


2 СБОРНИК



ЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

СМЕСЕЙ
ПАРОВ
МЕТАЛЛОВ

РИГА 1969

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ П. СТУЧКИ.

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

2

СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ

(Учебное пособие для студентов)



Р И Г А 1969



Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, 2 сборн., ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

В первом сборнике статей "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", изданном в 1968 году включены статьи об экспериментальных исследованиях, выполненных в Проблемной лаборатории спектроскопии ЛГУ им. П. Стучки в 1967 и 1968 годах.

Во втором сборнике даны в основном обзорные статьи по экспериментальным исследованиям сенсибилизированной флуоресценции смесей паров металлов. Рассмотрены вопросы, связанные с передачей энергии возбуждения при атомных столкновениях: эффективность передачи возбуждения, её зависимость от разностей энергии возбужденных уровней и добавочных газов, взаимное превращение кинетической и потенциальной энергии, правила отбора, кинетика и поляризация. Рассмотрены некоторые методы вычисления сил осцилляторов и даны таблицы их численных значений для атома индия.

Сборник предназначен для студентов и аспирантов по специальности оптики и спектроскопии, физики плазмы, квантовой электроники, а также для научных работников этих специальностей.

Табл. -27, иллюстр. -27, библиогр. -266 назв.

Статьи сборника закончены и поданы в научную часть ЛГУ им. П. Стучки в марте 1969 года.



Э.К.Краулия.

СЕЧЕНИЯ ПЕРЕДАЧИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ.

Если десять лет тому назад почти не было экспериментальных данных об абсолютных значениях эффективных сечений возбуждения атомов при атомно-атомных столкновениях, то сейчас в литературе имеется немалый материал о переносе энергии возбуждения между соударяющимися атомами.

В настоящем обзоре рассмотрим те случаи, когда передача энергии возбуждения происходит при столкновениях двух атомов, один из которых находится в возбужденном состоянии, а другой в основном состоянии. Значит, в настоящем обзоре не будем касаться работ, рассматривающих возбуждения атомов при столкновении двух невозбужденных атомов. При этом все результаты о столкновениях с обменом возбуждения получены при тепловых энергиях атомов. Кроме того, исключены химические реакции между партнерами столкновений.

Все экспериментальные работы по столкновениям между возбужденными и невозбужденными атомами можно разделить на две части:

1) Передача энергии возбуждения между компонентами той-же структуры атомов а) при столкновениях одинаковых атомов и б) при столкновениях неодинаковых атомов,

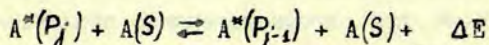
2) передача энергии возбуждения между разными электронными состояниями атомов при столкновениях неодинаковых атомов.

Передачу энергии возбуждения в чистых газах не будем рассматривать.

Сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов
I группы

Столкновения между одинаковыми атомами.

Больше всего экспериментальных работ по изучению передачи энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов проведено под руководством Л. Краузе в Канаде. В этих работах обсуждаются переходы процесса



т.е. $S - P$ переходы без изменения мультиплетности, ΔE обозначает разность энергии между обоими компонентами тонкой структуры 2P уровня. Авторы называют ΔE дефектом энергии. Знак (*) обозначает возбужденные атомы и этого обозначения возбужденных атомов будем придерживаться и дальше.

Рассмотрим передачу энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры резонансных уровней $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ в щелочных атомах. Обзор этих исследований Л. Краузе дал в работе /1/. Во всех этих экспериментах пары щелочных металлов облучались одним компонентом резонансного дублета, а в излучении исследовался второй компонент того же самого дублета.

Так как почти во всех этих работах давление паров металла было столь низкое, что диффузия не имела места, то

процесс соударения авторы изображали уравнениями равновесия

$$dN_1/dt = -(1/\tau_1) N_1 - Z_{12} N_1 + Z_{21} N_2 + S_1 = 0$$

$$dN_2/dt = -(1/\tau_2) N_2 - Z_{21} N_2 + Z_{12} N_1 = 0$$

в которые включены процесс абсорбции возбуждающего света, спонтанное излучение и процессы столкновения. N_1 - число атомов в единице объема на уровень 1. Уровнем 1 авторы обозначают тот уровень, на котором атом переведен при облучении его одним из компонентов резонансной линии. N_2 - число атомов в единице объема на уровне 2. Уровнем 2 считают тот компонент тонкой структуры атомов, на который атом переведен с уровня 1 в результате столкновений атомов. S_1 - число атомов в единице объема, которое в единице времени при облучении светом переходит с основного уровня на уровень 1. τ_1, τ_2 - среднее время жизни на уровнях 1 и 2. Z_{12}, Z_{21} - число соударений с последующими переходами с уровня 1 на уровень 2 и обратные переходы.

Число соударений Z_{12}, Z_{21} определяется по отношениям

$$Z_{12} = \frac{1}{\tau_1} \frac{1 + \eta_{12}}{(1/\tau_{21}) - \eta_{12}},$$

$$Z_{21} = \frac{1}{\tau_2} \frac{1 + \eta_{21}}{(1/\tau_{12}) - \eta_{21}}$$

где η_{12} и η_{21} - экспериментально измеренные отношения интенсивностей резонансного дублета флуоресценции:

$$\eta_{12} = J_1/J_2, \quad \eta_{21} = J_2/J_1.$$

Получается

$$\eta_{21} = \frac{J_2}{J_1} = \frac{hc/\tau_2 \lambda_2}{hc/\tau_1 \lambda_1} \frac{\tau_1 Z_{12}}{1 + \tau_2 Z_{21}} \approx \frac{\tau_1 Z_{12}}{1 + \tau_2 Z_{21}}$$

если λ_1 является длиной волны того компонента резонансного дублета, который возбуждает атом, а λ_2 - длина волны второго компонента резонансного дублета. Соответствующим образом обозначены интенсивности J_1 и J_2 . Если η_{12} и η_{21} очень малы, то $Z_{12} = \eta_{21}/\tau_1$ и $Z_{21} = \eta_{12}/\tau_2$.

В экспериментах авторы возбуждали пары щелочных металлов то одним компонентом дублета, то другим и определяли оба числа столкновений при переходах между резонансными уровнями.

Среднее время жизни резонансных уровней щелочных металлов можно считать одинаковыми ($\tau_1 = \tau_2 = \tau$), если нет диффузия излучения. Если имеет место диффузия резонансного излучения, то необходимо внести поправки на τ_1 и τ_2 , как это сделано в работах Зейверта /2, 3/.

Эффективные сечения Q_{12} и Q_{21} определены из экспериментально определенного числа соударений Z_{12} или Z_{21} аналогично газ-кинетическому сечению по уравнению

$$Q_{12, 21} = Z_{12, 21} / N \bar{v}$$

N - является числом невозбужденных атомов в единице объема и эквивалентен плотности паров, \bar{v} - средняя относительная скорость соударяющихся атомов.

По принципу детального равновесия должно быть

$$Q_{12} / Q_{21} = g_2 / g_1 \exp \{ \Delta E / kT \} .$$

где T - температура в $^{\circ}K$ в сосуде соударений, а $g_2 = 4$ и $g_1 = 2$ - статистические веса уровней ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$.

В результате измерений получены эффективные сечения для передачи возбуждения между уровнями ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ при столкновениях тождественных щелочных атомов. Абсолютные значения их даны в табл. I.

Результат работы Чапмена, Краузе и Брокмана /8/ из-за рассеянного света, столкновений возбужденных атомов калия со стенкой является неправильным и исключается из рассмотрения.

Как видно из табл. I эксперименты немецких физиков Зейверта, Хофмана и Бунке проведены при более высоких давлениях (температурах) паров щелочных металлов, когда имеет место диффузия излучения, и поэтому авторы в своих работах внесли поправки на неё по методу Холштейна /13/. Тамгарай так же работал при высоких температурах. Он внес поправки на диффузию излучения по методу Милна /14/. Канадские физики

Таблица I.

Партнеры столкн.	$\Delta E,$ эВ	$\Delta E,$ см ⁻¹	$\tau_{OK},$	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10^{-16} см ²	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см ²	Авторы	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}) / Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	
							эксп.	расчет
Na-Na	0,002	17	560	170	110	Зейверт /3/		
			405-435	532 \pm 53	283 \pm 28	Питре, Краузе /4/		
			—	—	50 (теор)	Овчинни- кова /5/		
K-K	0,007	58	330	330	165	Тангарай /6/	2,0	1,70
			473-513	120	60	Хофман, Зейверт /7/	2,0	
				6,6.10 ⁴	6,6.10 ⁴	Чашен, Краузе, Брокман /8/	1,0	1,60

Т а б л и ц а I.
(продолжение)

Партнеры столкн.	$\Delta E,$ эВ	$\Delta E,$ см ⁻¹	T, °K	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10 ⁻¹⁶ см ²	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10 ⁻¹⁶ см ²	Авторы	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}) / Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	
							экспер.	расчет
Rb-Rb	0,030	238	330-365	370 [±] 37	250 [±] 75	Чашмен, Краузе, /9/	1,48 [±] 0,595	1,60
			543	74	46	Тангарай /6/		
			360	53 [±] 6	68 [±] 9	Раз, Краузе /10/	0,78 [±] 0,06	0,77
			380	60 [±] 8	72 [±] 11	Раз, Краузе /10/	0,83 [±] 0,12	0,814
			390	72 [±] 3	74 [±] 26	Раз, Краузе /10/	0,97 [±] 0,33	0,830
Cs-Cs	0,070	554	453-493	6 [±] 2	13 [±] 4	Бунке, Зей- верт /11/	0,46	0,38 (473°K)
			350	6,4 [±] 0,6	31 [±] 3	Чайковски, Краузе	0,20	0,21 (350°K)

18

считают, что они работали при столь низких давлениях паров металлов, когда роль диффузии ничтожна и никаких поправок в вычисления эффективных сечений не внесли. Однако Зейверт в обзорной статье /15/ считает, что в измерениях Краузе с сотрудниками не исключены ошибки, которые могли бы дать значительные неточности (например, реабсорбция резонансного излучения в случае рубидия, неправильное определение плотности атомов по температуре в случае натрия, рассеянный свет).

Раз и Краузе /10/ считали случайным то, что достаточно хорошо совпадали их результаты с результатами Тангарая при столкновениях атомов $Rb - Rb$, но когда результаты с атомами $K-K$ также показали весьма хорошее совпадение, то Чапман и Краузе /9/ допустили, что теория Милна дает поправки на диффузии излучения лучшие, чем это казалось раньше.

Раз и Краузе исследовали столкновения атомов $Rb - Rb$ при разных температурах трубки флуоресценции и нашли, что величина η_{11} и η_{21} изменяется, наоборот, с повышением температуры. Авторы считают, что причиной изменения η не является плотность паров, а оно может быть связано с выделением газов из стенок трубки при высоких температурах и с тем, что щелочные металлы могут поглощать газы при уменьшении температур.

Дефект энергии ΔE между уровнями ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ от дан кинетической энергии относительного движения атомов или взят от неё. В случае натрия и калия величина ΔE гораздо меньше кТ, в случае рубидия почти одинаково, а в случае цезия ΔE больше кТ, например, при $360^\circ K$ ΔE равно 2,3 кТ.

Если $\Delta E \ll$ кТ, то статистические веса g уровней 2P играют главную роль и $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}) > Q({}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$. Если $\Delta E \approx$ кТ, то при низких температурах $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}) < Q({}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$, а при высоких температурах опять $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}) > Q({}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$. При $\Delta E >$ кТ $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}) < Q({}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$. $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$ не зависит заметно от относительной скорости сталкивающихся атомов при изменении температуры сосуда в пределах $30^\circ K$.

На рис. 1 изображена логарифмическая зависимость $Q({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2})$

от $(\Delta E)^{-1}$. Эта кривая выражает закон Франка /16/, который предсказал, что эффективные сечения ударов второго рода обратно пропорциональны дефекту энергии ΔE . Из рис. I видно, что эффективные сечения для столкновений K-K, Rb-Rb и Cs-Cs

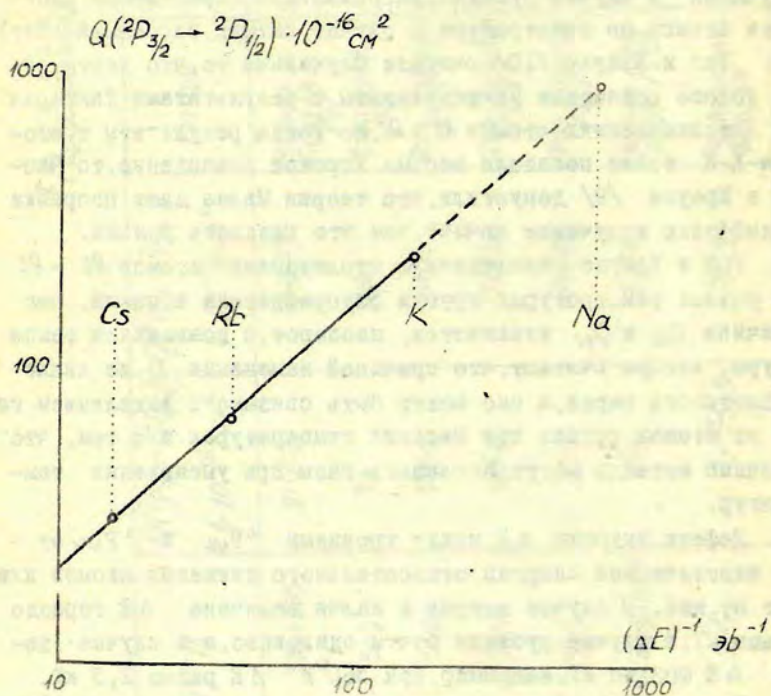


Рис. I.

лежат на прямой линии под наклоном $0,9 \pm 0,2 / 1,9/$ и находятся в весьма хорошем согласии с гипотезой Франка. Однако экстраполяция для столкновений атомов Na-Na дала эффективное сечение величиной $800 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, а экспериментально Питре и Краузе /4/ получили только $283 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Это значит,

что значение эффективного сечения для натрия зависит не только от ΔE . В атомах натрия ΔE является столь малым, что соударение бывает неадиабатическое и не подходит к случаям K , Rb и Cs , где процесс является адиабатическим.

Ранние теории по сенсibilизированной флуоресценции Калмана и Лондона /17/ и Штукемберга /19/ предполагают, что эффективные сечения зависят от $(\Delta E)^{-4/3}$. Кроме того, эти теории предвидят эффективные сечения, которые значительно меньше экспериментальных значений.

Теоретически эффективное сечение для переходов между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов вычислено только в одном случае. В работе Овчинниковой /5/ определено эффективное сечение перехода ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ при столкновении атомов натрия. Оно совпадало по порядку величины с экспериментальным. Для объяснения наблюдаемого сечения при столкновениях тождественных атомов щелочных металлов использовалось представление о том, что переход вызывается не только дипольным взаимодействием, а необходимо учитывать также обменные силы. Расчёт сечения с другим дипольным взаимодействием даёт сечение на три порядка меньше экспериментального.

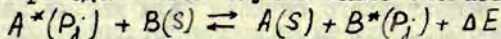
Теоретические и экспериментальные значения Q_{12}/Q_{21} совпадают удовлетворительно.

Сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов I группы.

Столкновения неодинаковых атомов щелочных металлов.

В двух случаях определены эффективные сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры 2P уровня при столкновении различных атомов щелочных металлов.

Процесс перехода в этом случае можно схематически написать



где $j = 1/2$ или $3/2$. ΔE является дефектом энергии уровней, между которыми происходит переход. Эксперименты и расчеты проведены при исследовании столкновений одинаковых щелочных атомов аналогично исследованиям столкновений одинаковых щелочных атомов. Только комбинаций переходов при неодинаковых атомах получается больше. Величины абсолютных эффективных сечений даны в табл.2.

Результат Тангарая нет смысла сравнивать с результатами Чайковского и Краузе потому, что Тангарай дает полное эффективное сечение для перехода $K4^2P \rightarrow R65^2P$ и, кроме того, этот результат получен при больших давлениях паров, когда сильны секундарные процессы.

Если сравнивать результаты в табл.1 и 2, то видно, что значения эффективных сечений передачи возбуждения между компонентами 2P уровней при столкновении неодинаковых щелочных атомов (табл.2) значительно меньше, чем Q при столкновении одинаковых щелочных атомов (табл.1). Это авторы объясняют различными силами взаимодействия: в случае одинаковых атомов главную роль играют обменные силы, которые действуют пропорционально межатомному расстоянию r^{-3} ; при столкновении различных атомов определяющими силами являются силы Ван-дер-Ваальса с потенциалом взаимодействия пропорционально r^{-6} .

Дефект энергии ΔE для $K-R6$ и $R6-Cs$ больше кТ. Хрисинин, Чайковский и Краузе построили графики логарифмической зависимости Q от ΔE и получили подобные прямые, как на рис.1, т.е. $Q = k(\Delta E)^\alpha$, где k - коэффициент пропорциональности. Только в случае одинаковых щелочных атомов (рис.1) $\alpha = 0,9 \pm 0,2$, а при $K-R6$ $\alpha = 3,0 \pm 0,4$ и соответственно для $R6-Cs$ $\alpha = 2,1 \pm 0,1$. Это будто бы указывает на более сложную природу резонансных кривых от ΔE .

Эффективное сечение $(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ для перехода $R6 \ 5^2P_{1/2} \rightarrow Cs \ 6^2P_{1/2}$ не получено экспериментально потому, что

Таблица 2.

Партнеры столкн.	Переход	ΔE , эВ	ΔE , см	ρ в 10^{-16} см^2	Авторы
K → Rb	$K4^2P_{3/2} \rightarrow Rb5^2P_{3/2}$	+0,02	+168*)	40 ± 8	Хрисишин, Краузе /19/
K → Rb	$K4^2P_{1/2} \rightarrow Rb5^2P_{1/2}$	+0,027	+225	27 ± 7	- " -
K → Rb	$K4^2P_{3/2} \rightarrow Rb5^2P_{1/2}$	+0,05	+409	$2,7 \pm 0,6$	- " -
K → Rb	$K4^2P_{1/2} \rightarrow Rb5^2P_{3/2}$	+0,056	+466	$1,9 \pm 0,6$	- " -
K → Rb	$K4^2P \rightarrow Rb5^2P$			3,2	Тангарай /6/
Rb → Cs	$Rb5^2P_{1/2} \rightarrow Cs6^2P_{1/2}$	+0,1	+847	$1,5 \pm 0,4$	Чайковски, Макгилис, Краузе /20/
Rb → Cs	$Rb5^2P_{3/2} \rightarrow Cs6^2P_{3/2}$	+0,13	+1084	$0,9 \pm 0,2$	- " -
Rb → Cs	$Rb5^2P_{3/2} \rightarrow Cs6^2P_{1/2}$	+0,17	+1401	$0,5 \pm 0,1$	- " -
Rb - Cs	$Rb5^2P_{1/2} \rightarrow Cs6^2P_{3/2}$	+0,20	+1638	$0,3 \pm 0,1$	- " -

) Знак (+) обозначает, что уровень атома В лежит ниже возбужденного уровня атома А.

Таблица 3.

Партнеры столкн.	$Q(K4^2P_{1/2} \rightarrow K4^2P_{3/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(K4^2P_{3/2} \rightarrow K4^2P_{1/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы	$Q(K4^2P_{3/2} \rightarrow K4^2P_{1/2}) / Q(K4^2P_{1/2} \rightarrow K4^2P_{3/2})$	
				эксп., имент	вычисл.
K-RB	260 ± 65	175 ± 50	Хрисиян, Краузе /21/	$1,5 \pm 0,2$	1,60
K-K /табл. I/	370 ± 37	250 ± 75	Чашмен, Краузе /9/	$1,48 \pm 0,59$	1,60
K-Az /табл. 4/	$36,7 \pm 1,4$	$22,4 \pm 1,6$	Чашмен, Краузе /9/	$1,64 \pm 0,18$	1,60

этому мешал побочный свет, а определено путем экстраполяции из выше упомянутой кривой.

Обратный процесс при смесях атомов $K-Rb$ и $Rb-Cs$ ($Rb \rightarrow K$ и $Cs \rightarrow Rb$) не изучен из-за слабой интенсивности излучения.

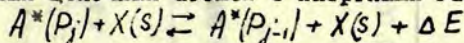
В смеси $K-Rb$ при соударениях возбужденных атомов калия с невозбужденными атомами рубидия исследовано также перемешивание между компонентами тонкой структуры 4^2P уровня калия. Оно оказывается по величине иным, чем в случае $K-K$ /табл. I/ или в случае с K -инертными газами /табл. 4/. Результат дан в табл. 3.

Хрисишин и Краузе делают из табл. 3 вывод, что в случае $K-Rb$ в передаче возбуждения между компонентами тонкой структуры 4^2P уровня калия определяющее взаимодействие может быть диполь-диполем, а не обменными силами Ван-дер-Ваальса.

Сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов I группы.

Столкновения между атомами щелочных металлов и инертных газов.

Ряд работ проведен по исследованию столкновений возбужденных щелочных атомов с инертными газами, т.е. по реакции



где $X(S)$ - атомы инертных газов. ΔE обозначает разность энергии между уровнями, между которыми происходит передача энергии. В результате этих столкновений опять происходит переход между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов. Экспериментальная техника и расчеты подобны тем, которые были в предыдущих исследованиях. Эффективные сечения $Q_{12,21} = \bar{\sigma}_{12,21} / N_u \bar{v}$, где N_u - плотность атомов инертного газа, \bar{v} - средняя относительная скорость соударяющихся атомов и $\bar{\sigma}_{12,21}$ - чис -

Таблица 4.

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^2 *)	ΔE , эВ	ΔE , см	Т, °К	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10^{-16} см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см^2	Авторы	$\frac{Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})}{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}$	
								ЭКСП.	ВЫ- ИСЛ.
					—	35, $2 \pm 8,4$ (теор.)	Джодан /23, 22/		
				397	86,0	44,8	Питре, Краузе /24/		
				450	44 (теор)	22 (теор)	Калла- вей, Бауэр /25/		
					3,1 (теор)	—	Моско- вич, Торсон /26/		

*) Значения поляризуемости взяты из работы /34/

Таблица 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-14} см^3	ΔE , эВ	ΔE , см	Т ОК	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	Авторы	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$	
					$\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$		ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
Na-Ne	0,4	0,002	17	400	—	36, $I \pm 2,5$	Джодан, Франкен /22/	1,91	1,88
					—	46, $0^{\pm} \text{II}, \alpha$ (теор)	Джодан /23, 22/		
				397	67,0	35,4	Питре, Краузе /24/		
					64 (теор)	—	Моско- вич, Торсон /26/		
Na-Ar	1,6	0,002	17	443	100	60	Лохте- Холтгре- вен/27/м)		
				450	$132^{\pm} 26$	$66^{\pm} 12$	Зейверт /15/		

***) Значения Q получены в работе /3/ при использовании данных Лохте и Холтгревена.



Т а б л и ц а 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	ΔE , эВ	ΔE , эВ	Т ок	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см^2	Авторы	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$	
								$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
Na - Ar				400	—	$64,6^{+5,2}$	Джодан, Франкен /22/	1,97	1,88
					—	$69,9^{+16,8}$	Джодан /23,22/		
				397	109,9	55,9	Питре, Краузе /24/		
				450	45-120 (теор)	—	НИКИТИН /28/		
				450	132 (теор)	66	Калла- вай, Бауэр /25/		
					175 ($v_2 = 0,8 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$)		Хансон /30/		
					150 ($v_2 = 1,65 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$)	—	- " -		
	120 ($v_2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$)	—	- " -						

Т а б л и ц а 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	ΔE , эВ	ΔE , см	T $^{\circ}\text{K}$	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16}см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16}см^2	Авторы	$\frac{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
Na - K ₂	2,5	0,002	17	400	—	$68,2^{+5,5}$	Джодан, Франкен /22/	I,95	I,88
					—	$74,0^{+17,8}$ (теор)	Джодан /23,22/		
Na - Xe	4,0	0,002	17	400	85,0	43,6	Питре, Краузе /24/	I,97	I,88
					—	$61,8^{+4,9}$	Джодан, Франкен /1/		
Na - K	0,002	17	540-564	65	65	45	Зейверт /3/	I,97	I,88
					89,8	45,6	Джодан /23,22/		

Таблица 4.
(продолжение)

Партнеры столки.	Поляриз. инертных газов в 10^{-14} см^3	ΔE , эВ	ΔE , см	Т ок	$Q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2})$ $6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$ $6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы	$\frac{Q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2})}{Q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})}$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
K-He	0,2	0,007	58	400	—	$52,8 \pm 5,8$	Джодан, Франкен /22/	1,46 \pm 0,12	1,60
					—	$36,2 \pm 9,0$ (теор.)	Джодан /23,22/		
				368	$59,5 \pm 1,5$	$40,8 \pm 2,1$	Чапмен, Краузе /9/		
				450	49 (теор.)	25 (теор.)	Калла- вай, Вауэр /25/		
			363	30 (теор.)	—	Дашев- ская, Ники- тин/29/			
K-He	0,4	0,007	58	400	—	$14,0 \pm 1,2$	Джодан, Франкен /22/		
						$40,5 \pm 10,0$ (теор.)	Джодан /23,22/		

Т а б л и ц а 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	$\Delta E,$ эВ	$\Delta E,$ см	Т °К	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10^{-16}см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16}см^2	Авторы	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$	
								$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
K - Ne				368	$14,3 \pm 3,9$	$9,45 \pm 0,68$	Чашмен, Краузе /9/	$1,51 \pm 0,25$	1,60
				363	7 (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		
K - Ar	1,6	0,007	58	~400	—	$34,0 \pm 3,1$	Джодан, Френкен /22/	$1,64 \pm 0,18$	1,60
					—	$91,0 \pm 40,0$ (теор)	Джодан /23, 22/		
					$36,7 \pm 1,4$	$22,4 \pm 1,6$	Чашмен, Краузе /9/	$1,64 \pm 0,18$	1,60
				363	6 (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		

-11-

Т а б л и ц а 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	ΔE , эВ	ΔE , см^{-1}	T_{OK}	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см^2	Авторы	$\frac{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2})}{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}$	
								эксп.	вы- числ.
K - Ar					156 (теор)	78 (теор)	Калла- вай, Бауэр /25/		
K - Kr	2,5	0,007	58		$61,4 \pm 2,6$	$40,7 \pm 1,8$	Чапмен, Краузе /9/	$1,51 \pm 0,12$	1,60
					7 (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		
K - Xe	4,0	0,007	58		104 ± 2	$72,3 \pm 2,2$	Чапмен, Краузе /9/	$1,44 \pm 0,07$	1,60
					12 (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		

- 22 -

Таблица 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	ΔE эВ	ΔE , см^{-1}	T $^{\circ}\text{K}$	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10^{-16}см^2	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16}см^2	Авторы	$\frac{Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})}{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
Rb-He	0,2	0,030	238	373	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	Бин. Кондел, Мандель- берг/31/	0,83	0,80
				340	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	Питре, Раз, Краузе /32/	0,74	0,73
					$1 \cdot 10^{-2}$ (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		
Rb-Ne	0,4	0,030	238	373	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-3} \cdot 10^{-2}$	Бин. Кондел, Мандель- берг/32/		
				340	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Питре, Раз, Краузе /32/	0,74	0,73

Таблица 4.
(продолжение)

Партнер- столки.	Поляриз. инертных газов $\nu \cdot 10$	ΔE , эВ	ΔE , см^{-1}	T °K	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы	$\frac{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}{Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})}$	
								ЭКСП.	ВЫ- ЧИСЛ.
Rb-Ne					$0,8 \cdot 10^{-3}$ (теор)	—	Дашев- ская, Ники- тин /29/		
Rb-Ar	1,6	0,030	238	373	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-2}$	Бин, Кондел, Мандел- берг /31/		
				340	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Питре, Раз, Краузе /32/	0,63	0,73
Rb-Kr	2,5	0,030	238	340	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Питре, Раз, Краузе /32/	0,43	0,73
Rb-Xe	4,0	0,030	238	340	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Питре, Раз, Краузе /32/	0,38	0,73

Т а б л и ц а 4.
(продолжение)

Партнеры столкн.	Поляриз. инертных газов в 10^{-24} см^3	ΔE , эВ	ΔE , см^{-1}	Т ок	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы	$\frac{Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})}{Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}$	
								эксп.	вы- числ.
Cs-He	0,2	0,070	554	3II	$5,7 \cdot 10^{-5}$ $0,7 \cdot 10^{-5}$ (теор)	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Чайковский, Макгилис, Краузе/33/ Дашевская, Никитин /29/	0,146	0,15
Cs-Ne	0,4	0,070	55	3II	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Чайковский, Макгилис, Краузе/33/	0,061	0,15
Cs-Ar	1,6			3II	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	- " -	0,032	0,15
Cs-Kr	2,5			3II	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	- " -	0,045	0,15
Cs-Xe	4,0			3II	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-3}$	- " -	0,026	0,15

до соударений, которые получают из отношения измеренных интенсивностей резонансного дублета флуоресценции.

