хода пилообразного напряжения меньше 0,3%.

Компаратор собран по схеме регенеративного балансного компаратора /5/ на транзисторной паре Т3 и трансформаторе Тр. Когда пилообразное напряжение с выхода У2 превышает напряжение ЛУ с выхода У4, компаратор начинает генерировать с частотой, определяемой постоянной времени $R C_3$, С10. Порог срабатывания компаратора меньше 15 мВ в диапазоне входных напряжений 0 - 10 В.

Импульсом с выхода компаратора через согласующие транзисторы Т4, Т6 подаются на один вход $R-5$ триггера, построенного на элементах Э I-1, Э I-2. Соответственно импульсы f_r через Т5, Т7 подаются на второй вход триггера. Триггер управляет вентилем Э I-3, на второй вход которого подана частота заполнения f_0 .

Приведенные на рис. 4 номиналы соответствуют $f_r = 1,5$ кГц, $f_0 = 150$ кГц. Диапазон входных напряжений ЛАЦП от 1 мВ до 10 В, полярность - положительная.

Л и т е р а т у р а

1. Santarro S., Pallotino G.V. - "IEEE Trans. Instrum. and Meas", 22, 201, 1973.
2. Проектирование и применение операционных усилителей, под ред. Дж.Грема, Дж.Тоби, Л.Хьюльсмана. М., 1974.
3. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. М., 1973.
4. Джиффорд, Маркула - "Электроника", 24, 17, 1967.
5. Царьков В.А., Дмитриев В.И. - Электронная техника в автоматике, вып. 2. М., 1971.

УДК 539.186.196;535.37; 538.614

Некоторые исследования взаимодействий атомов и молекул ртути, Краулиня Э.К., Круглевский В.А., Брэховецкий А.П., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

В статье дан обзор литературы о механизмах образования возбужденной молекулы ртути, переходах $Hg(^1P_1) \rightarrow Hg(^3P_1)$ в смесях ртути с различными атомными и молекулярными партнерами, люминесценции молекул и атомов сенсibilизированных ртутью, переходе энергии возбуждения атомов ртути в колебательную энергию молекул, об оптической ориентации и релаксации ртути. Обзор касается работ 1972-1974 гг.

Табл.-7, иллюстр.-7, библиогр.-47 назв.

УДК 535.338.3

Исследование контура спектральной линии таллия 351,9 нм в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$, Лиена С.Я., Скудра А., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Экспериментально установлено, что контур спектральной линии Tl 351,9 нм в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$ значительно уширен, что связано с процессом заселения уровня Tl $6^2D_{5/2}$ посредством ударов второго рода атомов таллия с оптически возбужденными атомами ртути. Показано, что аппаратный контур интерферометра Фабри-Перо с зеркалами для ультрафиолетовой части спектра можно аппроксимировать Фойгтовским интегралом.

Табл.-1, иллюстр.-1, библиогр.-8 назв.

УДК 539.186.1

О кинетике сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия, Спигулис Я.А., Озолинш Д.А., Янсон М.Л., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Исследована роль долгоживущих ($\tau > 10^{-6}$ с) состояний при возбуждении уровней $Cd\ 5^3P_1$ и $Cd\ 6^3S_1$ в сенсibilизированной флуоресценции смесей $Hg-Cd$ и $Hg-Cd-N_2$. Результаты показывают, что уровень $Cd\ 5^3P_1$ возбуждается в основном ударами второго рода с атомами ртути в состояниях 6^3P_1 и 6^3P_0 , а уровень $Cd\ 6^3S_1$ возбуждается без участия долгоживущих состояний.

Иллюстр.-5, библиогр.-18 назв.

УДК 539.186.1

Влияние азота на сенсibilизированную флуоресценцию смеси паров кадмия и цезия, Карташева Л.И., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, 1975.

Получено изменение относительной интенсивности спектральных линий цезия $n\ 2D_{3/2,5/2}$ и $n\ 2F_{5/2,7/2}$. Сечение тушения $n\ 2D_{3/2,5/2}$ и $n\ 2F_{5/2,7/2}$ уровней цезия азотом порядка 10^{-15} см².

Табл.-1, иллюстр.-2, библиогр.-4 назв.

УДК 533.9

Роль ионизационных процессов в сенсibilизированной флуоресценции паров кадмия и цезия, Лебедев В.П., Краулина Э.К., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

При оптическом возбуждении смеси паров кадмия и цезия кадмиевой безэлектродной лампой получен ток объемной ионизации порядка 10^{-6} А. Высказывается предположение о механизме ионизации цезия в данной смеси.

Иллюстр.-3, библиогр.-8 назв.

УДК 539.196;539.198

Передача энергии при молекулярно-атомных столкновениях в парах натрия и в смеси паров натрия и калия, Клявиньш Я.П., Копейкина Э.К., Папернов С.М., Янсон М.Л., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Определены константы скорости реакций передачи возбуждения от электронно возбужденной молекулы Na_2 ($A^1\Sigma^+$) или Na_2 ($B^1\Pi_u$) к невозбужденным атомам натрия и калия.

Табл.-3, иллюстр.-3, библиогр.-13 назв.

УДК 539.196

Возбуждение резонансных уровней $Rb(5^2P_{3/2,1/2})$ в парах рубидия, Папернов С.М., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Рассмотрены возможные механизмы возбуждения резонансных уровней $Rb(5^2P_{3/2})$ и $Rb(5^2P_{1/2})$ в парах рубидия при возбуждении спектральной линией 488.0 нм Ar^+ лазера.

Иллюстр.-3, библиогр.-7 назв.

УДК 539.196.2

Передача возбуждения при столкновении молекулы $K_2(B^1\Pi_u)$ с атомом калия, Грушевский В.Б., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция

смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Методом статистической теории реакций рассчитано эффективное сечение передачи возбуждения при столкновении молекулы $K_2(B^1\Pi_u)$ с атомом калия в основном состоянии. Полученная величина эффективного сечения находится в удовлетворительном согласии с результатами эксперимента.

Иллюстр.-2, библиогр.-7 назв.

УДК 539.196;539.198

Передача возбуждения при соударении резонансно-возбужденной молекулы с атомом, Копейкина Э.К., Смирнов Б.М., Янсон М.Л., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Методом диполь-дипольного приближения рассчитывается эффективное сечение передачи энергии возбужденной молекулы нормальному атому в предположении квазирезонансного механизма передачи. Расчет сравнивается с экспериментальными результатами.

Табл.-1, иллюстр.-1, библиогр.-7 назв.

УДК 539.186

Матричные элементы электронного гамильтониана двухатомной молекулы при средних межатомных расстояниях, Круглевский В.А., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Даны выражения матричных элементов кулоновского и дисперсионного взаимодействия, а также матрицы перекрытия для расчета электронных термов двухатомных молекул при средних меядерных расстояниях.

Библиогр.-7 назв.

УДК 541.14

Установка импульсной спектроскопии для исследования фотолиза молекул, Силиньш Ю.А., Убелис А.П., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

В работе дана методика исследования фотодиссоциации паров селена и теллура методом импульсной спектроскопии и сравнение метода с методом абсорбционной кинетики. Дано описание экспериментальной установки.

Иллюстр.-3, библиогр.-4 назв.

УДК 621.522;533.5

Стекланный насос для циркуляции газа, Убелис А.П., Силиньш Ю.А., Клявиньш Я.П., Ериньш Я.В., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Предлагается конструкция цельностеклянного циркуляционного насоса для очистки газов или получения чистых веществ в вакууме.

Иллюстр.-2, библиогр.-4 назв.

УДК 535.411

Барокамера для сканирующего интерферометра Фабри-Перо с внешней юстировкой зеркал, Лиела С.Я., Страуме Ю.М., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

В статье предлагается техническое решение барокамеры с интерферометром Фабри-Перо ИТ-28-30, которая позволяет произвести юстировку зеркал, не открывая ее. Юстировка про-

исходитя тремя встировочными винтами, которые выведены наружу камеры через тефлоновые уплотнители.