Результаты даны в табл. 4.

Как видно из табл. 4 значения эффективных сечений для одних и тех же столкновений у разных авторов в пределах ошибок в большинстве случаев совпадают. Но некоторые теоретические величины сильно отличаются от экспериментальных значений.

Величины эффективных сечений, так же как при столкновениях $Na-Na$, $K-K$, $Rb-Rb$ и $Cs-Cs$, указывают на закон резонанса: эффективные сечения уменьшаются с ростом расстояния ΔE , т.е. эффективные сечения в случае натрия с инертными газами больше, чем у атомов рубидия и цезия с инертными газами. Только некоторое отличие имеется при столкновениях Rb , Cs с газом Kr и Xe , что может быть из-за эффекта Рамзауэра /32/. Кроме того, абсолютные эффективные сечения уменьшаются на 4-5 порядков при переходе от Na к Cs . Столь сильного спада величины Q нет, если сравнивать результаты табл. I и табл. 2. Авторы считают, что при соударениях щелочных металлов с инертными газами между атомами действуют силы, интервал взаимодействия которых уменьшается пропорционально r^{-6} или еще быстрее.

При сравнении результатов табл. 4 возникает два вопроса: 1) Зависимость эффективного сечения Q от свойств инертного газа; 2) совпадение экспериментально полученных отношений $Q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}) / Q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$ с теоретическими.

Рассмотрю эти вопросы отдельно.

I) Зависимость эффективного сечения от свойств инертного газа. Джодан /23/ и Каллавай и Бауэр /25/ теоретически вычисляли эффективные сечения для столкновения атомов натрия и калия с инертными газами. Авторы основывались на двух силах — силе Ван-дер-Ваальса (r^{-6}) и квадруполь (A^*)-индуцированный диполь (X) (r^{-8}). Количественные результаты теории Джодана хо-

ровно совпадают с экспериментальными результатами в случае натрия.

В случае калия теоретические расчеты совпадают с экспериментальными данными по порядку. Для Rb и Cs Джодан, и Каллавай и Бауэр расчётов не дают.

Теория Джодана и Каллавея и Бауэра предполагает, что эффективные сечения соударений должны монотонно увеличиваться с ростом поляризуемости атомов инертных газов. Из табл. 4 видно, что абсолютные значения эффективных сечений не подтверждают этого предположения. Если изобразить $Q(^2P_{3/2} - ^2P_{1/2})$ на графике в зависимости от атомного номера инертных

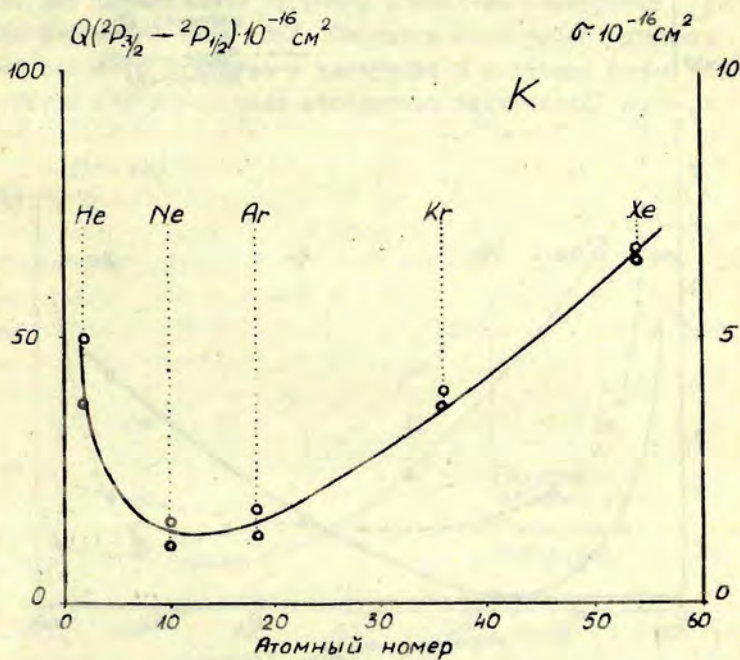


Рис. 2.

газов, (атомный номер использован просто как удобный индекс) то будет видно, что Q для He является большим, а для Ne и Ar имеет минимум /рис. 2, 3, 4/. Особенно резкий спад эффективного сечения Q наблюдается в случае $Rb-Ne$, $Rb-Ar$ и $Rb-Kr$, значения которых на порядок меньше, чем в случае $Rb-He$.

На рис. 2, 3 и 4 изображены $Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$, а не $Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ потому, что при переходах $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ происходит прибавление возбужденной энергии от континуума и $Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ мо-

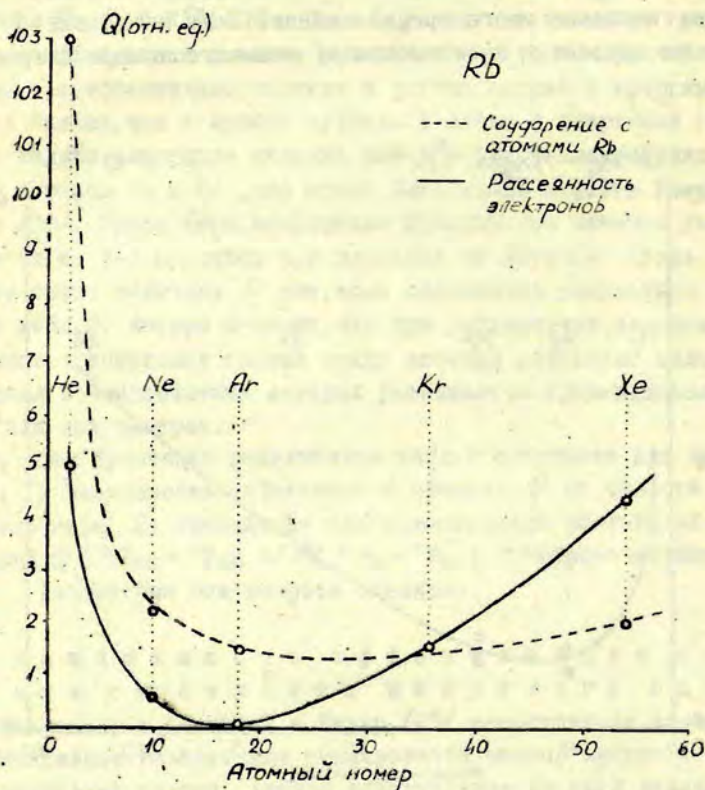


Рис. 3.

жет быть связан с вариациями сложения и не выражает характера взаимодействия столкновений.

Теория Штукельберга /18/ предвидит Q для столкновений Cs с инертными газами по величине порядка 10^{-20} см^2 , но не указывает на отличие между Q при соударениях с различными газами.

Краузе с сотрудниками /32, 33, I/ интерпретируют результаты при помощи полуклассической модели о силах перекрывания между атомом инертного газа и валентным электроном щелочного металла, если электрон принимается как свободная частица /35/. Авторы сопоставляли эффективные сечения Q , которые получены в смесях K , Rb или Cs и инертные газы, с эффективными сечениями σ упругого рассеяния электронов на атомах инертного газа /36/. Скорость электронов принята равной скорости валентного электрона в щелочном атоме /37/.

Рис. 2 /9/ показывает абсолютные значения Q и σ в

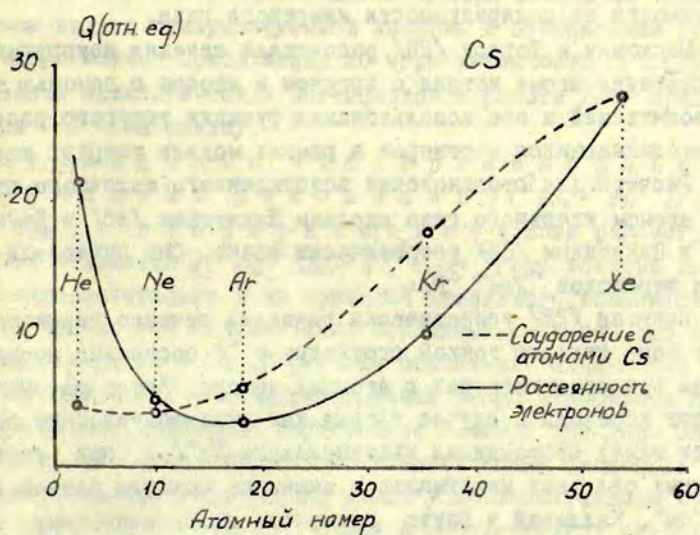


Рис. 4.

случае X -инертные газы. В этом случае Q неупругих соударений с атомами калия на порядок больше, чем σ упругого рассеяния электронов. На рис. 3 /32/ изображены относительные эффективные сечения Q и σ при соударениях Rb -инертные газы, а на рис. 4 /33/-при соударениях Cs -инертные газы. Из рисунков видно, что оба вида эффективных сечений (Q и σ) изменяются подобным образом, и поэтому канадские физики допускают, что передача возбуждения между 2P уровнями определяется эффективностью рассеяния (отклонения) валентного электрона на атом инертного газа, если валентный электрон принять как свободную частицу со скоростью равной той скорости, какая имеется у электрона на 2P уровне в щелочном металле.

Процесс соударения натрия с инертными газами является неадиабатическим и по характеру отличается от процессов соударения в K , Rb и Cs . В случае Na нет корреляции между эффективными сечениями Q и σ , и также нет пропорциональной зависимости от поляризуемости инертного газа.

Москович и Торсон /26/ рассчитали сечения неупругого столкновения атома натрия с аргоном и неоном с помощью теории возмущений и при использовании функции упругого рассеяния сталкивающихся партнеров в рамках модели твердых шаров.

Расчеты для столкновений возбужденного щелочного атома с атомом инертного газа сделаны Никитиным /28/ и Дашевской и Никитиным /29/ теоретически иначе. Они вычисляли сечения переходов $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$.

Никитин /28/ теоретически вычислял сечение перехода между компонентами тонкой структуры в 2P состоянии атомов натрия при столкновениях с атомами аргона. Автор рассматривает переходы в случае натрия как неадиабатические переходы между состояниями квазимолекулы Na^*Ar и при учете обменных сил дает максимальное значение сечения равное $120 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Каллавай и Бауэр при учете поляризационных сил получил эффективное сечение для $Na-Ar$ равное $132 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Такое совпадение Q при учете только одного типа взаимодействия (обменного или поляризационного) характерное лишь для

реакции $Na^* + Ar$.

При переходе от Na^* к K^* или Rb^* , Cs^* процесс столкновения станет адиабатическим. Общую теорию таких процессов Никитин дал в работе /38/, а расчеты сечений переходов даны в работе Дашевской и Никитина /29/.

Резкое уменьшение сечения от величины 10^{-14} см^2 для пары $Na-Ar$ до экспоненциально малой величины $\sim 10^{-21} \text{ см}^2$ для $Cs-He$, а также немонотонную зависимость сечений от массы атома инертного газа Дашевская и Никитин объясняют конкуренцией двух явлений — средней скорости партнеров и поляризацией.

Теоретические величины Q хорошо совпадают с экспериментальными величинами при малых массах щелочного атома и инертного газа. Расхождение между теорией и экспериментом возрастает по мере увеличения массы газа (ряд $He-Xe$ для K) и массы щелочного атома (ряд $K-Cs$ для He), причем для реакций $K+Xe$ и $Cs+He$ теоретические сечения примерно в 8 раз меньше экспериментальных. Это расхождение авторы объясняют неполным учетом вклада поляризационной энергии и отклонением от распе-соундерсовского приближения по мере увеличения ΔE . (При вычислении адиабатических потенциалов в работе /38/ предполагался $\ell-s$ тип связи).

2) Совпадение экспериментально полученных отношений $Q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}) / Q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$, с теоретическими. Если рассмотреть в табл. 4 отношения $Q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}) / Q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$, которые получены экспериментально и из принципа детального равновесия, то видно, что не все эти значения совпадают, особенно при более тяжелых атомах Rb и Cs . У рубидия отклонение начинается с Ar , а у Cs уже с Ne . В качестве причины этого отклонения Краузе и др. упоминают возможное образование молекул Ван-дер-Ваальса. Известно, что молекулы Ван-дер-Ваальса имеют тенденцию образовываться больше тогда, когда масса у щелочных атомов и инертных газов больше /39, 40/. Этому и соответствует отклонение экспериментальных Q от принципа детального равновесия, и поэтому авторы полагают, что подтверждается гипотезис о присутствии молекул Ван-дер-Ваальса при столкновениях атомов I груп-

пы с инертными газами.

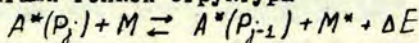
Галлахер /41/ указывает на влияние уширения спектральных линий при определении Q в столкновениях атомов Rb и Cs с инертными газами.

Дашевская и Никитин /29/ допускают, что кажущееся на нарушение детального равновесия для Rb и Cs с атомами тяжелых инертных газов обязано вкладу внутренней межъядерной области $R-R_0$, которая ответственна за тушение резонансной флуоресценции.

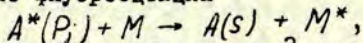
Сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов I группы.

Столкновения между атомами щелочных металлов и молекулами.

Если возбужденный атом I группы сталкивается с молекулами, то возможны 2 процесса: передача возбуждения между компонентами тонкой структуры



и тушение флуоресценции



ΔE - дефект энергии между 2P уровнями. M^* - молекула, которая в результате столкновений приобрела трансляционную, колебательную или ротационную энергию. Эксперименты и расчеты проведены подобно тому, как это делалось в предыдущих работах. Результаты о переходах между 2P компонентами собраны в табл. 5, а эффективные сечения тушения излучений даны в табл. 6. Сечения тушения подробнее не будут рассматриваться в этой статье.

При сравнении значений эффективных сечений в табл. 5 авторы делают вывод о влиянии закона резонанса на эффективность передачи возбуждения. Атомы Na и K эффективные сечения больше при столкновении с молекулой N_2 , а у атомов Cs

Т а б л и ц а 5.

Партнеры столкн.	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2})$ в 10^{-16} см ²	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ в 10^{-16} см ²	Авторы
Na - N ₂	144	76	Ступавски, Краузе /42/
Na - H ₂	80	42	- " -
Na - HD	84	44	- " -
Na - D ₂	98	52	- " -
K - N ₂	100	66	Макгилис, Краузе /43/
K - H ₂	76	53	- " -
K - HD	74	49	- " -
K - D ₂	72	50	- " -
CS - N ₂	4,7	25	Макгилис, Краузе /44/
CS - H ₂	6,7	44	- " -
CS - HD	4,8	32	- " -
CS - D ₂	4,2	28	- " -

Т а б л и ц а 6.

Партнеры столкн.	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$ в 10^{-16} см ²	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$ в 10^{-16} см ²	Авторы
Na - N ₂	40,3 [±] 1,2		Кибле, Коплей, Краузе /45/
	45,6		Норриш, Смит /46/
	36,6		Хулпке, Паул, Паул /47/
	43		Демтредер /48/
Na - H ₂	16,2 [±] 0,3		Кибле, Коплей, Краузе /45/
	23,2		Норриш, Смит /46/
Na - HD	11,6 [±] 0,4		Кибле, Коплей, Краузе /45/
Na - D ₂	9,8 [±] 0,3		- " -

Партнеры столкн.	$Q(^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы
$K - N_2$	$35,0^{+7,0}$	$39,0^{+8,0}$	Макгилис, Краузе /43/
	$34,0^{+2,0}$	$34,0^{+2,0}$	Коплей, Краузе /49/
	20,2	20,2	Гатцке /50/
	$29,5^{+1,0}$	$29,5^{+1,0}$	Хооимайерс, Алкемад /51/
$K - H_2$	$17,6^{+0,9}$	$17,6^{+0,9}$	Иенкинс /52/
	$7,0^{+3,0}$	$4,0^{+1,5}$	Макгилис, Краузе /43/
	$9,4^{+1,3}$	$9,4^{+1,3}$	Коплей, Краузе /49/
	$5,4^{+0,3}$	$5,4^{+0,3}$	Хооимайерс, Алкемад /51/
	$3,23^{+0,16}$	$3,23^{+0,16}$	Иенкинс /52/
	6,2	6,2	Смит, Стеварт, Тайлор /53/
$K - HD$	$11,0^{+4,0}$	$14,0^{+3,0}$	Макгилис, Краузе /43/
	$11,9^{+1,5}$	$11,9^{+1,5}$	Коплей, Краузе /49/
$K - D_2$	$2,0^{+1,0}$	$1,0^{+0,5}$	Макгилис, Краузе /43/
	$8,0^{+2,0}$	$8,0^{+2,0}$	Коплей, Краузе /49/
	4,5	4,5	Смит, Стеварт, Тайлор /53/
$Cs - N_2$	77^{+4}	69^{+3}	Макгилис, Краузе /44/
$Cs - H_2$	7^{+2}	5^{+2}	- " -
$Cs - HD$	4^{+1}	3^{+2}	- " -
$Cs - D_2$	8^{+3}	7^{+5}	- " -

-при столкновении с молекулой H_2 . Это происходит потому, что, например, у Na дефект энергии $\Delta E = 17 \text{ см}^{-1}$ находится в хорошем резонансе с ротационным переходом $N_2(J=1) \leftrightarrow (J=3)$, $\Delta E = 20 \text{ см}^{-1}$, а у атома калия $\Delta E = 58 \text{ см}^{-1}$ является хорошим резонансом с переходом $N_2(J=6) \leftrightarrow (J=8)$, $\Delta E = 60 \text{ см}^{-1}$. Однако в атоме Cs дефект энергии $\Delta E = 554 \text{ см}^{-1}$ не находится в резонансе с каким-либо переходом N_2 , а име-

ет острый резонанс с ротационным переходом в H_2 ($J=1$) \leftrightarrow $\leftarrow (J=3)$, $\Delta E = 587 \text{ см}^{-1}$.

Что касается величин эффективных сечений для H_2 , HD и D_2 , то видно, что они являются почти одинаковыми, как при столкновении атомов Na с молекулами H_2 , HD и D_2 , так и при столкновении атомов K с этими же молекулами. И так как электронная структура этих молекул схожа, то возможен и один общий механизм взаимодействия. Небольшое расхождение между эффективными сечениями при столкновении атомов с H_2 , HD и D_2 , кажется, создано из-за отличия масс сталкивающихся партнеров и их относительных скоростей. В случае атомов цезия такой схожести между значениями эффективных сечений $Cs-H_2$, $Cs-HD$ и $Cs-D_2$ нет. Здесь Q растет при переходе от D_2 к H_2 подобно тому, как увеличивается ротационный переход и как этот ротационный переход станет более близким дефекту энергии ΔE в атоме Cs .

Если сравнивать величины эффективных сечений табл. 5, табл. 4 и табл. I, то видно, что Q в табл. 5 для Na и K по величине такого же порядка, как в табл. 4, а для Cs -эффективные сечения Q на 4-5 порядков больше, чем при столкновении Cs с инертными газами и одного порядка с Q при столкновении

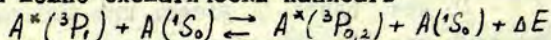
$Cs-Cs$. Такое различие в величинах эффективных сечений для Na , K и Cs авторы объясняют опять дефектом энергии ΔE . В атоме натрия и калия, как было уже указано выше, $\Delta E \ll kT$, а в атоме цезия $\Delta E \approx 2,3 kT$. Так как в случае Na и K термическая энергия большая по сравнению с дефектом энергии ΔE , то резонанс с молекулами в этих столкновениях не увеличивает эффективности передачи возбуждения, а в случае Cs увеличивает эффективность передачи возбуждения.

Теоретических вычислений по эффективным сечениям для столкновений атомов щелочного металла и молекул нет.

Сечения передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов II группы.

Столкновения между одинаковыми атомами.

Работ по определению сечений передачи энергии при соударениях возбужденных и невозбужденных атомов II группы периодической системы несравненно меньше, чем работ по элементам I группы. Процесс столкновения в случае атомов II группы можно схематически написать



ΔE - разность энергии между уровнями, среди которых происходит передача энергии.

Экспериментально сечения передачи энергии возбуждения определены только для атомов ртути и кадмия, и лишь в электрическом разряде. Пенкин и Редько /54/ исследовали соударения между возбужденными и невозбужденными атомами кадмия в положительном столбе разряда и определяли абсолютные эффективные сечения по уменьшению концентрации на уровнях кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 . При этом сталкивающиеся партнеры имеют достаточную энергию относительного движения, чтобы покрыть дефект энергии возбуждения. Такое же условие лежит в основе оценки экспериментальных результатов Кулетта /55/ для ртути. Значения эффективных сечений даны в табл.7.

Т а б л и ц а 7.

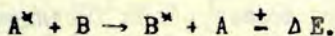
Партнеры столкн.	ΔE , эв.	ΔE , см ⁻¹	$Q(^3P_1 \rightarrow ^3P_0)$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(^3P_0 \rightarrow ^3P_1)$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	$Q(^3P_2 \rightarrow ^3P_1)$ $\text{в } 10^{-16} \text{ см}^2$	Авторы
Cd - Cd	0,06	542	3^{+2}	6^{+3}	$\leq 10^{-17}$	Пенкин, Редько /54/
Hg - Hg	0,22	1767	$\approx 0,017$	$\approx 0,05$	—	Кулетта /55/

Такое различие данных *Cd* и *Hg*, вероятно, связано с тем, что у ртути расщепление между уровнями $^3P_{0,1}$ в три раза больше, чем у кадмия.

Вороныным и Никитиным /56/ предложена теория, позволяющая в принципе рассчитать сечения переходов между компонентами тонкой структуры атомов II группы при столкновениях.

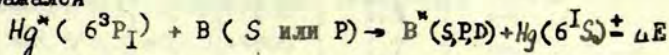
Сечения передачи возбуждения между разными электронными состояниями атомов при столкновениях неодинаковых атомов.

До сих пор была рассмотрена передача энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры одного энергетического уровня атомов. Эти уровни были резонансные уровни Р атомов I или II группы периодической системы. Сейчас рассмотрим передачу возбуждения между разными энергетическими уровнями в различных атомах. В этом случае в сосуде флуоресценции находится смесь паров двух элементов (металлов) А и В. Светом возбуждается один из элементов, например, А, а в спектре флуоресценции наблюдаются линии второго элемента В. Схематически такую реакцию можно изображать следующим образом:



ΔE — разность энергий возбужденных состояний атомов А и В.

Абсолютные эффективные сечения экспериментально определены в основном для сенсibilизированной флуоресценции смесей паров двух металлов, из которых один является ртутью. Атомы ртути с помощью ртутной резонансной линии 253,7 нм возбуждались до уровня 6^3P_1 , а в спектре сенсibilизированной флуоресценции наблюдались линии второго компонента В, излучающихся из S, P или D уровней, т.е. схематически процесс выражался



В качестве второго компонента В использовались металлы Na, Tl, Jn, Cd или Zn.

Кроме того, количественно исследована передача энергии в смесях паров металлов Cd-Cs, Mg-Na и Kг-Nг.

Много смесей паров металлов исследовано только качественно (Hg-Sn, Hг-Aг, Hг-Bi, Hг-Se, Hг-Ce, Hг-Pb, Hг-K) и их в этом обзоре не будем рассматривать.

Абсолютные эффективные сечения $Q_{ок}$ для передачи возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции определены из условия стационарности /57/. В случаях, когда обратные переходы незначительны, эффективные сечения получались при помощи формулы

$$Q_{ок} = \frac{J_{ki} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr} - \sum_{l=k+1}^{\infty} N_C(B^*) A_{lk}}{N_0(B) \cdot N_m(A^*) \cdot \bar{v}}$$

или в случаях, когда каскадными переходами с более высоких уровней (членом $\sum_{l=k+1}^{\infty} N_C(B^*) A_{lk}$) можно пренебречь, то можно определять эффективные сечения по формуле

$$Q_{ок} = \frac{J_{ki} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}}{A_{ki} \cdot A_{ki} \cdot N_0(B) \cdot N_m(A^*) \cdot \bar{v}}$$

J_{ki}/A_{ki} - поток квантов с уровня k на i; A_{ki} , A_{kr} , A_{lk} - вероятности оптических переходов, $N_0(B)$ - концентрация невозбужденных атомов В в единице объема, $N_m(A^*)$ - концентрация возбужденных атомов А в единице объема, \bar{v} - относительная скорость сталкивающихся атомов А и В. Обозначения уровней в этих формулах сохранены те же, что в работе /58/(рис.5)

Буквой 0 обозначены основные уровни атомов А и В; буквой m обозначен уровень, до которого оптически возбуждаются атомы А, буквой l - возбужденные уровни атома В, которые лежат выше, чем уровень m; k-уровни атома В, лежащие ниже, чем уровень m в атоме А.

В табл. 8-14 даны эффективные сечения ударов второго рода для газовых смесей паров металлов. Для сравнения там же даны эффективные сечения, которые были определены при соударениях атомов в разряде. Эффективные сечения, которые по-

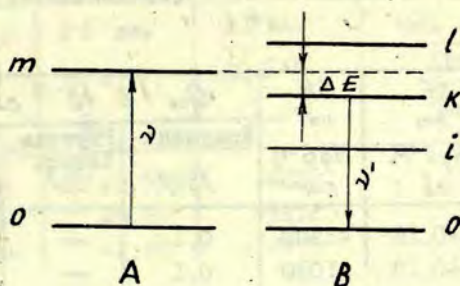


Рис.5.

лучены в электрическом разряде, обозначены буквой "р". Знак "-" у ΔE обозначает, что уровень атома В (рис.5) лежит выше возбужденного уровня атома А, а знак "+" обозначает, что уровень В лежит ниже возбужденного уровня атома А.

Таблица 8.

Hg-Na

Переходы в Na	λ , нм	ΔE от Hg 6^3P_1 эв	ΔE от Hg 6^3P_1 см $^{-1}$	$\sigma_{\text{ок}}$ в 10^{-18} см 2		
				Крауляня /59/	Раутиан, Хайкин /60/	Фриш, Бочкова /61/
10S \rightarrow 3P	434,3/4,0	-0,07	-573	0,2	--	--
9S \rightarrow 3P	442,3/2,0	-0,02	-162	2,7	4,5	0,7 (р)
8S \rightarrow 3P	454,5/4,2	+0,05	+444	0,9	--	--
7S \rightarrow 3P	475,2/4,8	+0,17	+1402	0,7	--	5 (р)
6S \rightarrow 3P	515,4/4,9	+0,37	+3000	0,5	--	--
5S \rightarrow 3P	616,4/5,4	+0,76	+6100	0,3	--	--
9D \rightarrow 3P	432,4/2,1	-0,09	-730	0,5	--	--
8D \rightarrow 3P	439,3/9,0	-0,04	-316	3,0	\approx 2,6	--
7D \rightarrow 3P	449,8/9,4	+0,03	+212	2,4	18	--
6D \rightarrow 3P	466,9/6,5	+0,13	+1025	2,0	--	--
5D \rightarrow 3P	498,3/7,9	+0,29	+2800	1,8	--	--
4D \rightarrow 3P	568,8/8,3	+0,60	+4800	1,7	--	--

Таблица 8.
(продолжение)

Переходы в Na	λ , нм	ΔE от Hg 6 ³ P, эВ	ΔE от Hg 6 ³ P, см ⁻¹	Qок в 10 ⁻¹⁶ см ²		
				Краулина /59/	Раутман, Хайкин, /60/	Фриш, Бочкова /61/
I2P → 3S	264,4	-0,16	-1300	0,1	—	—
I1P → 3S	247,5	-0,13	-1050	0,1	—	—
10P → 3S	249,0	-0,09	-730	0,1	—	—
9P → 3S	251,2	-0,06	-382	0,2	—	—
8P → 3S	254,3	+0,01	+113	0,2	≤ 0,008	—
7P → 3S	259,3	+0,10	+871	0,2	—	—
6P → 3S	268,0	+0,25	+2000	0,1	—	—
5P → 3S	285,3	+0,53	+4300	0,1	—	—
4P → 3S	330,2	+1,10	+8900	0,1	—	—
			$N_0 (Na) = 3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	
			см ⁻³	см ⁻³	см ⁻³	

Таблица 9.

Hg-Tl

Уровень таблица	ΔE от Hg 6 ³ P, эВ	ΔE от Hg 6 ³ P, см ⁻¹	Qок в 10 ⁻¹⁶ см ²	
			Краулина, Лездинь, Саметис /62/	Хадсон, Курнутте /63/
8 ² D _{5/2, 3/2}	-0,66	-5323	1,2	—
9 ² S _{1/2}	-0,45	-3621	1,1	—
7 ² D _{5/2}	-0,33	-2661	0,4	—
7 ² D _{3/2}	-0,32	-2580	0,6	—
8 ² S _{1/2}	+0,08	+666	3,5	2,2 ± 1,3
6 ² D _{5/2}	+0,40	+3212	7,0	9,4 ± 3,1
6 ² D _{3/2}	+0,41	+3294	2,2	

Т а б л и ц а 9.
(продолжение)

Уровень таблица	ΔE от Hg 6 ³ P ₁ , эВ	ΔE от Hg 6 ³ P ₁ , см ⁻¹	$Q_{ок}$ в 10^{-16} см ²	
			Крауляня, Лездинь, Саметис /62/	Хадсон, Курнутте /63/
7 ² P _{3/2}	+0,53	+4251	—	} 17,6 ± 6,0 [*])
7 ² P _{1/2}	+0,65	+5252	—	
7 ² S _{1/2}	+1,60	+12935	II (каскадные пере- ходы учитывались частично)	
			Сумарный 108 [±] 44	
			$N_0(Tl) = 5 \cdot 10^{14}$ см ⁻³	$24 \cdot 10^{14}$ см ³

Т а б л и ц а 10.

Hg - Jn

Уровень индия	Энергия возбуждения, эВ	Энергия возбуждения, см ⁻¹	$Q_{ок}$ в 10^{-16} см ²
			Янсон /65/
6 ² D _{5/2}	4,85	39098	18
6 ² D _{3/2}	4,84	39048	II
5 ² D _{5/2}	4,08	32915	27
5 ² D _{3/2}	4,08	32892	19
8 ² S _{1/2}	5,04	40637	2
7 ² S _{1/2}	4,50	36307	7
6 ² S _{1/2}	3,02	24373	27
4 ² P _{5/2}	4,64	37452	19
4 ² P _{3/2}	4,46	36021	3,5
			$N_0(Jn) = (1-5) \cdot 10^{13}$ см ⁻³

*) Эффективное сечение определено косвенным способом.

Таблица II.

Hg-Zn

Уровень цинка	ΔE от	ΔE от	$Q_{\text{ок}}$ в 10^{-16} см ²	
	Hg 6 ³ P ₁ , эВ	Hg 6 ³ P ₁ , см ⁻¹	Сосинский, Морозов /66/	Арман, Краулина /67/
4 ³ P _I	+0,88	+7097	0,01	0,02-0,03

Таблица I2.

Hg-Cd

Уровень кадмия	ΔE от	ΔE от	$Q_{\text{ок}}$ в 10^{-16} см ²	
	Hg 6 ³ P ₁ , эВ	Hg 6 ³ P ₁ , см ⁻¹	Морозов, Сосинский /68/	Арман, Краулина /67/
5 ³ P _I	+1,09	+8756	0,9 [±] 0,3	0,1-0,3

Cd-Cs

Смотр. работу /73/.

Таблица I3.

Mg-Na

Переход в Na	λ , нм	ΔE в Mg 3 ¹ P ₁ , эВ	ΔE в Mg 3 ¹ P ₁ , см ⁻¹	$Q_{\text{ок}}$ в 10^{-16} см ² Зейверт /15/
5 ² D _{3/2} → 3 ² P _{1/2}	497,9	-0,246	-1985	0,5
5 ² D _{5/2} → 3 ² P _{3/2}	498,3	-0,246	-1985	0,8
6 ² S _{1/2} → 3 ² P _{1/2}	514,9	-0,164	-1321	1,4
5 ² P _{3/2} → 4 ² S _{1/2}	1074,8	+0,0011	+8,57	400
5 ² P _{1/2} → 4 ² S _{1/2}	1075,1	+0,0014	+11,09	200

В электрическом разряде исследована передача возбуждения между высокими уровнями, эффективные сечения которых даны в табл. I4.

Т а б л и ц а I4.

Партнеры столкн.	Переход	ΔE , эв	ΔE , см ⁻¹	Q в 10^{-16} см ²	Авторы
K _r -Hg	K _r 5 ³ P _I → Hg 10 ³ P _I	-0,0001	-0,81	4,0(р)	Бочкова, Толмачев /69/
				20 (р)	Бочкова /70/
				34 (р)	Степанов /71/
	K _r 5 ³ P _I → Hg 10 ³ P ₂	-0,013	-85	2,0(р)	Бочкова, Толмачев /69/
	K _r 5 ³ P ₂ → Hg 9 ¹ P _I	-0,001	-8	15-30(р)	Бочкова, Толмачев /69/
				23 (р)	Степанов /71/
K _r 5 ³ P ₂ → Hg 'D ₂ ^o	+0,14	+1030	1,8(р)	Бочкова, Толмачев /69/	
K _r 5 ³ P ₂ → Hg 9 ³ P	+0,04	+316	~0,8(р)	- " -	
K _r 5 ³ P ₂ → Hg 9 ³ P ₂ ¹	+0,02	+162	~1 (р)	- " -	
Hg-Zn	Hg 7 ³ S _r → Zn 4 ¹ D ₂	-0,01	-85	~ 24 (р)	Бочкова /72/
Xe-Cd	Xe 6 ³ P ₂ → Cd 6 ¹ S _o	+0,024	+188	0,02(р)	Весничева, Щенкин /74/
	Xe 6 ³ P _I → Cd 8 ¹ P _I	-0,001	-8	0,02(р)	- " -
	Xe 6 ³ P _I → Cd 8 ³ P _I	+0,025	+200	0,04(р)	- " -
	Xe 6 ³ P _I → Cd 8 ³ P ₂	+0,021	+174	0,06(р)	- " -

Из данных табл. 8-14 можно сделать вывод, что при передаче возбуждения имеет место эффект резонанса: при малом дефекте энергии эффективность передачи возбуждения больше, чем при больших ΔE . Об этом свидетельствуют лучше всего данные по смесям паров $Hg-Na$ и $Cd-Cs$. Только трудно сказать, при каком ΔE имеет место эффект резонанса и когда его нет. Резонанс явно существует, когда ΔE составляет тысячные или сотые доли электронвольта, но бывает ли резонансная передача при больших расстояниях уровней, — этого нельзя утверждать.

При больших ΔE (около одного электронвольта или более), наверно, передача возбуждения не происходит по простой схеме $A^* + B \rightarrow B^* + A$ $\pm \Delta E$. На это указывают эксперименты по сенсibilизированной флуоресценции смесей паров $Hg-Zn$ ($\Delta E = -0,85$ эв) и $Hg-Cd$ ($\Delta E = 1,09$ эв) в работах /67,75/. В смесях со ртутью, наверно, при передаче возбуждения какую то роль играют молекулы Hg_2 /76,77/, но кроме того могут быть и другие молекулярные образования такие, как молекула $HgZn$ в смеси $Hg-Zn$, Cd_2 в случае $Hg-Cd$ и др., которые участвуют в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов.

Необходимо отметить, что не всегда ΔE однозначно определяет величину передачи возбуждения при столкновениях тяжелых атомов. Например, в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Zn$ уровень $^4P_{5/2}$ находится в довольно хорошем резонансе с метастабильным уровнем ртути 6^3P_0 ($\Delta E = 0,02$ эв), но возбуждение его, кажется, не происходит от уровня $Hg 6^3P_0$ /65,78/. В случае $He-Cd$ /74/ для уровня $Cd 8^1P_1$, несмотря на острый энергетический резонанс ($\Delta E = 0,001$ эв), эффективное сечение передачи возбуждения имеет малое значение (10^{-17} см²).

Величина передачи возбуждения, кроме того, зависит от серии спектральных линий. Из табл. 8 видно, что передача энергии происходит эффективнее для D-серии натрия, но совсем слабо возбуждается P-серия натрия. То же самое происходит с P-серией цезия в сенсibilизированной флуоресценции $Cd-Cs$ /73/. Раутман и Хайкин /60/ теоретически определяли какой силы туманные столкновения должны действовать в сенсibilизи-

рованной флуоресценции $Hg-Na$, чтобы получить такую маленькую заселенность Р-уровней натрия. Но так ли в действительности, этот вопрос остался открытым до сих пор.

Вообще количественных результатов по передаче возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов пока мало, чтобы можно было детально проанализировать механизм передачи возбуждения. Численные значения эффективных сечений в смеси $Hg-Na$, которые даны в работе /59/ тоже необходимо еще пересмотреть, потому что имеются сомнения о правильном учете реабсорбции излучения при определении концентраций атомов.

На сегодняшний день нет теории, которая могла бы подсказать величину Q . Теоретический расчет сечений неупругих столкновений встречается с трудностями, которые обусловлены, как недостаточными сведениями о межатомных взаимодействиях, особенно для возбужденных состояний, так и с невозможностью точного решения задачи во многих случаях.

По экспериментальным материалам сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg с парами Na, Tl, Jn, Zn, Cd можно предположить, что для всех смесей вряд ли будет возможным дать одну общую теорию, как это пытались делать в 20-30 годы. Механизмы реакций для разных партнеров по столкновению, наверно, различны.

Затруднение в выяснении механизма возбуждения в сенсibilизированных флуоресценциях создает еще то обстоятельство, что одновременно при передаче возбуждения могут участвовать несколько процессов, как это показано в работе /65/ со смесью ртуть-индий.

О закономерностях, связанных с правилами отбора в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов нельзя еще сказать ничего определенного. Некоторые предположения о них даны в работе /78/.

Зависимость эффективных сечений от скорости сталкивающихся партнеров в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов не исследована.

Л и т е р а т у р а .

1. L. Krause, Appl. Opt. ,5,1375,1966.
2. R. Seiwert, Ann. Physik, 17, 371, 1956.
3. R. Seiwert, Ann. Physik, 18, 54, 1956.
4. J. Pitre, L. Krause, Can. J. Phys. ,46,125,1968..
5. М.Я. Овчинникова, ТЭХ, I, 22, 1965.
6. M. Thangaraj, Ph. D. Thesis, University of Toronto, 1948^{*)}
7. K. Hoffmann, R. Seiwert, Ann. d. Physik, 7, 71, 1961.
8. G. D. Chapman, L. Krause, I. H. Brockman, Can. J. Phys. ,42, 535, 1964.
9. G. D. Chapman, L. Krause, Can. J. Phys. ,44, 753, 1966.
10. A. G. A. Rae, L. Krause, Can. J. Phys. ,43, 1574, 1965.
11. H. Bunke, R. Seiwert, Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen, S. 409 ff. Berlin-Akademie-Verlag, 1962.
12. M. Czajkowski, L. Krause, Can. J. Phys. ,43, 1259, 1965.
13. T. Holstein, Phys. Rev. ,72, 1212, 1947.
14. E. Milke, J. London Math. Soc. ,1, 1, 1926.
15. R. Seiwert, Spriger Tracts in Modern Physics, 47, 143, 1968.
16. J. Franck, Naturwiss. ,14, 211, 1929.
17. H. Kallmann, F. London, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 2, 207, 1929.
18. E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta, 5, 369, 1932.
19. E. S. Hryusyshyn, L. Krause, Can. J. Phys. ,47, 215, 1969.
20. M. Czajkowski, D. A. McGilis, L. Krause, Can. J. Phys. ,44, 741, 1966.
21. E. S. Hryusyshyn, L. Krause, Can. J. Phys. ,47, 223, 1969.

^{*)} Приводится в работе /18, 9, 20./

22. J. A. Jordan, P. A. Franken, Phys. Rev., 142, 20, 1966.
23. J. A. Jordan, Ph. D. Thesis, University of Michigan, Ann. Arbor, Michigan, 1964.
24. J. Pitre, L. Krause, Can. J. Phys., 45, 2671, 1967.
25. J. Callaway, E. Bauer, Phys. Rev., 140, A 1072, 1965.
26. J. W. Moskowitz, W. R. Thorson, J. Chem. Phys., 38, 1848, 1963.
27. W. Lochte-Holtgreven, Z. Physik, 47, 362, 1928.
28. Е. Е. НИКИТИН, Опт. и спектр., 19, 161, 1965 J. Chem. Phys., 43, 744, 1965.
29. Е. И. Дашевская, Е. Е. НИКИТИН, Опт. и спектр., 22, 866, 1967.
30. H. G. Hunson, J. Phys. Chem., 27, 491, 1957.
31. T. J. Beahn, W. J. Condell, H. I. Mandelberg, Phys. Rev., 141, 83, 1966.
32. B. Pitre, A. G. A. Rae, L. Krause, Can. J. Phys., 44, 731, 1966.
33. M. Czajkowski, D. A. McGillis, L. Krause, Can. J. Phys., 44, 91, 1966.
34. E. Rothe, R. Bernstein, J. Chem. Phys., 31, 1619, 1959.
35. O. Jefimenko, J. Chem. Phys., 37, 2125, 1962.
36. Г. Месси, Е. Бархоп, Электронные и ионные столкновения, Ил., 1958.
37. O. Jefimenko, J. Chem. Phys., 39, 2457, 1963.
38. Е. Е. НИКИТИН, Опт. и спектр., 22, 689, 1967.
39. H. Kuhn, O. Oldenberg, Phys. Rev., 41, 72, 1932.
40. R. Herman, L. Herman, J. Quant. Spectry. and Radiative Transfer, 4, 487, 1964.
41. A. Gallagher, Phys. Rev., 172, 88, 1968.
42. M. Stupavsky, L. Krause, Can. J. Phys., 46, 2127, 1968.
43. D. A. McGillis, L. Krause, Can. J. Phys., 46, 25, 1968.
44. D. A. McGillis, L. Krause, Can. J. Phys., 46, 1051, 1968.

44. D. A. McGillis, L. Krause, *Can. J. Phys.*, 46, 1051, 1968.
45. B. P. Kibble, G. Copley, L. Krause, *Phys. Rev.*, 159, 11, 1967.
46. G. W. Norish, W. M. Smith, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 176, 295, 1940.
47. E. Hulpke, E. Paul, W. Paul, *Z. Physik*, 177, 257, 1964.
48. W. Demtröder, *Z. Physik*, 166, 42, 1962.
49. G. Copley, L. Krause, *Can. J. Phys.*, 47, 533, 1969.
50. J. Gatzke, *Z. Physik Chem.*, 223, 321, 1963,.
51. H. P. Hooymayers, C. Alkemade, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, 6, 847, 1966.
52. D. R. Jenkins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, ser. A, 303, 453, 1969.
53. W. Smith, J. Stewart, G. Taylor, *Can. J. Chem.*, 32, 961, 1954.
54. Н. П. Пенкин, Т. П. Редько, *Опт. и спектр.*, 22, 699, 1967.
55. J. H. Coulliette, *Phys. Rev.*, 32, 636, 1928.
56. А. И. Воронин, Е. Е. Никитин, *Опт. и спектр.*, 25, 801, 1968.
57. С. Э. Фриш, *Оптические спектры атомов*, М., 1963.
58. Э. К. Крауляня, *Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов*, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
59. Э. К. Крауляня, *Опт. и спектр.*, 17, 464, 1964.
60. С. Г. Раутиан, А. С. Лайкин, *Опт. и спектр.*, 18, 722, 1965.
61. С. Э. Фриш, О. П. Бочкова, *ЖЭТФ*, 43, 331, 1962.
62. Э. К. Крауляня, А. Э. Лездинь, О. С. Саметис, *Опт. и спектр.*, 25, 947, 1968.
63. B. C. Hudson, B. Curnutte, *Phys. Rev.*, 152, 56, 1966.

64. E. E. Step, R. A. Anderson, *Phys. Lett.*, 11, 127, 1964.
65. М. Л. Янсон, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I. ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
66. М. Л. Сосинский, Е. Н. Морозов, *Опт. и спектр.*, 19, 634, 1965; 23, 868, 1967.
67. М. Г. Арман, Э. К. Краулия, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968; *Опт. и спектр.*, 26, 511, 1969.
68. Е. Н. Морозов, М. Л. Сосинский, *Опт. и спектр.*, 26, 506, 1969.
69. О. П. Бочкова, Ю. А. Толмачев, *Опт. и спектр.*, 25, 342, 1968.
70. О. П. Бочкова, *Опт. и спектр.*, 25, 815, 1968.
71. В. А. Степанов, Автореферат канд. дисс., Минск, 1967.
72. О. П. Бочкова, *Опт. и спектр.*, 25, 972, 1968.
73. Я. Ф. Шайцан, Э. К. Краулия, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
74. Г. Весничева, Н. П. Пенкин, *Опт. и спектр.*, 23, 831, 1967.
75. М. Г. Арман, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 2, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.
76. J. E. McAlduff, D. J. Le Roy, *Canad. J. Chem.*, 45, 2279, 1967
77. J. E. McAlduff, D. D. Drysdale, D. J. LeRoy, *Canad. J. Chem.*, 46, 199, 1968.
78. М. Л. Янсон, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. 2., ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

М. Г. Арм а н.

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ПРИ БОЛЬШОЙ РАЗНОСТИ ЭНЕРГИИ ΔE
В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ
ПАРОВ МЕТАЛЛОВ.

Уже с 20-тых годов известно, что при атомных столкновениях возможна передача энергии возбуждения между далеко отстоящими уровнями (большое ΔE). Принято считать ΔE большим, если энергетическая разность уровней, между которыми происходит передача энергии возбуждения, составляет несколько десятых электронвольта и больше.

Для исследования эффективности передачи энергии возбуждения между атомами или молекулами часто пользуются методом сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов, а для исследования возбуждения при больших ΔE используют сенсibilизированную флуоресценцию смеси паров ртути с кадмием или цинком. Схема относительного расположения энергетических уровней кадмия, цинка и ртути дана на рис. 1. Благодаря небольшому количеству энергетических уровней, а также благодаря тому, что метастабильные состояния далеко отстоят от нормальных уровней, возможно лучше проследить передачу энергии возбуждения между отдельными уровнями.

В других же смесях, например, $Hg-Tl$, $Hg-Zn$, имеется много промежуточных уровней и существуют основные метастабильные уровни $Tl 6^2P_{3/2}$, $Zn 5^2P_{3/2}$.

Первые работы по сенсibilизированной флуоресценции смесей паров $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$ проведены Карно, Франком и Винансом /1-3/. В этих работах как смесь $Hg - Cd$, так и смесь

$Hg-Zn$ облучались полным спектром ртутной лампы, а также и отдельными линиями Hg и Al . В результате этих работ авторы утверждают, что происходит непосредственная передача энергии возбуждения на большие ΔE . Однако эти эксперименты проводились в условиях, когда парциальные давления паров кадмия и цинка были сравнительно большими, составляя несколько единиц или даже десятков миллиметров ртутного столба. При таких давлениях, кроме атомов, явно существуют уже молекулярные соединения, что подтверждается в дальнейших работах Винанса /4, 5/. Бесспорно доказанным в этих работах является то, что заселение резонансного уровня $Zn 4^3P_I$ происходит за счет уровня $Hg 6^3P_I$, но механизм передачи энергии возбуждения остается неизвестным. Сомнительным или даже неправильным кажется объяснение заселения уровня $Zn 5^3S_I$ за счет атомарного уровня $Hg 6^1P_I$, так как невероятным кажется присутствие в возбуждающем свете линии $Hg 184,9$ нм. Выделение спектрального интервала является также не точным. Кроме того, то, что имеется возможность возбудить уровень $Zn 5^3S_I$ при помощи Al искры при отсутствии алюминиевых паров в флуоресцентном сосуде, говорит о том, что возбуждение видимого триплета цинка, идущего с уровня $Zn 5^3S_I$ осуществляется не атомарным уровнем $Hg 6^1P_I$, а спектральной полосой в коротковолновой части спектра. Спектры поглощения, снятые Винансом, подтверждают присутствие молекулярных полос в этой области спектра.