Иллюстр.-1.

УДК 621.374

Измеритель слабых световых потоков, Орлов Р.В., Янсон У.В., Вейналд Я.Т., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Описан измеритель слабых световых потоков, построенный на основе счетчика квантов. Разрешающая способность 1 мкс. Погрешность измерения скорости счета не превышает 1,5 %.

В измерителе применены операционный усилитель К1УТ401А и логические интегральные схемы серии 194 и 155. Для вывода информации в аналоговой форме имеется цифро-аналоговый преобразователь.

Иллюстр.-3, библиогр.-10 назв.

УДК 621.374

Логарифмический аналого-цифровой преобразователь, Янсон У.В., Эрглис А.Э., 5 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П.Стучки, Рига, 1975.

Описан логарифмический аналого-цифровой преобразователь, построенный на основе аналогового логарифмического преобразователя с последующим линейным аналого-цифровым преобразователем. Диапазон входных напряжений от 1 мВ до 10 В. Прибор построен на интегральных схемах.

Иллюстр.-5, библиогр.-5 назв.

С о д е р ж а н и е

| | |
|---|----|
| 1. Краулия Э.К., Круглевский В.А., Брюховецкий А.П., Некоторые исследования взаимодействий атомов и молекул ртути | 3 |
| 2. Лиепа С.Я., Скудра А.Я., Исследование контура спектральной линии таллия 351,9 нм в сенсibilизированной флуоресценции | 29 |
| 3. Спигулис Я.А., Озолинъш Д.А., Янсон М.Л., О кинетике сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия | 35 |
| 4. Карташева Л.И., Влияние азота на сенсibilизированную флуоресценцию смеси паров кадмия и цезия | 46 |
| 5. Лебедев В.П., Краулия Э.К., Роль ионизационных процессов в сенсibilизированной флуоресценции паров кадмия и цезия | 51 |
| 6. Клявинъш Я.П., Копейкина Э.К., Папернов С.Н., Янсон М.Л., Передача энергии при молекулярно-атомных столкновениях в парах натрия и смеси паров натрия и калия | 57 |
| 7. Папернов С.Н., Клявинъш Я.П., Янсон М.Л., Возбуждение резонансных уровней $Rb(5^2P_{3/2,1/2})$ в парах рубидия | 71 |
| 8. Грушевский В.Б., Передача возбуждения при столкновении молекулы $N_2(B^1\Pi_u)$ с атомом калия ... | 77 |
| 9. Копейкина Э.К., Смирнов Б.М., Янсон М.Л., Передача возбуждения при соударении резонансно-возбужденной молекулы с атомом | 95 |

10. К р у г л е в с к и й В.А., Матричные элементы электронного гамильтониана двухатомной молекулы при средних межатомных расстояниях 105
11. С и л и н ь ш Ю.А., У б е л и с А.П., Установка импульсной спектроскопии для исследования фотолиза молекул 111
12. У б е л и с А.П., С и л и н ь ш Ю.А., К л я в и н ь ш Я.П., Е р и н ь ш Я.В., Стекланный насос для циркуляции газа 117
13. Л и е п а С.Я., С т р а у м е Ю.М., Барокамера для сканирующего интерферометра Фабри-Перо с внешней юстировкой зеркал 121
14. О р л о в Р.В., Я н с о н У.В., В е й н а л д Н.Т., Измеритель слабых световых потоков 124
15. Я н с о н У.В., Э р г л и с А.Э., Логарифмический аналого-цифровой преобразователь 129

Ученые записки, том 232

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

Выпуск 5

Редактор Э.Андерсон
Технический редактор М.Лиешкаула
Корректор М.Барите

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Подписано к печати 27.05.1975 ЯТ 06195 Зак. № 741.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л. 9,5. Уч.-и.л. 6,8
Тираж 500 экз. Цена 68 к.

Отпечатано на ротапринте, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

33502

LU bibliotēka



200024691

PI-75

232

Цена 68 к.

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучки), 1976, т.232, I-144