Карно и Франк считают, что в смеси $Hg-Cd$ уровень $Cd 5^3P_I$ заселяется за счет $Hg 6^3P_I$. Что касается возбуждения уровня $Cd 6^3S_I$, то здесь существует два мнения. Часть авторов считает, что возбуждение уровня $Cd 6^3S_I$ идет за счет атомарного уровня $Hg 6^3P_I$, а разность энергии $\Delta E = 1,51$ эв берется из кинетической энергии атомов /1, 6, 7, 8/. Другая часть авторов /10-27/ считает, что возбуждение видимого триплета идет за счет коротковолновой части спектра возбуждения, причем не строго выделенными линиями, а целым энергетическим интервалом.

Предположение, что уровень $Cd 6^3S_I$ заселяется от уровня

$Hg\ 6^3P_1$, является весьма сомнительным. Даже грубая оценка процентного отношения атомов с кинетической энергией $1,5I$ эв к полному числу атомов по формулам из книги С. Э. Фриша /9/ при рабочих температурах не превышает 10^{-7} – 10^{-8} . Кроме того, из понятий о резонансе эффективность передачи энергии возбуждения при больших ΔE должна сильно уменьшаться. Поэтому вероятность заселения уровня $Cd\ 6^3S_1$ от уровня $Hg\ 6^3P_1$ должна быть очень незначительной.

В работах /10-27/ в основном рассматриваются вопросы, связанные с резонансной флуоресценцией в чистых парах кадмия, а также и с сенсibilизированной флуоресценцией смеси $Hg-Cd$. Сравнивая результаты, полученные в чистых парах кадмия и в смеси $Hg-Cd$, можно прийти к выводу, что присутствие ртути на возбуждение видимого триплета кадмия особого влияния не имеет. То, что видимый триплет Cd (467,3 нм, 480,0 нм, 508,6 нм) наблюдается и в чистых парах кадмия при облучении различными источниками света, не имеющими прямого отношения ни к ртути, ни к кадмию, говорит о том, что возбуждение в основном происходит за счет полос молекулы Cd_2 . Это очень хорошо подтверждают и сделанные в этих работах исследования по поглощению в парах кадмия. Существование таких молекул в условиях работы непосредственно доказано. Однако результаты, полученные в этих работах, являются, в основном, качественными.

В последнее время вопрос о передаче энергии возбуждения при больших ΔE снова приобрел актуальность, но сейчас уже с целью получения количественных результатов и выяснения непосредственного механизма передачи энергии при столкновениях. Эффективное сечение возбуждения уровня является количественной характеристикой процесса, дающей вероятность заселения этого уровня. Поэтому эти значения имеют большую ценность. Первые попытки сделать количественную оценку эффективных сечений для возбуждения уровня $Zn\ 4^3P_1$ в смеси $Hg-Zn$ и уровня $Cd\ 5^3P_1$ в смеси $Hg-Cd$ были сделаны в работах /28, 29, 30/. В результате этих работ предполагается, что передача энергии возбуждения от атома $Hg\ 6^3P_1$

к атому $Cd\ 5^3P_I / 29, 30/$ в смеси $Hg-Cd$ и от атома $Hg\ 6^3P_I$ к атому $Zn\ 4^3P_I / 28, 29, 30/$ происходит за счет ударов второго рода между атомами ртути и кадмия, а также ртути и цинка. В работе /28/ измерялись относительные интенсивности спектральных линий $Hg\ 253,7\ нм$ и $Zn\ 307,6\ нм$, а в работах /29, 30/ абсолютные интенсивности всех линий флуоресценции кадмия в смеси $Hg-Cd$ и цинка в смеси $Hg-Zn$, а также абсолютная интенсивность линии $Hg\ 253,7\ нм$. Дана температурная зависимость абсолютных интенсивностей флуоресцентных линий $Cd\ 326,1\ нм$ и $Zn\ 307,6\ нм$. Авторы, исходя из относительных /28/, а также абсолютных /29, 30/ интенсивностей линий, определяли эффективные сечения возбуждения уровней $Zn\ 4^3P_I$ и $Cd\ 5^3P_I$. В работе /31/ дано уточненное эффективное сечение возбуждения уровня $Zn\ 4^3P_I$, численное значение которого равняется $2 \cdot 10^{-18}\ см^2$. В данной работе М.Л. Сосинский и Е.Н. Морозов утверждают, что уровень $Zn\ 4^3P_I$ заселяется за счет чисто атомных одноактных соударений второго рода с атомами $Hg\ 6^3P_I$, что никакие молекулярные процессы, а также уровень $Hg\ 6^3P_0$ существенной роли не играют. Однако эти выводы в данных условиях могут и не подтверждаться.

Исследования Сосинского и Морозова по самообращению линии $Hg\ 253,7\ нм$ указывают на то, что уровень $Zn\ 4^3P_I$ заселяется за счет уровня $Hg\ 6^3P_I$, но сам этот факт не дает возможности утверждать, что энергия возбуждения от уровня $Hg\ 6^3P_I$ переходит к уровню $Zn\ 4^3P_I$ именно в результате одноактового соударения второго рода. Здесь могут иметь место промежуточные состояния, принимающие непосредственное участие в передаче энергии. Концентрация таких промежуточных состояний может зависеть, например, от концентрации атомов ртути. Интенсивность линии флуоресценции $Hg\ 253,7\ нм$ также зависит от концентрации атомов ртути. В таком случае возможно, что зависимость эффективного сечения от давления ртути в пределах ошибок в каком-то интервале давлений не наблюдается. Кроме того, авторы поправляют экспериментальные результаты на коэффициент K , который характеризует диффузию

и тушение линии $Zn\ 307,6$ нм, и доказывают, что формулы (1) (без учета К) и (2) (с учетом К) равны. Однако это возможно лишь в случае равенства контуров испускания и поглощения линии $Zn\ 307,6$ нм. Экспериментальные результаты показывают, что расчет по формуле (1) мало отличается от расчетов по формуле (2). Из этого следует, что контуры испускания и поглощения линии $Zn\ 307,6$ нм близки. Однако при предположении, что энергия от атома $Hg\ 6^3P_I$ к атому $Zn\ 4^3P_I$ передается при помощи одноактных атомных соударений второго рода, линия $Zn\ 307,6$ нм должна быть сильно расширенной, так как $\Delta E = 0,85$ эв переходит в кинетическую энергию /6, 32, 33/.

Не убедительным в вышеупомянутой работе кажется заключение роли метастабильных атомов. Из доказательства, что концентрация атомов $Hg\ 6^3P_0$ на порядок меньше концентрации атомов $Hg\ 6^3P_I$, не следует еще делать заключение, что роль метастабильных атомов можно пренебречь, так как эффективность атомов $Hg\ 6^3P_0$ может быть на много больше, чем у атомов $Hg\ 6^3P_I$, как это показано С.Э. Фришем и О.П. Бочковым /34/. Что касается правила отбора Винаанса /35/, то из экспериментальных работ известно, что оно может и не соблюдаться /36/.

Вопрос передачи энергии возбуждения в смесях $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$ детальнее исследован в работах /37, 38, 39/. Исследования велись методом сенсибилизированной флуоресценции. Определялись абсолютные интенсивности линий кадмия, цинка и ртути. Диффузия реэнансного излучения учитывалась по формулам работ /40, 41/. Концентрация невозбужденных атомов кадмия, цинка и ртути определялась методом полного поглощения по линиям $Cd\ 326,1$ нм, $Zn\ 307,6$ нм и $Hg\ 253,7$ нм с учетом сверхтонкой структуры. Константы сверхтонкого расщепления были взяты из работы /42/. При использовании абсолютных значений заселенностей уровней $Hg\ 6^1S_0$, $Hg\ 6^3P_I$, $Cd\ 5^1S_0$, $Cd\ 5^3P_I$, $Zn\ 4^1S_0$ и $Zn\ 4^3P_I$ из уравнения стационарности определены эффективности возбуждения уровней $Zn\ 4^3P_I$ и $Cd\ 5^3P_I$ за счет уровня $Hg\ 6^3P_I$. В эксперименте с интерференционными фильтрами доказано, что уровень $Cd\ 5^3P_I$ в смеси

$Hg - Cd$ и уровень $Zn 4^3P_I$ в смеси $Hg - Zn$ возбуждаются именно за счет линии $Hg 253,7$ нм, т.е. уровня $Hg 6^3P_I$. Эффективность возбуждения уровня $Zn 4^3P_I$ имеет значение $(2-3) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ в пределах концентрации невозбужденных атомов цинка $4 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В случае смеси $Hg - Cd$ оно равняется $(1-3) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ при концентрации невозбужденных атомов кадмия $3 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Очевидно, эти значения, если и могут характеризовать в какой-то степени эффективность возбуждения уровней $Zn 4^3P_I$ и $Cd 5^3P_I$, то это не является эффективным сечением одноактных атомных ударов второго рода. Подтверждением этого служат эксперименты, проведенные по исследованию сенсibilизированной флуоресценции смесей паров $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$ с примесями аргона и азота.

Если в флуоресцентный сосуд с исследуемыми смесями добавлялся аргон, то происходило увеличение линий флуоресценции $Hg 253,7$ нм, $Zn 307,6$ нм и $Cd 326,1$ нм. Сравнительно небольшое возрастание интенсивности спектральной линии $Hg 253,7$ нм в зависимости от давления аргона, очевидно, связано с лучшим перекрыванием контура испускания источника с контуром поглощения в флуоресцентном сосуде, так как в источниках света тоже имеется аргон. Однако возрастание интенсивности линий $Cd 326,1$ нм и $Zn 307,6$ нм в сенсibilизированной флуоресценции значительно больше, чем возрастание линии $Hg 253,7$ нм в резонансной флуоресценции. Это указывает на то, что эффективность возбуждения уровней $Cd 5^3P_I$ и $Zn 4^3P_I$ с повышением давления аргона растет. Очевидно, это связано с какими-то промежуточными состояниями при передаче энергии возбуждения от атома $Hg 6^3P_I$ к атому $Cd 5^3P_I$ или соответственно атому $Zn 4^3P_I$, причем концентрация этих промежуточных состояний должна возрастать с ростом давления аргона. Здесь могут иметь место молекулярные или квазимолекулярные образования, а также и уровень $Hg 6^3P_0$. Из работ /43-45/ известна возбужденная метастабильная молекула ртути $Hg_2(^3O\Omega)$, которая образуется в результате столкновений невозбужденных атомов ртути с метастабильными атомами $Hg 6^3P_0$. Известно утверждение, что вероятность образования

такой молекулы сильно увеличивается, если в момент столкновения имеется третья частица, которая принимает излишек кинетической энергии. В этом случае роль третьей частицы может выполнять аргон. Образовавшаяся таким образом возбужденная метастабильная молекула $Hg_2(^3O_u)$ может передавать свою энергию возбуждения атомам кадмия или цинка, которые в свою очередь возбуждаются до уровней $Cd\ 5^3P_I$ и $Zn\ 4^3P_I$. Следует отметить, что такой процесс может происходить с большой вероятностью, так как энергия нижних колебательных уровней возбужденной метастабильной молекулы $Hg_2(^3O_u)$ имеет значение 3,9-4,0 эв, что находится в хорошем резонансе с уровнями $Cd\ 5^3P_I$ и $Zn\ 4^3P_I$. Концентрация таких возбужденных метастабильных молекул может быть достаточно большой из-за незначительной гибели на стенках и малой вероятности радиационного распада /43/.

Уровень $Zn\ 4^3P_I$ имеет энергетическое значение 4,03 эв а уровень $Cd\ 5^3P_I$ - 3,80 эв. Если возбуждающие их уровни находятся между 3,9-4,0 эв, то должно быть отличие в изменениях интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции в зависимости от температуры. Из рисунка 2 такое отличие очевидно.

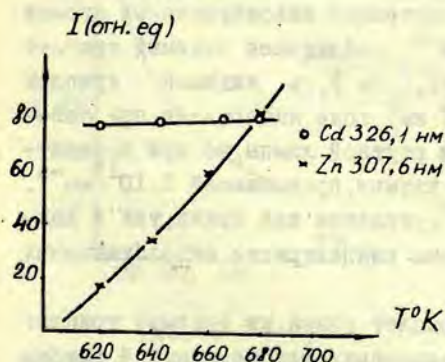


Рис. 2.

ресценции кадмия и цинка, находятся ниже 4,03 эв и выше

При повышении температуры флуоресцентного сосуда или значенья kT интенсивность линии $Cd\ 326,1$ нм мало меняется, в то время как интенсивность линии $Zn\ 307,6$ нм возрастает очень быстро. Это можно считать дополнительным подтверждением того, что уровни, возбуждающие непосредственно флуоресценции кадмия и цинка, находятся ниже 4,03 эв и выше

3,80 эв.

Концентрация возбужденных метастабильных молекул $Hg_2(^3O_2)$ зависит от концентрации атомов $Hg 5^3P_0$ /43-45/. Поэтому при увеличении концентрации атомов $Hg 6^3P_0$ возрастает число молекул $Hg_2(^3O_2)$, а при выполнении предполагаемого механизма заселения уровней $Zn 4^3P_I$ и $Cd 5^3P_I$ должна возрасти интенсивность линий сенсibilизированной флуоресценции $Zn 307,7$ нм и $Cd 326,1$ нм.

Азот, как известно, является эффективным тушителем атомов ртути с уровня $Hg 6^3P_I$ до уровня $Hg 6^3P_0$ /46 и др./, поэтому проведены эксперименты по исследованию сенсibilизированной флуоресценции смесей $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$ с примесью азота. В результате экспериментов установлено, что в зависимости от давления азота уровень $Hg 6^3P_I$ тушится, но в то же время сильно возрастает интенсивность линий флуоресценции $Zn 307,6$ нм и $Cd 326,1$ нм. Примеси азота увеличивают линии флуоресценции намного сильнее, чем примеси аргона. Эти экспериментальные результаты подтверждают возможность заселения уровней $Zn 4^3P_I$ и $Cd 5^3P_I$ за счет молекулы $Hg_2(^3O_2)$.

Если флуоресцентная трубка освещалась полным спектром ртутной лампы, то при концентрации невозбужденных атомов цинка, превышающей $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, наблюдался видимый триплет Zn (468,0 нм, 472,2 нм, 481,1 нм), а видимый триплет Cd (467,8 нм, 480,0 нм, 508,6 нм) тоже наблюдался при освещении трубки полным спектром ртутной лампы, но при концентрации невозбужденных атомов кадмия, превышающей $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Интенсивности линий видимых триплетов как цинка, так и кадмия, с дальнейшим увеличением концентрации невозбужденных атомов непрерывно растут.

Так как ни видимый триплет цинка, ни видимый триплет кадмия не наблюдаются при освещении флуоресцентной трубки монохроматическим светом $Hg 253,7$ нм, то возбуждение высоких уровней $Zn 5^3S_I$ ($Cd 6^3S_I$), очевидно, не происходит из-за соударений второго рода с возбужденными атомами $Hg 6^3P_I$. Экспериментально установлено также, что не имеет места сту-

пенчатый процесс возбуждения видимых триплетов цинка и кадмия.

Участие линии Hg 184,9 нм ($6^1P_1 - 6^1S_0$) при возбуждении видимых триплетов Cd (467,8 нм, 480,0 нм, 508,6 нм) и Zn (468,0 нм, 472,2 нм и 481,1 нм) в этих экспериментах мало вероятно. Это подтверждают проделанные эксперименты с ртутным резонансным фильтром, через который пропускался возбуждающий свет. При увеличении концентрации невозбужденных атомов ртути в резонансном фильтре, что достигается повышением температуры, его интенсивность линий флуоресценции Cd 326,1 и Zn 307,6 нм резко уменьшалась, так как возбуждающая их линия Hg 253,7 нм поглощалась парами ртути. Сила осциллятора для поглощения линии Hg 184,9 нм намного больше, чем для линии Hg 253,7 нм [9]. Значит линия Hg 184,9 нм должна очень сильно поглощаться парами ртути в резонансном фильтре. Однако интенсивности видимых триплетов кадмия и цинка не менялись при увеличении температуры резонансного фильтра. Это видно из рис. 3 и 4.

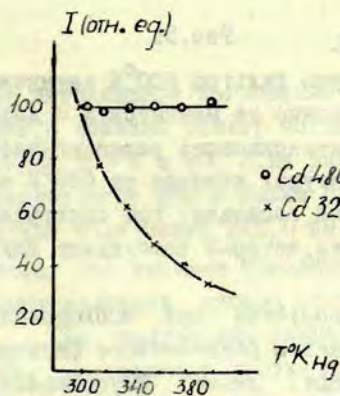


Рис. 4.

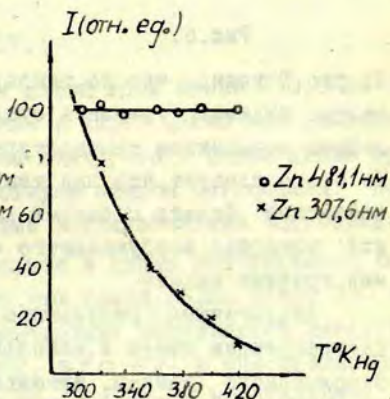


Рис. 3.

Подобные эксперименты проделаны также и с резонансными фильтрами, заполненными кадмием и цинком. При исследова-

нии флуоресценции кадмия возбуждающий свет от Hg-лампы или алюминиевой искры пропускаться через резонансный фильтр, заполненный кадмием. Интенсивность линии флуоресценции Cd 326,1 нм мало менялась в зависимости от температуры фильтра, а изменение интенсивности видимого триплета дано на рис.5.

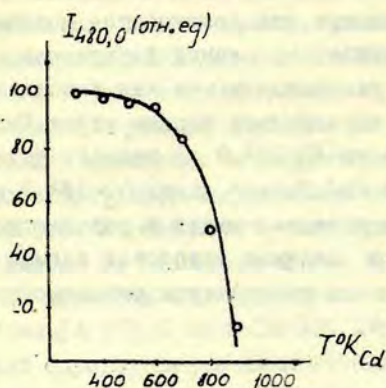


Рис.6.

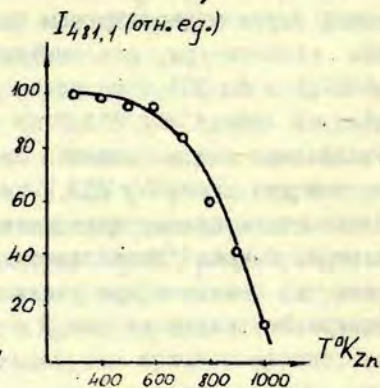


Рис.5.

Из рис.5 видно, что до температуры фильтра 600°K интенсивность видимого триплета существенно не меняется, а с дальнейшим повышением температуры интенсивность резко убывает. Из этого следует, что при температурах начиная от 600°K резонансный фильтр с парами кадмия поглощает тот спектральный интервал возбуждающего света, который возбуждает видимый триплет кадмия.

Аналогичные результаты получены при исследовании флуоресценции цинка с использованием резонансного фильтра, заполненного цинком. Интенсивность линии флуоресценции Zn 307,6 нм существенно не меняется в зависимости от температуры фильтра, а изменение интенсивности видимого триплета цинка дано на рис.6. Начиная с температуры 600°K фильтром с парами цинка поглощается свет, возбуждающий видимый

триплет цинка.

Фотографическим методом были получены спектры поглощения паров кадмия и цинка в коротковолновой области спектра. На рис. 7 дан спектр поглощения в парах кадмия при температурах 300°K и 800°K . При высоких температурах существу-

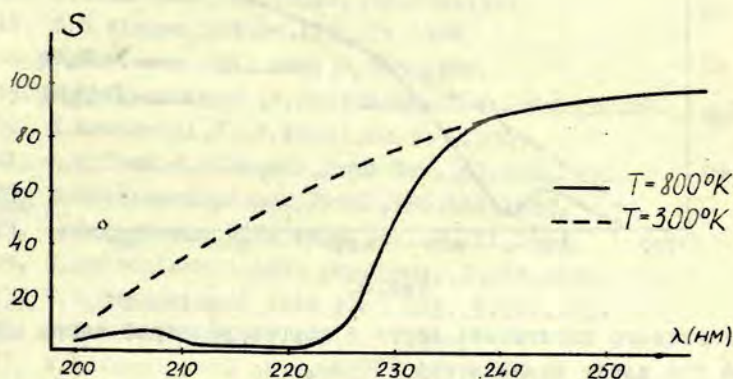


Рис. 7.

ет интенсивное поглощение при длине волн менее $230,0$ нм. На рис. 8 показан спектр поглощения в парах цинка при температурах 300°K и 900°K . Из рисунка видно, что в парах цинка при температуре 900°K также существует полоса поглощения при длине волн менее $220,0$ нм. Этими исследованиями подтверждается, что видимые триплеты кадмия и цинка возбуждаются коротковолновой частью спектра при длине волны менее 230 нм.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что резонансные уровни $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ и $\text{Zn } 4^3\text{P}_1$ в сенсibilизированной флуоресценции смесей $\text{Hg}-\text{Cd}$ и $\text{Hg}-\text{Zn}$ возбуждаются за счет уровня $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$, но не простыми стеноактивными атомными ударами второго рода, а, вероятно, через промежуточные состояния, очевидно, молекулярные и связанные с уровнем $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$.

Уровни $\text{Cd } 6^3\text{S}_1$ и $\text{Zn } 5^3\text{S}_1$ возбуждаются, очевидно, также за счет молекулярных образований в результате простого

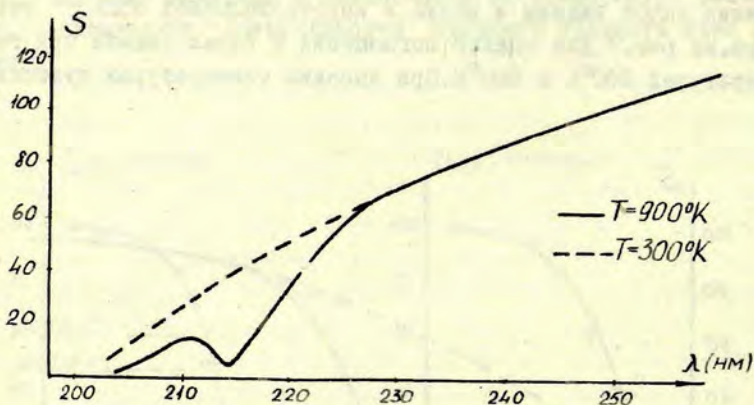


Рис. 8.

одноактного поглощения света в коротковолновой части спектра при длине волны менее 230 нм.

Что касается передачи энергии возбуждения при больших ΔE в других смесях паров металлов ($Hg-Tl$, $Hg-Zn$, $Hg-Na$), то эффективность ее также имеет значения, превышающие теоретические /47-49/. Однако сам процесс передачи энергии требует дальнейших уточнений.

Л и т е р а т у р а.

1. G. Cario, J. Franck, Zs. f. Phys., 17, 202, 1923.
2. J. G. Winans, Proc. Nat. Acad. Sci., 11, 738, 1925.
3. J. G. Winans, Phys. Rev., 30, 1, 1927.
4. J. G. Winans, Phys. Rev., 31, 710, 1928.
5. J. G. Winans, Phys. Rev., 32, 427, 1928.
6. А. К. М и т ч е л л, М. В. З е м а н с к и й, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, Л-М, 1937.
7. Дж. Х а с т е д, Физика атомных столкновений, Мир, М, 1965.
8. П. П р и н г с г е й м, Флуоресценция и фосфоресценция, ИИЛ, М, 1951.
9. С. Э. Ф р и ш, Оптические спектры атомов, М, 1963.

10. J. Van der Lingen, *Zs. f. Phys.*, 6, 403, 1921.
11. A. D. Power, *Phys. Rev.*, 23, 299, 1924.
12. A. D. Power, *Phys. Rev.*, 26, 761, 1925.
13. W. A. Kapuscinski, *Nature*, 116, 864, 1925.
14. W. A. Kapuscinski, *Zs. f. Phys.*, 41, 214, 1927.
15. W. A. Mac Nair, *Phys. Rev.*, 29, 677, 1927.
16. A. Jablonski, *Zs. f. Phys.*, 45, 878, 1927.
17. J. G. Winans, *Nature*, 123, 279, 1929.
18. J. G. Winans, *Phil. Mag.*, 7, 565, 1929.
19. W. A. Kapuscinski, A. Jablonski, *Zs. f. Phys.*, 57, 692, 1929.
20. S. Mrozowski, *Zs. f. Phys.*, 62, 314, 1930.
21. S. R. Cram, J. G. Winans, *Phys. Rev.*, 41, 388, 1932.
22. E. Kalinowska, *Compt. Rend.*, 196, 168, 1932.
23. E. Kalinowska, *Acta phys. pol.*, 2, III, 1932.
24. J. Switoslawska, *Acta phys. pol.*, 3, 261, 1934.
25. W. A. Kapuscinski, *Acta phys. pol.*, 3, 537, 1934.
26. S. R. Cram, *Phys. Rev.*, 46, 205, 1934.
27. A. Kotecki, *Acta phys. pol.*, 4, 169, 1937.
28. М. А. Сосинский, Е. Н. Морозов, *Опт. и спектр.*, 19, 634, 1965.
29. Э. К. Краулия, Э. К. Копейкина, М. Г. Арман, *Симпозиум по теоретической спектроскопии*, Ереван, 1966.
30. Э. К. Краулия, Э. К. Копейкина, М. Г. Арман, *Международная конференция по химии и физике плазмы*, Москва, 1967.
31. М. Л. Сосинский, Е. Н. Морозов, *Опт. и спектр.*, 23, 868, 1967.
32. F. Rasetti, *Nature*, 118, 47, 1926.
33. S. Hagen, R. Ritschl, *Spectrochim. Acta*, 7, 477, 1959.
34. С. Э. Фриш, О. П. Бочкова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 27, 1065, 1963.
35. J. G. Winans, *Rev. Modern Phys.*, 16, 175, 1944.
36. М. Л. Янсон, "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", *Сборн. II, ЛГУ им. П. Стучки, Рига*, 1969.
37. М. Г. Арман, Э. К. Краулия, "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", *Сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига*, 1968.
38. Э. К. Краулия, М. Г. Арман, *Опт. и спектр.*, 26, 506, 1969.
39. Э. К. Краулия, М. Г. Арман, *VI Сибирское совещание по спектроскопии*, Томск, 1968.

40. Л.М. Биберман, Докторская диссертация, М, 1958.
41. Т. Holstein, Phys. Rev., 72, 1212, 1947.
42. P. Brix, H. Kopfermann, Landolt-Bornstein, Chem. Tab., 6 Aufl., Bd I/1, Berlin, 1952.
43. A. O. Mc Coubrey, Phys. Rev., 93, 1247, 1954.
44. J. E. Mc Alduff, D. J. Le Roy, Can. J. Chem., 43, 2279, 1965.
45. J. E. Mc Alduff, D. D. Drysdale, D. J. Le Roy, Can. J. Chem., 46, 199, 1968.
46. V. G. Velculescu, Rev. d. Phys., 8, 471, 1963.
47. Э.К. Крауляня, А.Э. Лездинь, О.С. Саметис, Опт. и спектр., 25, 947, 1968.
48. М.Л. Янсон, Э.К. Крауляня, "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", Сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
49. Э.К. Крауляня, Опт. и спектр., 17, 464, 1964.

С. Я. Л и е п а .

ВЗАИМНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ЭНЕРГИИ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ.

Исторически впервые высказал возможность взаимного превращения кинетической и потенциальной энергии при соударениях тяжёлых частиц Франк в работе /1/. Он также указал на то, что соударения между атомами идут наиболее эффективным тогда, когда наименьшее количество энергии будет претерпевать превращение. Экспериментально это удалось показать Бейтлеру и Дозефи при сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Na$ /3/. Соотношение интенсивностей разных спектральных линий Na в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Na$ дало ярко выраженный максимум для тех линий, уровни которых находятся в хорошем резонансе с оптически возбужденным состоянием ртути 6^3P_I . Резонансный характер возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов экспериментально установлен также в более поздних работах /4-6/.

Из термодинамических соображений во время соударения должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Если обозначим буквами m_1 и m_2 массы соударяющихся атомов, v_1 и v_2 - их скорости перед соударением, $v_1' + v_1''$ и $v_2' + v_2''$ скорости атомов после соударения (v_1'' и v_2'' возникает от дополнительной энергии ΔE), то законы сохранения имеют следующий вид:

$$m_1 v_1 = - m_2 v_2$$

(1)

$$\frac{m_1}{2} v_1'^2 + \frac{m_2}{2} v_2'^2 + \Delta E = \frac{m_1}{2} (v_1' + v_1'')^2 + \frac{m_2}{2} (v_2' + v_2'')^2 \quad (2)$$

Если бы перенос энергии не происходил при столкновениях атомов, то закон сохранения энергии можно было написать

$$\frac{m_1}{2} v_1'^2 + \frac{m_2}{2} v_2'^2 = \frac{m_1}{2} v_1''^2 + \frac{m_2}{2} v_2''^2 \quad (3)$$

Если сравнить уравнения (2) и (3), то видно, что дополнительная энергия ΔE дает

$$\Delta E = \frac{m_1}{2} (2 v_1' v_1'' + v_1''^2) + \frac{m_2}{2} (2 v_2' v_2'' + v_2''^2) \quad (4)$$

Когда дополнительная энергия ΔE большая по сравнению с кинетической энергией атомов ($\Delta E \gg kT$), тогда v_1' и v_2' по сравнению с v_1'' и v_2'' можно не учитывать и скорость атомов после соударения, с учётом (1) и (4), определяется выражениями

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 v_1''^2 &= \Delta E \frac{m_1}{m_1 + m_2} \\ \frac{1}{2} m_2 v_2''^2 &= \Delta E \frac{m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (5)$$

При $\Delta E \gg kT$ энергия распределяется между соударяющимися атомами пропорционально их массам.

Если $\Delta E \sim kT$, то распределение энергии зависит от скоростей v_1' и v_2' . В этом случае нельзя точно определить распределение энергии по атомам, но можно лишь сказать, что отношение их находится между величинами $m_2 : m_1$ и $\sqrt{m_2} : \sqrt{m_1}$.

Изменение энергии (скорости) атомов ведет к изменению доплеровского уширения спектральной линии. Доплеровское смещение $\Delta \nu$ для спектральной линии с частотой ν равно $\Delta \nu = \nu \frac{v}{c} \cos \varphi$, где v - скорость излучающего атома, c - скорость света, φ - угол между направлением движения фотона и вектором скорости света.

Экспериментально в газовом разряде He-Ne Хаген и Ритчл /7/ при $\Delta E \sim kT$ наблюдали как уширение, так и сужение спектральных линий неона, в зависимости от того, находился ли данный уровень неона ниже или выше возбужденного метаста-

бильного уровня гелия.

Уже в первых экспериментальных работах по сенсibilизированной флуоресценции смесей $Hg - Tl$ /8,9/ и $Hg - Na$ /3/ авторы наблюдали очень сильные спектральные линии, верхние уровни которых лежали далеко от оптически возбужденного уровня ртути.

Раззети /10/ сделал качественные сравнения ширины резонансной линии натрия в сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Na$ и в резонансной флуоресценции Na . Разность энергии между оптически возбужденным уровнем $Hg 6^3P_1$ и резонансным уровнем $Na 3^2P$ составляет 2,8 эв. При заселении резонансного уровня $Na 3^2P$ непосредственно ударами второго рода с оптически возбужденными атомами $Hg 6^3P_1$, D - линия натрия должна иметь ширину 0,017 м.м. Оценивая ошибку измерений $\pm 5\%$, Раззети обнаружил уширение резонансной линии натрия, равное 0,016 м.м. Однако автор указывает на то, что линия в сенсibilизированной флуоресценции была самообращена. Это свидетельствует о реабсорбции и поэтому есть основание предполагать, что уширение D - линии вызвано реабсорбцией и не связано с перераспределением кинетической энергии на соударяющихся атомах.

В работах Карио и Франка /8,9/ наблюдались очень яркие линии таллия 535,0 нм и 377,6 нм при сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Tl$. Эти линии начинаются с уровня $7^2S_{1/2}$, энергия которого на 1,6 эв меньше оптически возбужденного уровня $Hg 6^3P_1$. Наоборот, $Tl \lambda 276,8$ нм, дефект энергии которой составляет лишь 0,4 эв, в флуоресценции была слабая. По мнению авторов, из-за перераспределения энергии линия 377,6 нм является гораздо шире, чем линия 276,8 нм и поэтому не поглощается в парах таллия в сосуде флуоресценции.

В более поздних работах по сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Tl$ отрицается возможность непосредственной передачи энергии при соударениях атомов таллия с атомами

$Hg\ 6^3P_1$ /II-12/. Но всё-таки в литературе встречаются работы, где авторы придерживаются мнения, что и при больших разностях энергии возможно эффективное перераспределение энергии между соударяющимися атомами /13, 14/.

Автор настоящей статьи совместно с Краулин в работе /15/ дал ширину спектральной линии $Tl\ 535,0$ нм в сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Tl$ и в резонансной флуоресценции таллия. В сенсibilизированной флуоресценции получалась ширина линии немного больше чем в резонансной флуоресценции таллия, но нет основания утверждать, будто бы 1,6 эв избыточной энергии эффективно превращались в кинетическую энергию соударяющихся атомов. Также ширина резонансной линии $Jn\ 410,2$ нм в сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Jn$ отрицает перераспределение энергии между атомами. Контур резонансной линии $Jn\ 410,2$ нм в сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Jn$ показан на рис.1 в зависимости от тем-

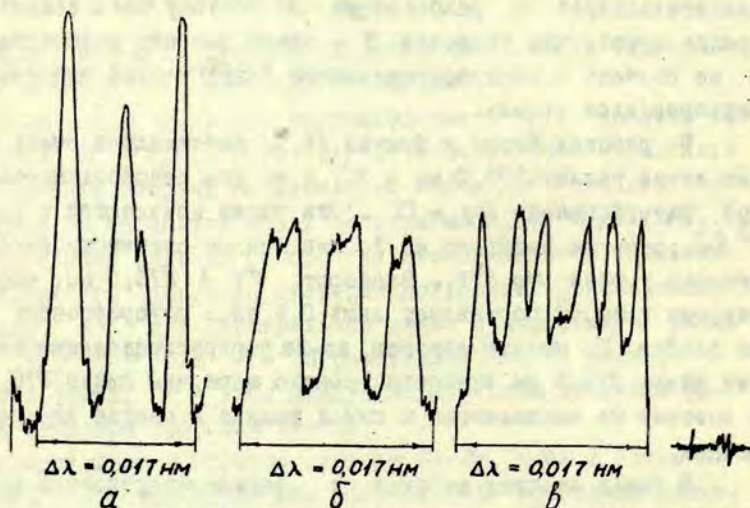


Рис. I.

пературы индия. На рис. I(б) температура Jn 1190°K. Этому соответствовала концентрация атомов на основном уровне $\sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Значение коэффициента абсорбции в центре линии равнялось 66 см^{-1} и линия была самосбращена из-за диффузии излучения /16/. На рис. I(в) контур линии Jn 410,2 нм дан при температуре Jn 1230°K. Видно, что самообращение спектральной линии в этом случае больше и каждый компонент сверхтонкой структуры как будто бы расщеплен на два. Для сравнения на рис. I (а) показан контур линии Jn 410,2 нм безэлектродной высокочастотной лампочки индия, где видны все четыре сверхтонкие компонента этой линии. При температуре Jn 1170°K было возможно измерить ширину линии 410,2 нм. Она составляла $0,0032 \pm 0,0005$ нм. Доплеровская ширина линии при температуре измерения составляла 0,001 нм.

Дефект энергии резонансного уровня Jn $6^2S_{1/2}$ с оптически возбужденным уровнем Hg 6^3P_1 составляет 1,84 эв. Если бы и в этом случае предполагалась возможность заселения уровня Jn $6^2S_{1/2}$ за счет ударов второго рода с возбужденными атомами ртути, уширение линии составляло бы 0,0038 мк.

Измеренная величина ширины линии близка к этому, но полученные контуры линии показывают, что уширение спектральной линии Jn 410,2 нм при сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Jn$ связано не с изменением кинетической энергии атомов индия, а указывает на большую роль реабсорбции резонансной линии.

Возможные процессы заселения резонансного уровня Jn $6^2S_{1/2}$ обсуждаются в работе /17/.

В последние годы имеется довольно много экспериментальных и теоретических работ по вопросу изучения переноса энергии между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов при соударении атомов между собой и при соударении их с атомами инертных газов. Эффективность этого переноса возбуждения характеризуют эффективные сечения удара.

Эффективные сечения, которые определены эксперимен-

тально /18-19/ и теоретически /20-24/ показывают, что эффективность передачи энергии между компонентами тонкой структуры при переходе от $\Delta E \ll kT$ к $\Delta E \gg kT$ уменьшается на 7 порядков.

Эксперименты по ширине спектральных линий в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов показывают, что при $\Delta E > kT$ перераспределение энергии между соударяющимися атомами, очевидно, мало эффективно. Изменение ширины спектральных линий при $\Delta E < kT$ в сенсibilизированной флуоресценции невозможно обнаружить из-за малого эффекта превращения энергии.

Л и т е р а т у р а.

1. J. Franck, *Zs. f. Phys.*, 9, 259, 1922.
2. J. Franck, P. Jordan, *Anregung von Quantensprünge durch Stöße*, Springer, Berlin, 226, 1926.
3. H. Beutler, B. Josephy, *Zs. f. Phys.*, 53, 747, 1929.
4. С. Э. Фриш, Э. К. Краулия, ДАН, 101, 837, 1955.
5. H. Friedrich, R. Seiwert, *Ann. d. Phys.*, 20, 215, 1957.
6. Я. Ф. Шайцан, Э. К. Краулия, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Рига, 1968.
7. S. Hagen, R. Ritschl, *Spectrochim. Acta*, 7, 477, 959.
8. G. Cario, *Zs. f. Phys.*, 10, 185, 1922.
9. G. Cario, J. Franck, *Zs. f. Phys.*, 17, 202, 1923.
10. F. Rasetti, *Nature*, 118, 47, 1926.
11. B. C. Hudson, B. Curnutte, *Phys. Rev.*, 152, 57, 1966.
12. Anderson, Mc Farland, *Phys. Rev.*, 119, 693, 1960.
13. Дж. Хастед, Физика атомных столкновений, 1965.
14. М. Л. Сосинский, Е. Н. Морозов, *Опт. и спектр.*, 18, 510, 1965.
15. С. Я. Лица, Э. К. Краулия, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Рига, 1968.
16. Л. М. Биберман, Е. М. Новородская, ДАН, 106, 35, 1956.
17. М. Л. Янсон, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Рига, 1968.

М. Л. Я н с о н.

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ПЕРЕДАЧИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ ПАРОВ
МЕТАЛЛОВ И ГАЗОВ.

Экспериментальные и теоретические исследования по сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов и газов показывают, какое существенное значение имеет энергетический резонанс при передаче энергии возбуждения в атомных столкновениях. Кроме эффекта резонанса должно существовать также правило сохранения моментов количества движения. В настоящее время известно несколько правил отбора при соударениях атомов.

В 1927 г. Вигнер /1/ сформулировал правило отбора о полном сохранении общего спинового момента при столкновении двух атомов.

Если S_1 и S_2 являются квантовыми числами, характеризующими спиновые моменты первого и второго атома до столкновения, а S_1' и S_2' - те же квантовые числа после столкновения, то общий спиновый момент до столкновения S принимает одно из следующих значений:

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots |S_1 - S_2|$$

$$S' = S_1' + S_2', S_1' + S_2' - 1, \dots |S_1' - S_2'|$$

В случае сохранения общего спина ($\Delta S = 0$) значения S'

должно совпадать с одним из значений S .

Правило Вигнера хорошо подтвердилось измерением эффективных сечений передачи энергии между уровнями гелия $4^1P \rightarrow 4^1D$, $4^1P \rightarrow 4^3D$, $5^1P \rightarrow 5^1D$ и $5^1P \rightarrow 5^3D$ /2-4/. Оба уровня гелия 4^1D и 4^3D имеют одинаковую энергию возбуждения и находятся в хорошем резонансе с уровнем 4^1P (0,006 эв). То же самое относится к уровням 5^1D и 5^3D . В таком случае полученные разные эффективные сечения передачи энергии для синглетных и триплетных уровней должны быть отнесены только к действию закона Вигнера.

Возбужденные синглетные уровни гелия n^1P могут передавать свою энергию возбуждения синглетным n^1D_j или триплетным n^3D_j уровням. Для возбуждения синглетного состояния общий спиновый момент до соударения $S = 1$ и после соударения также $S' = 1$. Для возбуждения триплетных уровней соответственно $S = 1$, но после соударения имеет другое значение $S' = 0$. Поэтому, согласно $\Delta S = 0$, лучше должны возбуждаться синглетные уровни n^1D .

В таблице I даны эффективные сечения, которые получены разными авторами для уровней гелия.

Т а б л и ц а I.

Переход	$\Delta E, \text{эв}$	$Q \cdot 10^{-15}, \text{см}^{-2}$		
		/2/	/3/	/4/
$4^1P \rightarrow 4^1D$	0,006	67	12,3	9,9
$4^1P \rightarrow 4^3D$	0,006	15	2,6	2,48
$5^1P \rightarrow 5^1D$	0,003	51	76,0	17,6
$5^1P \rightarrow 5^3D$	0,003	27	11,9	5,3

Как видно из таблицы I, приведенные эффективные сечения, несмотря на весьма большое различие в абсолютных зна-

чениях, хорошо согласуются с правилом Вигнера, т.е. лучше возбуждаются синглетные уровни гелия.

Однако, правило Вигнера не является строгим правилом отбора. Это связано с тем, что оно по своей сущности должно иметь место только для сталкивающихся атомов, для которых существует $/L, S/$ связь. Но это, как известно, часто не имеет место. В работе /5/ показано, что для nF состояния атома гелия уже не существует строгой $/L, S/$ связи. Это может привести к возбуждению как синглетных, так и триплетных состояний атома.

Для других типов связи физический смысл сохраняет только полный момент электрона и соответственно квантовое число J . В таком случае законы сохранения тоже должны быть отнесены к изменению квантового числа J . Это правило отбора для сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов дал Винанс.

Правило Винанга /6/ утверждает, что полный момент электронов обоих сталкивающихся атомов сохраняется. Такой вывод автор получил из исследования сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и олова и смеси паров ртути и свинца. Энергетическая схема уровней олова, свинца и ртути показана на рис. I.

Винанс считал, что уровни $Sn \ ^3P_1^0$ и $Sn \ ^3P_0^0$ возбуждаются только в ударениях с метастабильными атомами ртути $Hg \ ^3P_0^0$. При фотографической регистрации спектра сенсibilизированной флуоресценции олова было обнаружено, что интенсивность линии $Sn \ 303,4 \text{ нм}$ ($^3P_0^0 \rightarrow ^3P_1^0$) заметно сильнее, чем интенсивность линии $Sn \ 300,9 \text{ нм}$ ($^3P_1^0 \rightarrow ^3P_1^0$). Подобная картина наблюдалась для свинца: линия $Pb \ 368,3 \text{ нм}$ ($^3P_0^0 \rightarrow ^3P_1^0$) возбуждалась сильнее, чем линия $Pb \ 363,9 \text{ нм}$ ($^3P_1^0 \rightarrow ^3P_1^0$). На основе этих результатов автор сделал вывод, что с большей вероятностью возбуждаются те уровни, для возбуждения которых сумма электронных моментов обоих сталкивающихся атомов до и после соударения остается неизменной, т.е. $\Delta J = 0$. Если вывод Винанга ясен с точки зрения неупругих соударений, то этого нельзя сказать в отношении правильного объяснения эксперимента.

ных результатов. Во-первых, выводы Винакса основаны только на измерении относительных интенсивностей двух спектральных линий. Однако уровень $3P_1^0$ разрушается спонтанно не только переходом $3P_1^0 \rightarrow 3P_1$ (λ 300,9 нм), но также переходами $3P_1^0 \rightarrow 3P_2$ (λ 317,5 нм) и $3P_1^0 \rightarrow 3P_0$ (λ 286,3 нм). Поскольку эффективные сечения пропорциональны общему квантовому потоку с исследуемого уровня, то для правильной интерпретации полученных результатов необходимо было учитывать также переходы $3P_1^0 \rightarrow 3P_0$ и $3P_1^0 \rightarrow 3P_2$. Во-вторых, в эксперименте Винакса использованы высокие температуры и высокие давления паров (подогрев водородной горелкой), поэтому сильное влияние на измеренные интенсивности могли оказать реабсорбция и диффузия излучения, а приведенные Винаксом отношения интенсивностей не соответствуют первоначальным интенсивностям при возбуждении в элементарном акте. По этим

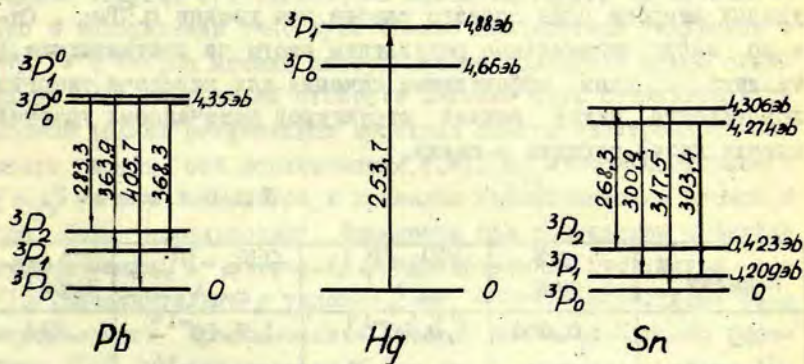


Рис. I.

же причинам не обосновано сравнение Винансом относительных интенсивностей указанных линий в сенсibilизированной флуоресценции с интенсивностями их в дуге. В дуге из-за одновременного действия радиационных и ударных процессов интенсивности близких по длине волны линий уравниваются. Кроме того, нужно отметить, что по результатам работы /7/ спектральные линии $\text{Sn } 303,4 \text{ нм}$ и $\text{Pb } 368,3 \text{ нм}$ обладают большей вероятностью излучения, чем линии $\text{Sn } 300,9 \text{ нм}$ и $\text{Pb } 363,9 \text{ нм}$. Остается также невыясненным вопрос о непосредственном возбуждении уровней $\text{Sn } 3\text{P}_{1,0}^0$ и $\text{Pb } 3\text{P}_{1,0}^0$ от довольно далеко отстоящего уровня ртути $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ (ΔE больше 0,30 эв). При столь больших давлениях ртути (1-150 мм рт.ст.) в возбуждении указанных уровней могли участвовать молекулы Hg_2^3O^- /8/.

Правило Винанса о сохранении полного момента экспериментально не подтверждается при передаче энергии столкновениями. Особенно отчетливо невыполнение $\Delta J = 0$ проявляется при исследовании передачи энергии между резонансными уровнями $n^2\text{P}_{1/2} \rightleftharpoons n^2\text{P}_{3/2}$ щелочных металлов. В соответствии с правилом Винанса, уровни $n^2\text{P}_{3/2}$ должны возбуждаться при ударах второго рода гораздо слабее, чем уровни $n^2\text{P}_{1/2}$. Однако экспериментальные результаты этого не подтверждают. В таблице 2 даны эффективные сечения для передачи энергии возбуждения между тонкой структурой резонансных уровней натрия, калия, рубидия и цезия.

Т а б л и ц а 2.

Элемент	ΔE , эв	$Q(^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2})$, см^2	$Q(^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2})$, см^2	Литература
Na	0,002	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	/9/
K	0,007	$0,6 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	/10/
Rb	0,030	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	/11/
Cs	0,070	$13,0 \cdot 10^{-16}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$	/12/

Как следует из табл.2, при малых значениях расщепления ре-

зонансных уровней (натрий, калий) эффективное сечение возбуждения уровней $n^2 P_{3/2}$ обладает даже большим значением, чем для возбуждения уровня $n^2 P_{1/2}$. Измеренное отношение эффективных сечений было близко к теоретически ожидаемому из принципа детального равновесия $Q_1 : Q_2 = (g_1 : g_2) e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$, где g_1 и g_2 — статистические веса уровней. Большие эффективные сечения возбуждения уровней цезия $n^2 S_{1/2}$, $n^2 D_{3/2}$, $n^2 F_{5/2}$, $n^2 F_{7/2}$ в сенсibilизированной флуоресценции смеси $Ca - Cs / 13 /$ также противоречат закону Винанса.

Правило отбора можно рассматривать не только в отношении сохранения полного электронного момента соударяющихся атомов, но также в отношении проекции полного момента вдоль оси столкновения. В работе Краузе, Чапмана и Брокмана /14/ исследовалась передача энергии возбуждения между тонкой структурой резонансных уровней калия $4^2 P_{3/2}$ и $4^2 P_{1/2}$. При низком давлении паров калия были получены большие значения эффективных сечений, и притом одинаковые для прямых и обратных переходов.

Отсутствие пропорциональности эффективных сечений передачи энергий статистическим весам как будто бы означало, что в возбуждении участвуют только земановские подуровни с $m_{jz} = \pm 1/2$. По мнению авторов, такое положение можно объяснить новым правилом отбора: в системе двух сталкивающихся атомов должна сохраняться проекция общего электронного момента вдоль оси столкновения, т.е. $\sum m_{jz} = const$. Соотношение $\sum m_{jz} = const$ относится к правилам ориентирования атомов, и оно было использовано Франценом при обсуждении эффектов столкновения в оптически ориентированном рубидиевом паре /15/. Дополнительно к условию $\sum m_{jz} = const$ необходимо было использовать предположение, которое высказал Каствлер в работе /16/. Оно заключается в том, что состояние атома $S_{1/2}$ вследствие сферической симметрии является мало чувствительным к деполаризующим столкновениям. Такое дополнительное условие необходимо, чтобы исключить из рассмотрения возбуждение уровней калия с $m_{jz} = \pm 3/2$ за счет переориенти-

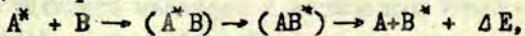
рования момента в основное состояние $S_{1/2}$ во время столкновения ($m_{j_{12}} = +1/2 \leftrightarrow m_{j_{12}} = -1/2$).

Однако, приведенное Краузе правило о сохранении проекции полного момента подобно правилу Винанса экспериментально не подтверждается при передаче возбуждения. На это указывают дальнейшие исследования в парах цезия /12/ и рубидия /11/ (табл. 2).

Все вышеуказанные правила отбора для сенсibilизированной флуоресценции основаны на рассмотрении сохранения моментов начальных и конечных состояний сталкивающихся атомов, но не рассматривают процессы, проходящие при сближении атомов.

В случае нецентральных соударений при одновременном взаимодействии сближающихся атомов, появляется центробежный барьер, в результате которого образуется вращающаяся квазимолекула /17/. Она обладает определенным моментом вращения, и его необходимо учитывать совместно с электронным моментом молекулы при рассмотрении вопроса о сохранении моментов в передаче энергии.

С другой стороны, процесс передачи энергии можно рассматривать, основываясь на представлении о том, что во время существования квазимолекулы происходит переход с одной потенциальной кривой квазимолекулы на другую с последующей диссоциацией /18-23/. Схематически такой процесс можно изобразить следующим образом:



где ΔE - разность энергии возбуждения атомов A^* и B^* .

Этот процесс по существу соответствует преддиссоциации двухатомных молекул. Поэтому можно ожидать, что при передаче энергии в атомных столкновениях выполняются те же самые правила отбора, которые имеют место при преддиссоциации молекул.

Винанс уже пытался применять правила преддиссоциации при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов /6/. Только он не рассматривал конкретную молекулярную

связь, которая образовалась при сближении атомов, и поэтому в работе осталась неясной корреляция между атомными и молекулярными квантовыми числами, т.е. Винанс не мог знать какой конкретный вид правила преддиссоциации применять, так как для разных молекулярных связей правила преддиссоциации различаются /24, 25/.

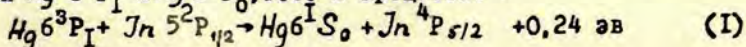
В настоящей работе используем правило преддиссоциации для случая связи Гунда "с" при объяснении возбуждения уровня $J_n \ ^4P_{5/2}$ в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Jn$.

Результаты работы /26/ позволяют сделать вывод, что возбужденная молекула $HgJn$ имеет связь типа Гунда "с". Такой тип связи по сравнению с типом "а" и "в" характерен для более тяжелых молекул, в особенности при больших меядерных расстояниях, например, для возбужденной молекулы Hg_2 /27/.

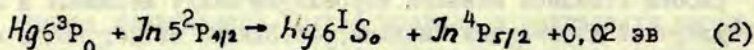
В случае связи Гунда "с" правило отбора для молекулярного квантового числа Ω , связанного с атомными квантовыми числами J_1 и J_2 , можно записать в виде $\Delta \Omega = 0, \pm 1$. Для квантового числа полного момента молекулы K , учитывающего дополнительно вращение молекулы ($K = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$), имеет место соотношение $\Delta K = 0$. Последнее условие всегда может выполняться для преддиссоциации при столкновениях, особенно в случаях более тяжелых молекул ($HgJn$), когда имеется много близколежащих вращательных уровней и определенное распределение молекул по ним в пределах кинетической энергии атома.

Исследование сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Jn$ с азотом показало, что уровень индия $\ ^4P_{5/2}$, находящийся в хорошем энергетическом резонансе с уровнем $Hg \ 6^3P_0$ ($\Delta E = 0,02$ эв), не возбуждается от уровня $Hg \ 6^3P_0$, а от уровня $Hg \ 6^3P_1$ ($\Delta E = 0,24$ эв) /8/. Такое несоответствие с эффектом резонанса может быть связано с правилами отбора.

Уровень индия $\ ^4P_{5/2}$ при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и индия может возбуждаться от уровней $Hg \ 6^3P_1$ и $Hg \ 6^3P_0$, т.е. в процессах



и



Если обозначить через Ω' полное квантовое число для молекулярного состояния $\text{HgJn}(6^3\text{P}_{1,0}, 5^2\text{P}_{1/2})$ и Ω'' соответственно для $\text{HgJn}(6^1\text{S}_0, 4^2\text{P}_{5/2})$, то для Ω' и Ω'' имеем следующие значения в процессе (1):

$$\Omega' = 3/2, 1/2, 1/2; \quad \Omega'' = 5/2, 3/2, 1/2;$$

и в процессе (2):

$$\Omega' = 1/2; \quad \Omega'' = 5/2, 3/2, 1/2.$$

Нетрудно убедиться, что при $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ для реакции (1) возможно больше количество комбинаций молекулярных термов, чем для реакции (2). Если указанные молекулярные термы пересекаются, то такое увеличение количества точек пересечения потенциальных кривых, в которых может происходить переход, приводит к увеличению эффективных сечений передачи энергии /19, 20, 21/. Этим можно объяснить преобладающую роль реакции (1) по отношению к реакции (2).

Применение правила отбора преддиссоциации для связи Гунда "с" позволяет также объяснить весьма сильное возбуждение уровней $\text{Jn}6^2\text{D}_{5/2}$, $\text{Jn}4^2\text{F}_{5/2}$ и $\text{Jn}4^2\text{F}_{7/2}/26/$, которые вследствие правила отбора Винанса должны были слабо возбуждаться.

Необходимо отметить, что при соударениях тяжелых атомов (пары тяжелых металлов) может образоваться квазимолекула Гунда "с". Это особенно должно иметь место в случаях нецентральных воударений, когда появляется центробежный барьер /17/ и вращающаяся квазимолекула образуется при больших междудерных расстояниях. Если при столкновениях образуется квазимолекула, имеющая связь Гунда "а" или "в", то применение правила отбора преддиссоциации приводит к закону Вигнера ($\Delta S = 0$), который является единственным до сих пор экспериментально подтвержденным правилом отбора.

1. E. Wiezner, *Gott. Nachr.*, 375, 1927.
2. W. Maurer, R. Wolf, *Zs. f. Phys.*, 115, 410, 1940.
3. D. T. Stewart, E. Gabathuler, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 473, 1959.
4. K. Hoffmann, *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 7, 276, 1965.
5. R. M. St. John, R. G. Fowler, *Phys. Rev.*, 122, 1813, 1961.
6. J. G. Winans, *Rev. Mod. Phys.*, 16, 175, 1944.
7. Ч. Корлисс, У. Бозман, Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов, М., 1968.
8. М. Л. Янсон, Э. К. Крауляня, Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
9. R. Seiwert, *Ann. d. Phys.*, 18, 35, 1956.
10. K. Hoffmann, R. Seiwert, *Ann. d. Phys.*, 7, 72, 1961.
11. A. G. Rae, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 43, 1575, 1965.
12. M. Czajkowski, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 43, 1259, 1965.
13. Я. Ф. Шайцан, Э. К. Крауляня, Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
14. C. D. Chapman, L. Krause, J. H. Brockman, *Canad. J. Phys.*, 42, 535, 1964.
15. W. Franzen, *Phys. Rev.*, 115, 850, 1959.
16. A. Kastler, *J. Opt. Soc. Am.*, 47, 460, 1957.
17. D. E. Stogryn, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 31, 1531, 1959.
18. L. Landau, *Phys. Zs. Sow.*, 2, 46, 1932.
19. C. Zener, *Proc. Roy. Soc.*, 137, 696, 1932.
20. D. R. Bates, *Proc. Roy. Soc.*, A257, 22, 1960.
21. Б. М. Смирнов, *ЭТФ*, 45, 155, 1963; *ЭТФ*, 51, 466, 1966.
22. Е. Е. Никития, *Опт. и спектр.*, II, 452, 1961.
23. М. А. Кожушнер, В. С. Саянов, *Опт. и спектр.*, 15, 734, 1963.
24. R. Kronig, *Zs. f. Phys.*, 62, 300, 1930.
25. Г. Герцберг, *Спектры и строение двухатомных молекул*, М., 1949.

26. R. Z. Purbrick, Phys. Rev., 81, 89, 1951.
27. S. Mrozowski, Zs. f. Phys., 106, 458, 1937.
28. М. Л. Янсон, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.

Ю. А. С и л и н ь ш.

КИНЕТИКА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ.

Изучение кинетики флуоресценции широко используется для исследования разных кристаллических и жидких сред в физике полупроводников, твёрдого тела и органической химии. В сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов кинетика почти не изучена. Это связано с трудностями выбора достаточно интенсивного источника световых импульсов. Также из-за малой интенсивности спектральных линий сенсibilизированной флуоресценции и высокой чувствительности, которая необходима для регистрирующей установки. Обычные импульсные источники света непригодны для возбуждения сенсibilизированной флуоресценции паров металлов, так как необходимы узкие и немногочисленные (обычно одна) возбуждающие линии. Такие требования не могут удовлетворить ни импульсные лампы, ни искровой разряд. Модуляция света механическим способом опять не дает достаточно крутые фронты светового импульса, поскольку для эффективного возбуждения используется широкий поток света, а ячейки Керра теряют свои свойства при облучении интенсивным ультрафиолетовым излучением.

Одним из способов, дающим более или менее удовлетворительные световые импульсы в ультрафиолетовой области спектра, оказалась электрическая модуляция высокочастотного разряда в безэлектродных лампочках. В настоящей работе использовались лампочки, наполненные ртутью, потому что ртуть является одним из компонентов смесей паров металлов в мно-

гих исследованиях сенсibilизированной флуоресценции /1, 2, 3/. Эти лампочки были самыми лучшими по спектральному составу. Они в излучении дали в основном линию Hg 253,7 нм, а модуляция высокочастотного поля дала возможность получить световые импульсы длительностью порядка 5 мксек и крутизной фронта порядка 3 мксек (для линии 253,7 нм). Лампочки были такими же, как в работе /4/ и наполнялись аргоном при давлении порядка 0,8 мм рт.ст. Для питания лампочек использовался генератор импульсного высокочастотного поля. Электрическая схема генератора дана на рис.1.

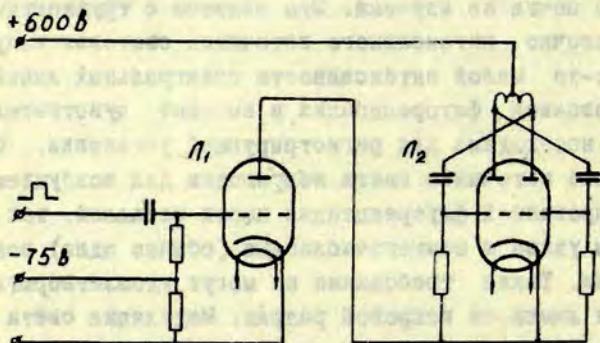


Рис.1.

Лампа L_1 обеспечивала стопроцентную анодную модуляцию высокочастотных колебаний, генерируемых лампой L_2 . Поскольку анодное напряжение на лампе L_2 появлялось только на время импульса, то оказалось возможным форсировать напряжение до 600 в, что дало заметное увеличение интенсивности световых импульсов. Эффективным оказалось также охлаждение лампочек воздушной струей.

Хотя ртутные безэлектродные лампочки давали интенсив-

ные импульсы света возбуждающей линии $Hg\ 253,7\text{ нм}$, оказалось, что нельзя получить крутые фронты светового импульса. В этом основную роль играли физические процессы в самих лампочках высокочастотного разряда. Электрическая схема обеспечивала крутизну фронта импульса высокочастотного разряда $0,1\text{ мксек}$, а световой импульс получился с фронтом порядка 3 мксек . Такая разность в длительностях фронтов появлялась из-за пленения излучения в самой лампочке, и, наверно, играли роль также и процессы перекачки и задержки высвечивания, подобные описанным в работе /5/. При этом необходимо отметить, что импульс света линии $Hg\ 253,7\text{ нм}$ отличался от импульсов света других спектральных линий ртути /313,2, 435,8, 546,0 нм/, как это видно на рис.2.

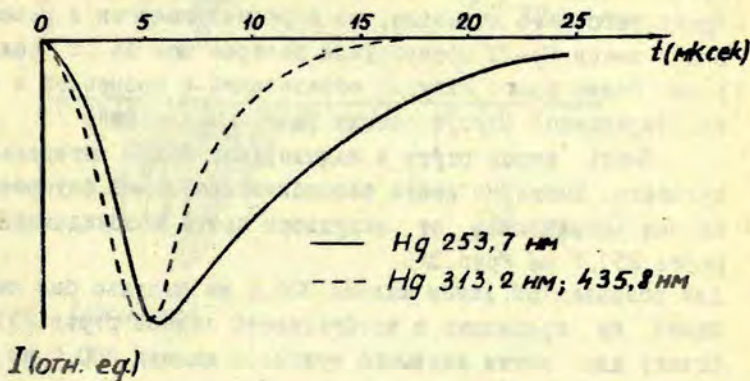


Рис.2.

В результате всех выше указанных процессов сферические безэлектродные лампочки не дали возможности узнать процессы, которые совершались в сенсibilизированной флуоресценции быстрее чем за 10^{-5} сек. Это очень ограничивало область экспериментальных возможностей распознавания роли молекулярных и метастабильных образований в атомных столкновениях.

При изучении кинетики сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов использовалась экспериментальная установка, подобная /1, 2, 3/, отличающаяся только источником возбуждающего света и регистрирующей системой. Система регистрации света состояла из фотоэлектронного умножителя с катодным повторителем и осциллографа. На экране осциллографа наблюдались формы импульсов возбуждающего света и λ -линий сенсibilизированной флуоресценции.

При наблюдении сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия не было обнаружено никакой разницы в формах импульсов возбуждающего света и линий λ 323,0 нм, 351,9 нм, 377,6 нм и 535,0 нм сенсibilизированной флуоресценции Hg- λ . Это показало основную роль линии Hg 253,7 нм при возбуждении сенсibilизированной флуоресценции таллия. Кроме того, это доказало, что передача энергии и высвечивание в смеси Hg- λ происходили быстрее чем за 10^{-5} сек и что роль более долго живущих образований и процессов в сенсibilизированной флуоресценции таллия незаметна.

Смесь паров ртути и кадмия дала более интересные результаты. Импульсы света сенсibilизированной флуоресценции кадмия отличались от импульсов света возбуждающей линии ртути 253,7 нм /рис. 3/.

Для резонансной линии кадмия 326,1 нм импульс был явно удлинен по сравнению с возбуждающей линией ртути 253,7 нм. Однако для линии видимого триплетта кадмия 480,0 нм импульс высвечивания тоже не был похож на импульс линии ртути 253,7 нм. Из-за малой интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции кадмия более точное определение длительностей послесвечения не удалось.

Длительности линий сенсibilизированной флуоресценции кадмия показывали, что в возбуждении сенсibilизированной флуоресценции атомов кадмия участвует не только линия ртути 253,7 нм и что механизм передачи энергии более сложный.

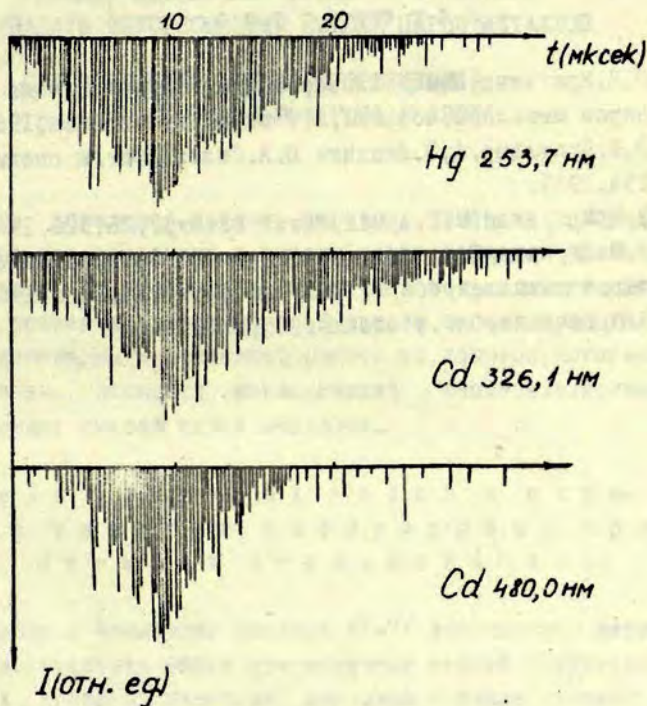


Рис. 3.

При исследовании сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и цинка интенсивности спектральных линий цинка были недостаточными для определения длительности послесвечения.

Первые попытки по наблюдению кинетики сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов показывают це-

лесообразность продолжения исследований, необходимо только усовершенствование экспериментальной аппаратуры.

Л и т е р а т у р а .

1. Э.К. Краулия, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
2. Э.К. Краулия, А. Э. Лездинь, Ю. А. Силянь, Опт. и спектр., 19, 154, 1965.
3. Э.К. Краулия, М. Г. Арман, Опт. и спектр., 26, 506, 1969.
4. М. П. Огриньш, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
5. О. П. Бочкова, Опт. и спектр., 25, 815, 1968.

А.Э.Л е з д и н ь .

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОЧНЫХ ГАЗОВ НА СЕНСИБИЛИ-
ЗИРОВАННУЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ.

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
 $Hg - Tl$ С ПРИМЕСЬЮ АРГОНА И АЗОТА.

Чтобы детальнее изучить передачу энергии возбуждения в атомных столкновениях, к смесям паров металлов прибавляют разные газы. В литературе имеется довольно много работ о влиянии примесных газов на возбуждение атомов при столкновениях. Рассмотрим в настоящей работе те вопросы, которые непосредственно касаются исследований сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов.

Р о л ь и н е р т н ы х г а з о в в п е р е д а ч е э н е р г и в о з б у ж д е н и я п р и а т о м н ы х с т o л k н o v e n и я х .

В работах канадских физиков /I-7/ исследована передача энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры резонансных уровней щелочных металлов и также тушение этих уровней. Наблюдалось, что инертные газы эффективно участвуют в передаче энергии между компонентами тонкой структуры при небольшом энергетическом дефекте ΔE . С увеличением разности энергий между уровнями тонкой структуры сечения резко уменьшаются. Например, если для калия эффективное сечение Q при передаче энергии между $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ уровнями ($\Delta E = 0,007$ эв) с инертными газами по порядку величины 10^{-15} см², то для цезия ($\Delta E = 0,070$ эв) соответствующие Q по порядку величины 10^{-20} см².

Сечения тушения резонансных уровней щелочных металлов у инертных газов небольшие. В работе /6/ исследовано тушение резонансного излучения натрия инертными газами при помощи наблюдения длительности высвечивания резонансных линий натрия. На время высвечивания не влияли инертные газы до давления 800 мм рт.ст. По чувствительности аппаратуры установлено, что сечения тушения инертными газами не превышают 10^{-18} см². При впуске инертного газа в трубку флуоресценции наблюдалось сильное уменьшение интенсивности флуоресценции, иногда до 30%. Это уменьшение интенсивности авторы статьи /6/ объясняют уширением резонансной линии натрия из-за давления, возможным наличием небольших следов активных примесей в инертных газах и изменением давления натрия. Из этого следует, что для точного определения сечений тушения недостаточно только измерения интенсивностей линий а необходимо измерить также ширину спектральных линий, концентрации атомов и т.п.

То, что инертные газы имеют малые сечения тушения возбужденных резонансных уровней, подтверждают и другие работы, например, измерения Дженкинса /8-10/ в пламени по тушению резонансных уровней *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* и *Tl*, а также работы Баррата и др. /11/ и Кунингхама и Олсена /12/ по тушению уровня ртути *Hg 6³P₁*.

Из сказанного следует, что, во-первых, инертные газы слабо тушат возбужденные атомы и, во-вторых, большие эффективные сечения имеются только для передачи энергии между близко лежащими энергетическими состояниями, т.е., при достаточно больших давлениях инертных газов устанавливается равновесное распределение заселенностей в близких энергетических состояниях. Отсюда следует вывод, что инертные газы участвуют при передаче энергии только в следующих процессах: 1) уменьшают столкновения атомов и молекулярных образований со стенками и в связи с этим уменьшают потерю метастабильных атомов и молекул на стенках; 2) способствуют образованию возбужденных молекул в тройных столкновени-

ях, унося излишек энергии при столкновениях; 3) уширяют и смещают спектральные линии из-за давления.

Всё выше сказанное справедливо в случае, когда энергия исследуемых возбужденных атомов намного меньше энергии возбуждения употребляемого инертного газа. Такие условия соответствуют сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов.

Передача энергии возбуждения от $Hg\ 6^3P_1$ на $Hg\ 6^3P_0$ добавочными газами.

В экспериментах по сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов часто используют ртуть как компонент от которого происходит передача энергии возбуждения другому атому. Ртуть возбуждается излучением $Hg\ 253,7\ \text{нм}$ до уровня 6^3P_1 . Для выяснения дальнейшей передачи энергии от ртути к другим металлам необходимо знать населенность метастабильного уровня ртути 6^3P_0 , в заселении которого также участвуют атомы ртути 6^3P_1 . В работе МакКоубри /13/ наблюдалось заселение метастабильного уровня 6^3P_0 в чистых парах ртути при возбуждении ртути одной только линией $Hg\ 253,7\ \text{нм}$.

Очень эффективно передача энергии между уровнями $Hg\ 6^3P_1$ и $Hg\ 6^3P_0$ осуществляется тогда, когда к чистой ртути прибавляет азот. Имеется много работ, где исследовался этот процесс. Рассмотрим работы Гатске /14/, Бигеон и Коля /15-17/, Каллеара и Вильямса /18/ и Каллеара и Норша /19/. В работах /15-17/ рассматривается процесс $Hg\ 6^3P_1 + N_2(\nu=0) \rightleftharpoons Hg\ 6^3P_0 + N_2(\nu=1)$, т.е., как при передаче энергии с $Hg\ 6^3P_1$ на $Hg\ 6^3P_0$ возбуждается первый колебательный уровень азота. При этом обратные переходы зависят от заселенности первого колебательного уровня азота $N_2(\nu=1)$. При прибавлении азота в чистой ртути соотношение населенностей $Hg\ 6^3P_1$ и $Hg\ 6^3P_0$ зависит от заселения основного и перво-

го колебательного уровня азота. Заселение первого колебательного уровня азота зависит от температуры. Так что, если температура выше, то обратные переходы с метастабильного уровня ртути на 6^3P_1 будут больше и заселенность обоих уровней ртути выравнивается. Каллеар и Вильямс /18/ нашли, что при $293^{\circ}K$ равновесное распределение между $Hg\ 6^3P_1$ и $Hg\ 6^3P_0$ уровнями составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ и что это равновесие при давлении азота 100 мм рт.ст. установилось приблизительно за 10^{-7} сек.

Гатске /14/ исследовал зависимость концентрации $Hg\ 6^3P_0$ от давления азота и окиси углерода. На рис. I приведены его результаты. На рисунке дана зависимость поглощения линии $Hg\ 404,7$ нм от давления N_2 и CO .

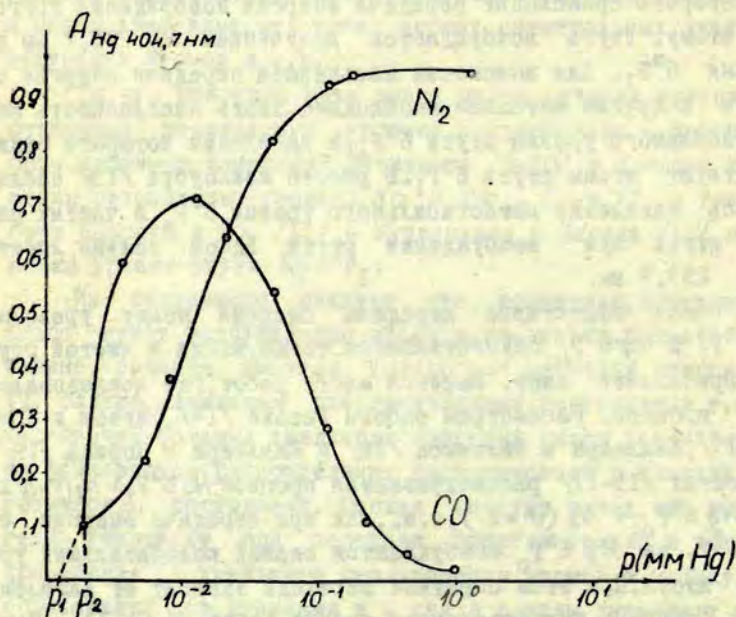


Рис. I.

Буквой p_1 обозначено поглощение ртутной линии 404,7 нм п

вымороженной ртути, а с p_2 - поглощение $Hg \lambda 404,7$ нм чистой ртути при комнатной температуре. Точка p_2 на рис. I показывает, что небольшое поглощение линии $Hg 404,7$ нм наблюдается в чистых парах ртути, когда отсутствует азот или окись углерода. Это указывает на наличие атомов $Hg 6^3P_0$ в чистых парах ртути. Кроме того, из рисунка видно, что при небольших давлениях окись углерода гораздо эффективнее заселяет метастабильный уровень ртути, чем азот, но окись углерода также имеет большое сечение тушения уровня $Hg 6^3P_0$ /18, 20, 21/, и этим объясняется дальнейший спад кривой абсорбции при увеличении давления окиси углерода. Азот, например, не тушит $Hg 6^3P_0$, и поэтому достигается насыщение поглощения.

В работах /18, 19/ исследовалось участие разных примесей в передаче энергии возбуждения от уровня $Hg 6^3P_1$ на уровень $Hg 6^3P_0$. Авторы нашли, что в этом процессе активно участвуют, помимо азота и окиси углерода, также H_2O и D_2O .

Из рассмотренных работ видно, что передача энергии с уровня ртути $Hg 6^3P_1$ на метастабильный уровень $Hg 6^3P_0$ происходит в чистых парах ртути даже при комнатной температуре. Однако особенно эффективно передача энергии от $Hg 6^3P_1$ к $Hg 6^3P_0$ осуществляется в присутствии азота, когда населенность уровня $Hg 6^3P_0$ может на несколько порядков превышать населенность уровня $Hg 6^3P_1$.

Образование молекул $Hg_2(A^2I_u)$ и $Hg_2(A^3O_u^-)$

Дальше рассмотрим образование молекул $Hg_2(A^2I_u)$ и $Hg_2(A^3O_u^-)$ в чистых парах ртути и в присутствии азота. Молекулам $Hg_2(A^2I_u)$ и $Hg_2(A^3O_u^-)$ соответствует высвечивание по- лос 335,0 нм и 485,0 нм. За основу возьмём работу МакАлдуфа, и Дрисдале и Ле Рой /22/ как наиболее хорошо разъясняющее все экспериментально наблюдаемые факты.

Континуумы флуоресценции, связанные с электронно возбужденными уровнями молекулы Hg_2 , широко исследовались в чистых парах ртути при относительно высоких температурах.

Оказалось, что излучение континуума при 485,0 нм имеет большое время жизни, и поэтому Релей /24/ и Филипс /25/ могли его наблюдать на некотором расстоянии от района возбуждения. Релей /26/ также показал, что газ, излучающий этот континуум, содержит метастабильные атомы ртути $Hg\ 6^3P_0$. В присутствии азота континуум наблюдался при комнатной температуре ртути. Обычно, согласно Мрозовскому /27/, принимается, что за полосу 485,0 нм ответственна молекула ртути $Hg_2(A^3O_{\bar{u}})$.

МакКоубри /13/ исследовал пары ртути при 473°K и нашел одновременное высвечивание обеих полос 485,0 нм и 335,0 нм. Он предполагал, что полоса 335,0 нм возникает при спонтанном излучении молекулы $Hg_2(A^3O_{\bar{u}})$, а полоса 485,0 нм возникает при тройных столкновениях молекулы $Hg_2(A^3O_{\bar{u}})$ с двумя невозбужденными атомами ртути. Это разъяснение отличается от принятого ранее Мрозовским /27/, что источником полосы 335,0 нм является молекула $Hg_2(A^3I_u)$. Берберет и Кларк /28/ исследовали полосу λ 485,0 нм в присутствии азота. Они постулировали, что в тройных столкновениях (метастабильный атом ртути, нормальный атом ртути и молекула азота) образуется возбужденная молекула ртути, которая распадается и излучает полосу 485,0 нм.

МакАлдуф, Дрисдале, Ле-Рой /22/ исследовали зависимость интенсивности полос 335,0 нм и 485,0 нм от концентраций $Hg\ 6^3P_0$, $Hg\ 6^1S_0$ и N_2 . Они констатировали, что контур обеих полос не зависит как от давления ртути, так и от давления азота. Установлено, что при постоянной концентрации невозбужденных атомов ртути (давление $Hg\ 10,78 \times 10^{-4}$ мм рт. ст.) интенсивность полосы 485,0 нм пропорциональна произведению концентраций метастабильных атомов ртути и азота. Если поддерживать постоянное давление азота, то интенсивность полосы 485,0 нм будет пропорциональна произведению концентраций метастабильных и невозбужденных атомов ртути. Из этого сделано заключение, что в общем случае интенсивность полосы 485,0 нм пропорциональна $Hg\ 6^3P_0$, $Hg\ 6^1S_0$ и N_2 -во всяком случае в районе использованных давлений азота, т.е.

от 20 до 125 мм рт.ст. (давление ртути менялось от $2,34 \cdot 10^{-4}$ до $10,78 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.). Определено, что отношение интенсивностей полос 485,0 нм и 335,0 нм линейно зависит от концентрации азота. По полученным зависимостям МакАлдуф и Ле-Рой вносят коррекции в механизм образования и дезактивации уровней $Hg\ 6^3P_I$, $Hg\ 6^3P_0$ и в механизм излучения полос 335,0 нм и 485,0 нм, данный им в работе /23/. Предполагается следующие процессы (знак "*" обозначает колебательно возбужденную молекулу) /22/:

- (I) $Hg\ 6^1S_0 + h\nu\ (253,7\ \text{нм}) = Hg\ 6^3P_I$
- (2) $Hg\ 6^3P_I = Hg + h\nu\ (253,7\ \text{нм})$
- (3) $Hg\ 6^3P_I + N_2 = Hg\ 6^3P_0 + N_2$
- (4) $Hg\ 6^3P_0 = Hg\ 6^1S_0$ (на стенках)
- (5) $Hg\ 6^3P_0 = Hg\ 6^1S_0 + h\nu\ (265,4\ \text{нм})$
- (6) $Hg\ 6^3P_0 + N_2 = Hg\ 6^1S_0 + N_2$
- (7) $Hg\ 6^3P_0 + N_2 = Hg\ 6^3P_I + N_2$
- (8) $Hg\ 6^3P_0 + Hg\ 6^1S_0 = Hg_2(A^3I_u)^*$
- (9) $Hg_2(A^3I_u)^* = Hg\ 6^3P_0 + Hg\ 6^1S_0$
- (10) $Hg_2(A^3I_u)^* + N_2 = Hg_2(A^3I_u)$
- (11) $Hg_2(A^3I_u)^* + N_2 = 2\ Hg\ 6^1S_0 + N_2$
- (12) $Hg_2(A^3I_u) = 2\ Hg\ 6^1S_0 + h\nu\ (335,0\ \text{нм})$
- (13) $Hg_2(A^3I_u) + N_2 = Hg_2(A^3O_u^-) + N_2$
- (14) $Hg_2(A^3O_u^-) = 2\ Hg\ 6^1S_0 + h\nu\ (485,0\ \text{нм})$.

Существенно новое в этом механизме то, что из $Hg\ 6^3P_0$ при столкновениях с нормальными атомами $Hg\ 6^1S_0$ сначала, более вероятно, образуется молекула $Hg_2(A^3I_u)$, а затем молекула $Hg_2(A^3O_u^-)$.

МакКоубри /13/ наблюдал, что отношение интенсивностей $J_{485,0}/J_{335,0}$ в чистых парах ртути меняется пропорционально квадрату давления ртути. Это также разъясняет выше приведенный механизм, ибо в этом случае для прохождения реакции (13) вместо N_2 нужны два невозбужденных атома ртути.

Из всего рассмотренного можно сделать заключение, что для образования молекул $Hg_2(A^3O_u^-)$ и $Hg_2(A^3I_u)$ необходимо наличие метастабильных атомов ртути 6^3P_0 . Образование этих мо-

лекул происходит и в чистых парах ртути, но добавление азота, увеличивающего заселенность $Hg\ 6^3P_0$, намного усиливает образование молекул ртути.

Тушение уровней $Hg\ 6^3P_I$ и $Hg\ 6^3P_0$ примесными газами.

Примесные газы могут не только перевести возбужденные атомы ртути от уровня $Hg\ 6^3P_I$ в уровень $Hg\ 6^3P_0$, но и тушат их до основного состояния атомов. В таблице I приведены сечения для тушения уровней $Hg\ 6^3P_I$ (Q_I) и $Hg\ 6^3P_0$ (Q_0) разными примесными газами /18/.

Т а б л и ц а I.

Газ	$Q_I \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /18/	$Q_0 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /18/	Газ	$Q_I \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /18/	$Q_0 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /18/
Hg	—	$\sim 7,6$	N_2O	12,6	0,51
N_2	0,42	$9,03 \cdot 10^{-6}$	NO	24,7	0,34
H_2	6,01	0,018	CH_4	0,06	0,07
O_2	13,9	0,093	C_2H_6	0,11	0,011
CO	4,07	0,028	C_3H_8	1,60	0,16
CO_2	2,48	0,0014	C_2H_4	22	0,6
H_2O	1,0	0,0066	NH_3	2,9	0,0063
D_2O	0,46	0,0048			

В табл. 2 даны сечения тушения уровня $Hg\ 6^3P_I$, полученные Барратом и др. /11/ и Кунингхамом и Олсеном /12/.

Кунингхам и Олсен считают, что их значения Q_I для N_2 точнее найденной Матландом /29/ (это значение приводится также в работе /18/). Измерения Кунингхама и Олсена произведены при давлениях примесных газов от нескольких сотых мм рт.ст. до нескольких мм рт.ст.

В работе /30/ теоретически рассмотрены столкновения

Т а б л и ц а 2.

Газ	$Q_1 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /I1/	$Q_1 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /I2/	Газ	$Q_1 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /II/	$Q_1 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ /I2/
He	0	0,00	He	8 ± 1	7,59
Ne	0	0,33	N ₂	< 1	2,09
Ar	0	0,44	O ₂	20 ± 2	21,1
Kr	0	0,59	CO	$6,5 \pm 1,0$	2,85
Xe	0	1,03	CO ₂	5 ± 1	8,05

молекул водорода H_2 с возбужденными атомами ртути $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$. В результате получено, что диссоциация молекул H_2 не является главным процессом при столкновениях $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ с H_2 , хотя энергия для диссоциации молекул водорода у атомов $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ достаточна. По результатам расчётов квантовые выходы реакций следующие /30/: $\text{HgH} + \text{H} - 0,16$; $\text{Hg} + 2\text{H} - 0,27$; $\text{Hg} + \text{H}_2^* - 0,57$. Из этого следует, что в столкновениях атомов ртути $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ с молекулой водорода могут образоваться высоковозбужденные соединения, притом сравнительно долгоживущие, которые затем могут участвовать в разных реакциях передачи энергии.

Приведенные результаты показывают, что возбужденный уровень $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ сильно тушится многими примесями, но слабо тушится инертными газами. Метастабильный уровень ртути 6^3P_0 вообще слабо тушится примесными газами (по /18/), но имеет большое сечение тушения с невозбужденными ртутными атомами $\text{Hg } 6^1\text{S}_0$. Тушение $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ атомами $\text{Hg } 6^1\text{S}_0$, по видимому, связано с образованием ртутных молекул.

И с с л е д о в а н и е р о л и п р и м е с е й в с е н с и б и л и з и р о в а н н о й ф л у о р е с ц е н ц и с м е с е й п а р о в м е т а л л о в .

Количество работ, где исследована роль примесей на

сенсibilизированную флуоресценцию паров металлов небольшое. Донат и Лориа выполняли первые работы в 1924-25 годах /31, 32/. Они исследовали смесь паров таллия и ртути с примесью аргона и азота. Полученные ими результаты лишь качественные. Лориа / 32 / нашёл, что прибавление как аргона, так и азота увеличивает интенсивность линий флуоресценции таллия и что добавление в трубку флуоресценции даже $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. азота сильно увеличивает интенсивность флуоресценции таллия. В работе Лориа /32/ зависимость интенсивностей спектральных линий таллия от давления аргона подобна той, которая была в случае азота—сначала резкий прирост интенсивности и дальше после достижения максимума спад интенсивностей. Только в случае аргона необходимые давления газа значительно больше, чем в случае азота. По данным Лориа чистота использованного им аргона 99,8%, при этом главная примесь —азот. Это может быть причиной подобного изменения интенсивностей таллия при прибавлении азота и аргона.

Лориа констатировал, что небольшие примеси кислорода сильно тушат сенсibilизированную флуоресценцию таллия.

Следующая работа по исследованию сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов с примесями выполнена Андерсоном и Макфарландом /33/ в 1960 году. В этой работе рассматривается смесь $Hg - Tl$ с примесями аргона и гелия. Исследования производились при больших давлениях ртути и инертных газов. Температура ртути была от $393^{\circ}K$ до $493^{\circ}K$, и давления гелия и аргона—от 5 мм рт. ст. до 120 мм рт. ст. В результате исследования найдено, что после начального прироста интенсивностей линий таллия следует спад интенсивностей линий таллия. В случае гелия начальный прирост интенсивностей больше, чем для аргона—особенно при более низких температурах ртути, а в остальном изменения интенсивностей спектральных линий таллия от давления аргона и гелия одинаковы. Сплошное увеличение интенсивностей линий излучающихся на основной уровень таллия (не имеющих максимума) объясняется уширением линий при увеличении дав-

ления примесных газов, т.е. уменьшением самопоглощения. Уширение линий может влиять на эффективность возбуждения ртути и в связи с этим на интенсивность линий таллия. Для исследования специфической роли примесных газов необходимы исследования и при более низких давлениях.

В последние годы исследовано влияние аргона и азота на сенсibilизированную флуоресценцию $Hg - Tl$, $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$. Результаты этих исследований опубликованы в работах /34, 35/. В работе /34/ исследовалась сенсibilизированная флуоресценция $Hg - Tl$ с примесями аргона и азота. При добавлении аргона наблюдалось существенное увеличение интенсивностей всех спектральных линий индия с последующим спадом при больших давлениях аргона. С добавлением азота наблюдалось разное изменение заселенностей уровней индия - уменьшается заселенность уровней, которые в близком резонансе с $Hg 6^3P_1$, увеличивается заселенность нижних уровней индия, что указывает на участие в возбуждении индия метастабильных атомов ртути $Hg 6^3P_0$ и молекул ртути, образующихся с участием $Hg 6^3P_0$. На участие метастабильного атома ртути $Hg 6^3P_0$ и молекул $Hg_2 (A^3O_2)$ и $Hg_2 (A^3I_2)$ указывают также эксперименты сенсibilизированной флуоресценции $Hg - Cd$ и $Hg - Zn$ с примесями аргона и азота /35/. Азот тушит $Hg \lambda 253,7$ нм, но в то же время сильно увеличивает интенсивность линий $Zn \lambda 307,6$ нм и $Cd \lambda 326,1$ нм.

Сенсibilизированная флуоресценция $Hg - Tl$ с примесью аргона и азота.

Для выяснения процесса передачи энергии от возбужденного атома ртути $Hg 6^3P_1$ атому таллия ставилась работа по исследованию сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия с примесью аргона и азота. Эти эксперименты являются продолжением работ /36-39/.

Экспериментальная установка

в методика измерений в основном та же, что и в предыдущих исследованиях. Трубка флуоресценции длиной 200 мм с двумя отростками для ртути и таллия. Ртуть возбуждалась только излучением $Hg\ 253,7$ нм от ртутной лампы типа ПРК. Возбуждалась только передняя часть трубки в участке длиной 20 мм. Длинная трубка сделана для лучшего измерения поглощения. Для измерения поглощения использовался как непрерывный спектр вольфрамовой лампы накаливания, так и линии излучения ртути и таллия от высокочастотных безэлектродных лампочек.

Интенсивности спектральных линий таллия и ртути измерены без примесей газов и при добавлении азота или аргона. Давление добавочных газов менялось от тысячных долей мм рт. ст. до 60 мм рт. ст. Измерены не только изменения интенсивностей спектральных линий флуоресценции таллия, но также изменение поглощения линий таллия $377,6$ нм и ртути $253,7$ нм.

Экспериментальные результаты сенсибилизированной флуоресценции $Hg - Tl$, которые получены в $Hg - Tl$ без примесей и при разных давлениях азота, приведены в табл. 3 и изображены на рис. 2. Измерения сделаны, когда температура отростка с таллием была $923^{\circ}K$, температура отростка с ртутью $-310^{\circ}K$, а температура самой трубки флуоресценции $-1010^{\circ}K$. Интенсивность каждой спектральной линии при $Hg - Tl$ без примесей азота принята за единицу. В табл. 3 и на рис. 2 дано относительное изменение интенсивностей спектральных линий таллия и линии $Hg\ 253,7$ нм в зависимости от давления азота.

Отдельно на рис. 3 дается изменение относительных интенсивностей спектральных линий таллия при малых давлениях азота (от 0 до 1,8 мм рт. ст.).

При небольших давлениях азота интенсивности всех спектральных линий таллия за исключением $377,6$ нм, сначала уменьшаются приблизительно до давления азота 0,05 мм рт. ст., дальше интенсивность каждой линии меняется по разному.

Таблица 3.

$\rho(N_2)$ мм	0	0,12	0,82	3,8	10	16,5	22	26	32	49	63
$\lambda_{\text{нм}}$											
535,0	I	1,20	4,30	6,24	6,70	5,65	5,60	5,90	5,90	4,95	4,50
377,6	I	2,38	8,60	12,4	13,1	11,0	10,8	11,4	11,2	9,15	8,20
352,9	I	0,81	1,80	1,53	1,14	0,76	0,75	0,75	0,68	0,48	0,41
351,9	I	0,67	1,66	2,24	2,29	1,81	1,68	1,73	1,69	1,23	1,06
323,0	I	0,50	0,55	0,40	0,31	0,23	0,20	0,19	0,17	0,12	0,09
Hg 253,7	I	1,05	1,05	1,05	1,07	1,06	1,04	0,99	1,02	1,02	1,01

Если сравнивать не изменения интенсивностей спектральных линий таллия, как показано в табл. 3, а сравнивать заселенности уровней таллия и связанное с ними излучение, то получаются относительные числа фотонов, которые даны в табл. 4. Число фотонов $Tl\ 377,6$ нм принято за единицу. Линии таллия, излучающиеся на основной уровень $Tl\ 6^2P_{1/2}$, являются настолько слабыми, что заселенность возбужденных уровней таллия характеризует излучение на метастабильный уровень $Tl\ 6^2P_{3/2}$.

Таблица 4.

Уровень	$\lambda_{\text{нм}}$	Число фотонов, отн. ед.	Уровень	$\lambda_{\text{нм}}$	Число фотонов, отн. ед.
$Tl\ 7^2S_{3/2}$	377,6	I	$Tl\ 6^2D_{3/2}$	352,9	17
$Tl\ 7^2S_{1/2}$	535,0	147	$Tl\ 6^2D_{5/2}$	351,9	54
$Tl\ 8^2S_{1/2}$	323,0	19	Hg 6^3P_1	253,7	1550

На рис. 4 показано изменение относительных интенсивностей спектральных линий таллия в сенсibilизированной

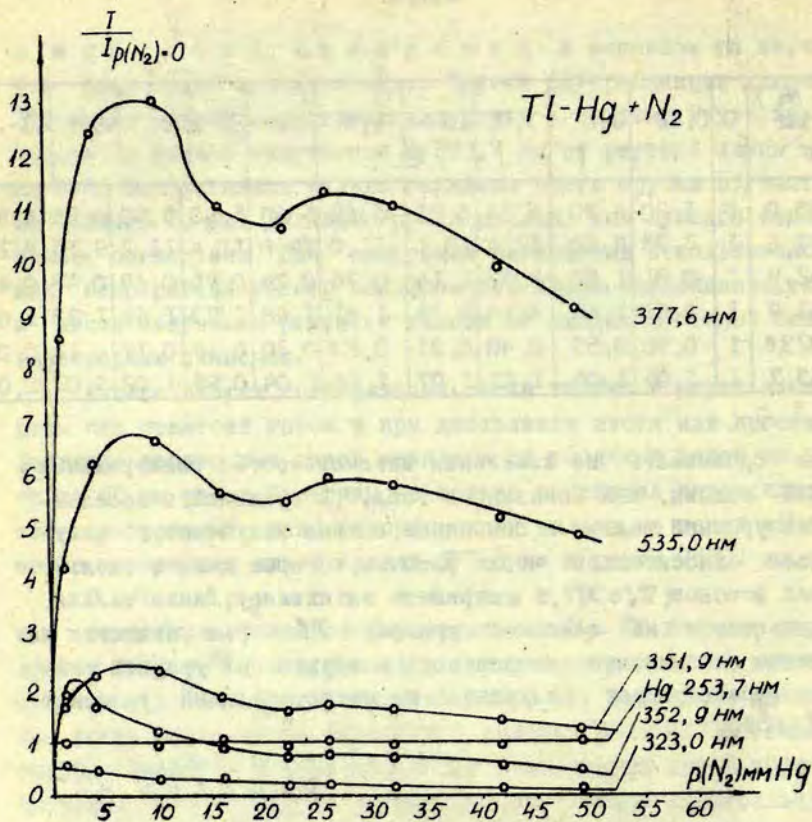


Рис.2.

флуоресценции Hg-Tl с добавлением аргона.

На рис. 4 показано спектральная линия Hg 253,7 нм, спектральные линии таллия 535,0 нм, 323,0 нм и 377,6 нм. Изменение интенсивностей спектральных линий Tl 352,9 нм и 351,9 нм в пределах ошибок измерения в этом районе давления полностью совпадает с изменением Tl λ 535,0 нм.

Для того, чтобы выяснить причины уменьшения интенсив-

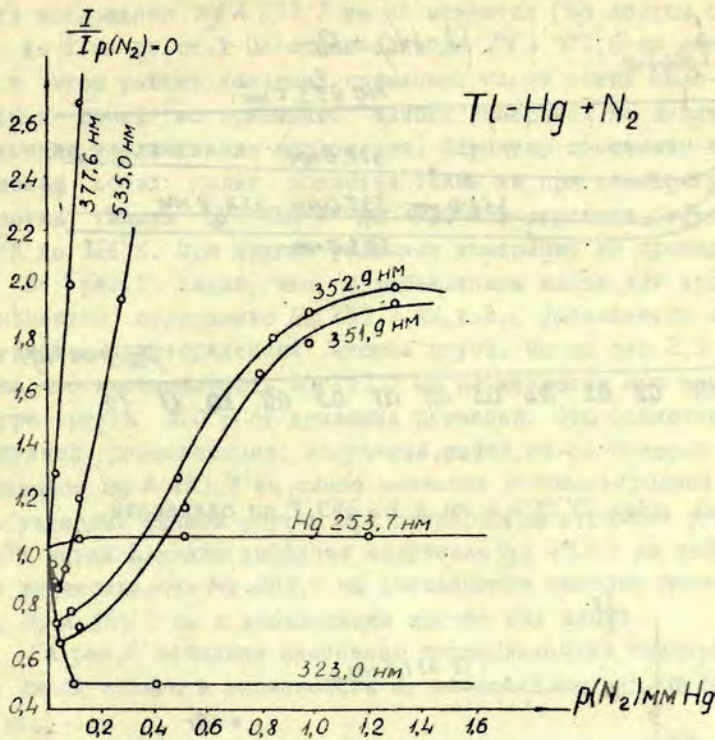


Рис. 3.

ностей спектральных линий таллия при добавке аргона или азота до 0,1 мм рт.ст., было измерено поглощение линий таллия 377,6 нм и ртути 253,7 нм при небольших давлениях аргона и азота. Прошедшее через трубку флуоресценции излучение Hg λ 253,7 нм и Tl λ 377,6 нм при Hg-Tl без примесных газов принято за I_0 . На рис. 5 показано поглощение спектральных линий Tl 377,6 нм и Hg 253,7 нм при добавлении аргона или азота по сравнению с поглощением этих спектральных линий без примесей аргона и азота. В пределах ошибок измерения действия аргона и азота на поглощение спект-

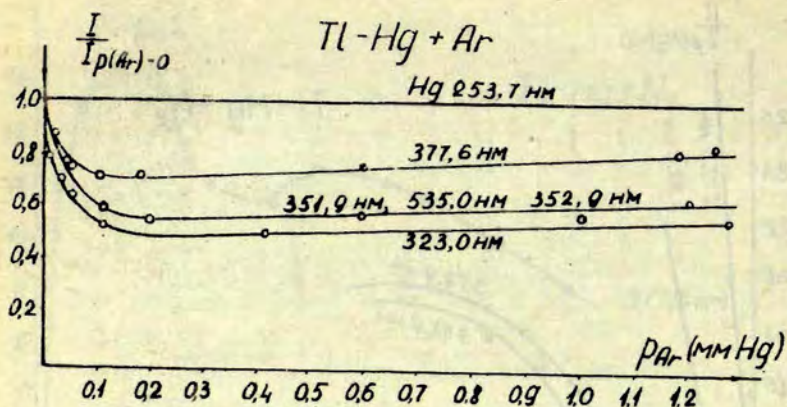


Рис. 4.

ральных линий Tl 377,6 нм и Hg 253,7 нм одинаковы.

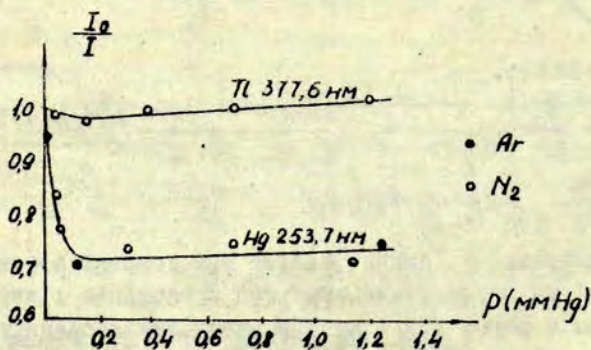


Рис. 5.

Из рис. 5 видно, что концентрация ртути в основном состоянии 6^1S_0 уменьшается с добавлением примесных газов. Все изменения происходят до давления аргона или азота

0,10 мм рт.ст. При дальнейшем росте давлений аргона или азота поглощение $Hg \lambda 253,7$ нм не меняется (во всяком случае до 2 мм рт.ст.) Поглощение линии $Tl \lambda 377,6$ нм меняется в этом районе давлений примесных газов очень мало - изменения почти не превышают ошибок измерения, но имеется тенденция увеличивая поглощения. Характер изменения поглощения обеих линий остается таким же при температурах отростка таллия от $720^{\circ}K$ до $930^{\circ}K$ и отростка ртути от $284^{\circ}K$ до $311^{\circ}K$. При других условиях измерения не проведены.

Из рис.5 видно, что с добавлением азота или аргона уменьшается поглощение $Hg \lambda 253,7$ нм, т.е., уменьшается концентрация невозбужденных атомов ртути. Но по рис.2,3 и 4 видно, что интенсивность $Hg \lambda 253,7$ нм не меняется при температуре ртути $310^{\circ}K$ от давления примесей. Это объясняется диффузией резонансного излучения ртути, из-за которой наблюдаемое $Hg \lambda 253,7$ нм слабо меняется с концентрацией невозбужденных атомов ртути. При температуре отростка ртути $294^{\circ}K$ когда влияние диффузии излучения $Hg \lambda 253,7$ нм небольшое, интенсивность $Hg \lambda 253,7$ нм уменьшается подобно поглощению $Hg \lambda 253,7$ нм с добавлением аргона или азота.

На рис.6 показано изменение интенсивностей спектральных линий таллия в зависимости от давления аргона до 60 мм рт.ст.

Из рис.6 видно, что изменение относительных интенсивностей почти у всех линий сенсibilизированной флуоресценции таллия одинаковое, за исключением $Tl \lambda 377,6$ нм. Более быстрое увеличение интенсивности у линии $Tl \lambda 377,6$ нм можно связать с уширением ее при повышенных давлениях и уменьшением самопоглощения.

Так как высокие уровни таллия (выше $Tl 8^2S_{1/2}$) можно наблюдать только при высокой температуре трубки флуоресценции, то измерения интенсивностей производятся также при высших температурах. Температура трубки флуоресценции повысилась до $1270^{\circ}K$, температура отростка с металлическим таллием до $985^{\circ}K$ и температура отростка с ртутью осталась

при 305°К. Результаты этих измерений даны в табл. 5.

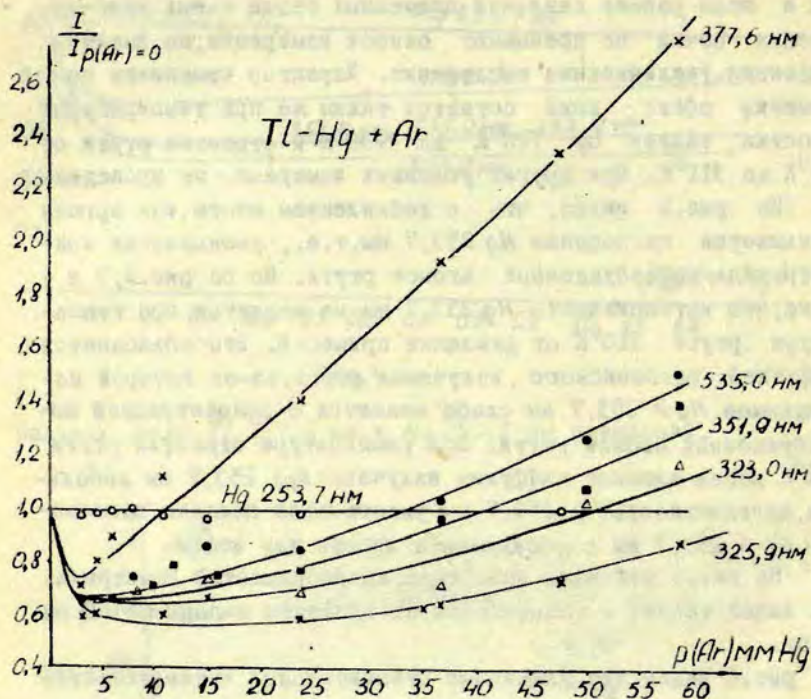


Рис. 6.

Точность результатов данных в таблице 5 составляет 5% за исключением отдельно указанных.

Дополнительно к измерениям относительных интенсивностей спектральных линий таллия сделана проверка по заселенности метастабильного уровня ртути 6^3P_0 . Наблюдалось сильное увеличение заселенности $Hg\ 6^3P_0$ при добавке азота и отсутствие такого увеличения при добавке аргона.

Заселение метастабильного уровня ртути $Hg\ 6^3P_0$ проверялось при помощи ступенчатого возбуждения ртути. Схема со-

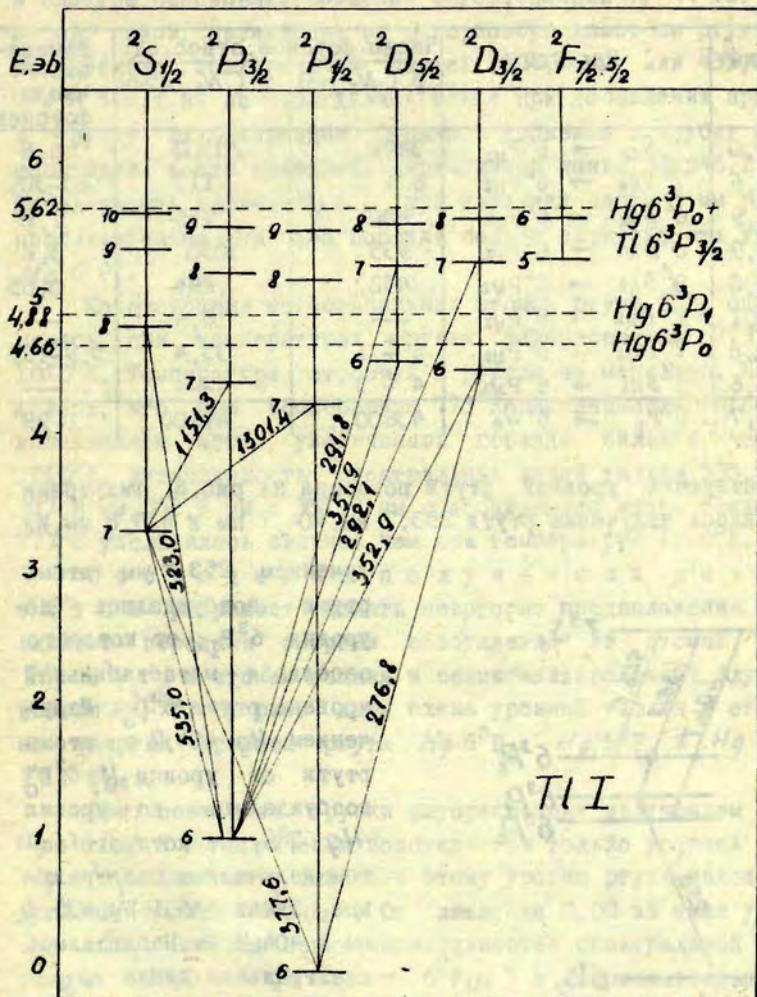


FIG. 7.

$\lambda, \text{нм}$	Переход	Число фотонов, относ. ед.		Изменение числа фотонов
		$p(N_2)=0$	$p(N_2)=5\text{мм}$	
535,0	$7^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	3420	23300	6,8
377,6	$7^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$	6 ± 2	117	$20 \pm 30\%$
352,9	$6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	400	715	1,8
351,9	$6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	935	3030	3,2
323,0	$8^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	452	294	0,65
292,1	$7^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	---	8,4	---
291,8	$7^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	6 ± 1	35,4	$5,9 \pm 15\%$
282,6	$9^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	4 ± 3	---	---
Hg 253,7	$6^3P_I \rightarrow 6^1S_0$	43600	41100	0,99

ответствующих уровней ртути показана на рис. 8. Фильтрами выделялось излучение ртути 253,7 нм, 404,7 нм и 435,8 нм. Из

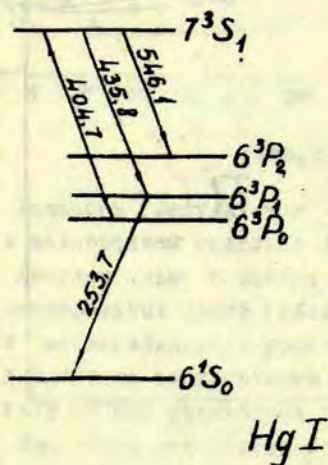


Рис. 8.

лучением 253,7 нм атомы ртути возбуждались до уровня 6^3P_I , от которого заселялся метастабильный уровень ртути 6^3P_0 . Излучением Hg 404,7 нм атомы ртути от уровня Hg 6^3P_0 возбуждались до уровня Hg 7^3S_1 , от которого потом излучались спектральные линии 546,1 нм, 435,8 нм и 404,7 нм. Наблюдалась спектральная линия Hg 546,1 нм в зависимости от добавочных газов.

Спектральная линия Hg 546,1 нм отсутствовала.

ла в возбуждающем свете ртутной лампы (фильтр уменьшил её интенсивность в 10^5 раз). Линия $Hg\ 546,1$ нм не наблюдалась в спектре сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$ без примесей газов, независимо от того, возбуждалась ли ртуть дополнительно спектральной линией $404,7$ нм или $435,8$ нм. $Hg\ \lambda\ 546,1$ нм не наблюдалась также при добавлении аргона в трубку флуоресценции. Однако с добавкой в трубку флуоресценции азота появилась интенсивная линия $Hg\ 546,1$ нм. Населенность уровня $Hg\ 6^3P_0$ при давлении азота 5 мм рт.ст. приблизительно на два порядка больше заселенности уровня $Hg\ 6^3P_1$.

Концентрация метастабильных атомов ртути 6^3P_0 определялась при температурах трубки флуоресценции $773^{\circ}K$ и $1010^{\circ}K$. Температура отростка с ртутью не менялась. Наблюдалось, что при температуре $773^{\circ}K$ заселенность $Hg\ 6^3P_0$ с добавлением азота увеличилась гораздо сильнее, чем при $1010^{\circ}K$. Интенсивность спектральных линий таллия $535,0$ нм, $377,6$ нм, $352,9$ нм и $351,9$ нм с добавлением азота также при $773^{\circ}K$ увеличилась сильнее, чем при температуре $1010^{\circ}K$.

Обсуждение полученных результатов разрешает сделать некоторые предположения о механизме передачи энергии возбуждения от атомов ртути $Hg\ 6^3P_{1,0}$ к атомам таллия в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$. На рис. 7 дана схема уровней таллия и отмечены энергии уровней ртути $Hg\ 6^3P_1$, $Hg\ 6^3P_0$ и $Hg\ 6^3P_0 + Tl\ 6^2P_{3/2}$.

При освещении трубки флуоресценции излучением ртути $Hg\ \lambda\ 253,7$ нм оптически возбуждается только уровень ртути $Hg\ 6^3P_1$. Наиболее близко к этому уровню ртути находится уровень таллия $8^2S_{1/2}$. Он лежит на $0,08$ эв ниже уровня $Hg\ 6^3P_1$. По изменению интенсивностей спектральной линии таллия $323,0$ нм ($8^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$) в сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$ с азотом (рис. 2 и 3, табл. 3) можно предположить, что возбуждение уровня $Tl\ 8^2S_{1/2}$ происходит прямо от атомов $Hg\ 6^3P_1$. Однако этого нельзя сказать о

возбуждении остальных уровней таллия - $7^2S_{1/2}$, $6^2D_{3/2}$, $6^2D_{5/2}$. В этих случаях процесс передачи энергии, наверно, более сложный. Если рассмотреть изменение интенсивностей остальных спектральных линий таллия на рис. 3 и 4, то видно, что при небольших добавлениях аргона все линии таллия меняются почти одинаково, но с примесью азота поведение интенсивностей различных спектральных линий таллия сильно отличается. Так как главная разница между примесями аргона и азота та, что азот очень эффективно переводит атомы ртути с уровня 6^3P_1 на уровень 6^2P_0 , а аргон в этом случае мало эффективен, то увеличение интенсивностей спектральных линий Tl 535,0 нм, 377,6 нм, 352,9 нм и 351,9 нм при добавке азота указывает на то, что возбуждение уровней Tl $7^2S_{1/2}$, $6^2D_{3/2}$, $5/2$ связано с уровнем ртути Hg 6^3P_0 или с молекулярными образованиями, для возникновения которых необходимы метастабильные атомы Hg 6^3P_0 .

Далее рассмотрим относительное изменение интенсивностей спектральных линий таллия 352,9 нм и 351,9 нм при добавке примесных газов. По схеме уровней таллия (рис. 7) видно, что с уровня $6^2D_{3/2}$ имеют место два перехода вниз: λ 276,8 нм ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$) и λ 352,9 нм ($6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$), а с уровня $6^2D_{5/2}$ только один переход вниз - λ 351,9 нм ($6^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$). Вероятности переходов имеют следующие значения: $A_{352,9 \text{ нм}} = 0,28 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $A_{351,9 \text{ нм}} = 1,64 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $A_{276,8 \text{ нм}} = 1,73 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ /40/. При температуре отростка таллия 923°K , использованной в эксперименте, из-за диффузии наблюдается сильное пленение излучения Tl λ 276,8 нм, и единственным каналом излучения с уровня Tl $6^2D_{3/2}$ остаётся λ 352,9 нм. Так как у λ 352,9 нм вероятность перехода является малой по сравнению с λ 351,9 нм, то увеличивается заселенность уровня $6^2D_{3/2}$ по сравнению с $6^2D_{5/2}$. Столкновения с азотом и аргоном приводят к выравниванию заселенности уровней $6^2D_{3/2}$ и $6^2D_{5/2}$ согласно статистическим весам ($\Delta E=0$, ОI эв), что, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности спектральной линии Tl 351,9 нм

по сравнению с Tl 352,9 нм при росте давления азота или аргона (рис. 2 и 6). С добавкой азота отношение интенсивностей спектральных линий Tl 351,9 нм и 352,9 нм меняется сильнее, чем с добавкой аргона. По-видимому, это можно объяснить тем, что азот также тушит излучение таллия.

Интенсивность спектральной линии Tl 377,6 нм увеличивается сильнее, чем линия Tl 535,0 нм, по-видимому, из-за уменьшения диффузии излучения.

Рассмотрим таблицу 5. Сравниваем изменение интенсивностей спектральных линий Tl 535,0 нм и 291,8 нм, т.е., возбуждение уровней $7^2S_{1/2}$ и $7^2D_{5/2}$. Интенсивности обеих линий сильно увеличиваются с прибавлением азота. Это указывает на то, что в обоих случаях на заселение этих уровней ответственен метастабильный уровень Hg 6^3P_0 или, вернее всего, молекулы ртути, образующиеся с участием Hg 6^3P_0 . Так как из-за экспериментальных трудностей не измерены интенсивности спектральных линий с уровнями Tl $7^2P_{1/2}$ и Tl $7^2P_{3/2}$ на уровень Tl $7^2S_{1/2}$, то фактически можно говорить только об общем изменении заселенности всех этих трёх уровней таллия $7^2S_{1/2}$, $7^2P_{1/2}$ и $7^2P_{3/2}$ (рис. 7). При этом имеется возможность у уровня $7^2S_{1/2}$ полностью заселяться каскадами с уровнями Tl $7^2P_{1/2}$, $7^2P_{3/2}$. Энергия уровней таллия $7^2P_{1/2}$ - 4,23 эв, $7^2D_{3/2}$, $7^2D_{5/2}$ - 5,21 эв. Разница энергий между этими уровнями 0,98 эв, и она отличается только на одну сотую эв от энергетической разницы между основными уровнями таллия $6^2P_{1/2}$ и $6^2P_{3/2}$ ($\Delta E = 0,97$ эв). Заселенность уровня Tl $6^2P_{3/2}$ больше при более высокой температуре трубки флуоресценции. Также заселенность уровней Tl $7^2D_{3/2}$, $7^2D_{5/2}$ в сенсibilизированной флуоресценции Hg - Tl больше при высоких температурах трубки флуоресценции. Однако изменение интенсивности спектральных линий таллия 535,0 нм и 291,8 нм при добавлении азота почти одинаковое. Поэтому можем предполагать, что заселение уровней Tl $7^2P_{1/2}$, $7^2P_{3/2}$ происходит при помощи Hg 6^3P_0 с уровня Tl $6^2P_{1/2}$, а заселение уровней Tl $7^2D_{3/2}$, $7^2D_{5/2}$ - при помощи Hg 6^3P_0 , но с уровня

$Tl\ 6^2P_{3/2}$. Уровень $Tl\ 7^2S_{1/2}$, в свою очередь, заселяется каскадами с $7^2P_{4/2, 3/2}$. Для проверки этой возможности необходимо измерить $Tl\ \lambda\ 1151,3\ \text{нм}$ ($7^2P_{3/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$) и $Tl\ \lambda\ 1301,4\ \text{нм}$ ($7^2P_{4/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$).

Ещё раз вернёмся к рисункам 2 и 6. Второй максимум в зависимостях интенсивностей спектральных линий таллия при добавлении азота 30 мм рт.ст. можно объяснить лучшим совпадением контуров возбуждающего излучения $Hg\ 253,7\ \text{нм}$ и контура поглощения $Hg\ \lambda\ 253,7\ \text{нм}$ в трубке флуоресценции. Для возбуждения использована лампа типа ПРК, и поэтому возбуждающая линия $Hg\ 253,7\ \text{нм}$ уширена. На это указывает также рис. 6, где видно, что вплоть до давления аргона 60 мм рт.ст. интенсивности всех линий таллия продолжают увеличиваться.

В з а к л ю ч е н и е можно сделать вывод, что в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов передача энергии от одного атома к другому происходит при помощи довольно сложного процесса. В случае $Hg-Tl$, при возбуждении оптически излучением только уровня $Hg\ 6^3P_1$, уровень таллия $8^2S_{1/2}$, по видимому, возбуждается в резонансной передаче энергии с уровня $Hg\ 6^3P_1$ ($\Delta E = 0,08\ \text{эв}$), а уровни таллия $7^2S_{1/2}$ и $6^2D_{5/2, 3/2}$ возбуждаются посредством более сложного процесса, началом которого является уровень $Hg\ 6^3P_0$, во всяком случае, при наличии примеси азота. Уровни таллия, энергия которых больше энергии уровня $Hg\ 6^3P_1$, могут возбуждаться при помощи метастабильного уровня таллия $6^2P_{3/2}$, который находится на 0,97 эв выше основного уровня $Tl\ 6^2P_{1/2}$. Одинаковое изменение заселенностей уровней $Tl\ 7^2D_{5/2}$ и $Tl\ 7^2S_{1/2}$ в случае азота указывает на возможность сильного заселения уровней $Tl\ 7^2P_{4/2, 3/2}$, от которых потом заселяется уровень $7^2S_{1/2}$ при помощи каскадов. Возможно, что уровни $6^2D_{3/2, 5/2}$, $7^2P_{4/2, 3/2}$, $7^2S_{1/2}$, возбуждаются также при помощи $Hg\ 6^3P_0$ или молекул $Hg_2(^3O_u)$, $Hg_2(^3A_g)$ в смеси паров ртути и таллия без примесей газов.

*

*

*

В работе /38/ было указано на отличие излучения сенсibilизированной флуоресценции $Hg-Tl$ в отпаянных трубках и в трубках, которые во время эксперимента откачивались. Это отличие напоминает изменения интенсивностей линий таллия при добавке азота. Изменение интенсивностей линий таллия 323,0 нм, 535,0 нм, 377,6 нм, 352,9 нм, 351,9 нм в отпаянных трубках соответствует добавке азота 0,2-0,3 мм рт.ст. Был проверен состав газов внутри отпаянных трубок флуоресценции при помощи высокочастотного безэлектродного разряда. Установлено, что в отпаянных кварцевых трубках находятся в основном водород, гелий и, кроме того, ещё азот и окись углерода. По - видимому, большинство из этих примесей проходят через кварц при отпайке трубки от вакуумной системы. Частично газы могли попасть в трубку во время проведения экспериментов, когда температура трубки флуоресценции достигала $1000^{\circ}-1200^{\circ}K$.

Значит, сенсibilизированная флуоресценция $Hg-Tl$ в отпаянных кварцевых трубках соответствует флуоресценции $Hg-Tl$ с примесными газами. Самые чистые условия эксперимента получатся в случае непрерывной откачки трубки флуоресценции во время экспериментов.

Л и т е р а т у р а .

1. G. D. Chapman, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 43, 563, 1965.
2. M. Czajkowski, D. A. Mc Gillis, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 44, 91, 1966.
3. Bruce Pitre, A. G. A. Rae, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 44, 731, 1966.
4. D. D. Chapman, L. Krause, *Canad. J. Phys.*, 44, 753, 1966.
5. L. Krause, *Appl. Opt.*, 5, 1375, 1966.
6. G. Copley, B. P. Kibble, L. Krause, *Phys. Rev.*, 163, 34, 1967.
7. N. Berdowski, L. Krause, *Phys. Rev.*, 165, 158, 1968.

8. D.R. Jenkins, Proc. Roy. Soc., London, A293, 493, 1966.
9. D.R. Jenkins, Proc. Roy. Soc., London, A303, 453, 1968.
10. D.R. Jenkins, Proc. Roy. Soc., London, A303, 467, 1968.
11. Barrat J.P., Casalta D., Cojan J.L., Hamel J., J. Phys., 27, 608, 1966.
12. D.E. Kunningham, L.O. Olsen, Phys. Rev., 119, 691, 1960.
13. A.O. Mc Coubrey, Phys. Rev., 93, 1249, 1954.
14. J. Gatzke, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 7, 787, 1967.
15. M.-C. Bignon, J. Phys., 28, 157, 1967.
16. M.-C. Bignon, J.-L. Cojan, C. r. Acad. Sci., 260, 6565, 1965.
17. M.-C. Bignon, J.-L. Cojan, C. r. Acad. Sci., 261, 353, 1965.
18. A.B. Calllear, J.G. Williams, Trans. Farad. Soc., 60, 2158, 1964
19. A.B. Calllear, Norrish, Proc. Roy. Soc., London, A266, 299, 1962
20. G. Karl, P. Kruss, J.C. Polanyi, J.W.M. Smith, J. Chem. Phys., 46, 244, 1967.
21. G. Karl, P. Kruss, J.C. Polanyi, J. Chem. Phys., 46, 224, 1967.
22. J.E. Mc Alduff, D.D. Drusdale, D.J. Le Roy, Canad. J. Chem., 46, 199, 1968.
23. J.E. Mc Alduff, D.J. Le Roy, Canad. J. Chem., 43, 2279, 1965.
24. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London, A132, 650, 1931.
25. F.S. Phillips, Proc. Roy. Soc., London, A89, 39, 1913.
26. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London, A137, 101, 1932.
27. S. Mrozowski, Z. Physik, 104, 228, 1937.
28. J.A. Berberet, K.C. Clark, Phys. Rev., 100, 506, 1955.
29. Matland, Phys. Rev., 92, 637, 1953.
30. Kang Yang, J.D. Paden, C.L. Kassel, J. Chem. Phys., 47, 3824, 1967.
31. K. Donat, Z. Physik, 29, 345, 1924.
32. S. Loria, Phys. Rev., 26, 573, 1925.
33. R.A. Anderson, R.H. Mc Farland, Phys. Rev., 119, 693, 1960.
34. М.Л. Янсон, Э.К. Краулиня, Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.
35. М.Г. Арман, Э.К. Краулиня, Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.

36. Э.К. Краулия, А.Э. Лездинь, Ю.А. Силинь, *Опт. и спектр.*, 19, 154, 1965.
37. Э.К. Краулия, А.Э. Лездинь, *Опт. и спектр.*, 20, 539, 1966.
38. Э.К. Краулия, А.Э. Лездинь, О.С. Саметис, *Опт. и спектр.*, 25, 947, 1968.
39. А.Э. Лездинь, Э.К. Краулия, *Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн. I, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1968.*
40. Э.М. Андерсон, Э.К. Андерсон, Р.Ф. Трусов, *Опт. и спектр.*, 22, 861, 1967.

О.С.С а м е т и с.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ.

Вопрос об эффективности передачи возбуждения при атомных столкновениях усиленно изучался в последние годы, но вопрос о переносе когерентности при передаче возбуждения в атомных столкновениях исследовался гораздо меньше. Когерентность и её виды - ориентация и выстраивание атомов могут быть описаны недиагональными членами матрицы плотности $f_{mm'}$ / 1 /. Дьяконов / 2 / и Омонт / 3/ для описания атомного состояния и нахождения интенсивности и поляризации излучения применяли коэффициенты $f_q^{2\ell}$, которые получаются при разложении матрицы плотности по операторам $T_{-q}^{2\ell}$:

$$f_{mm'} = \sum_{\ell=0}^{+2} \sum_{q=-\ell}^{\ell} (-1)^q f_q^{2\ell} T_{-q}^{2\ell}$$

Значение индексов ℓ может принять величины 0, 1, 2, а индексов q - величины $-\ell \leq q \leq \ell$.

В таком случае член с $\ell=0$, т.е. f_0^0 , пропорционален концентрации возбужденных атомов и описывает интенсивность излучения.

Три члена с $\ell=1$ (f_q^1) определяют ориентацию атомного состояния и круговую поляризацию излучения.

Пять членов с $\ell=2$ (f_q^2) определяют выстраивание состояния и линейную поляризацию излучения.

Данные типы когерентности и поляризации излучения будут осуществляться при неравенстве нулю f_q^1 и f_q^2 .

Следует отметить, что по своему физическому смыслу оба

вида когерентности должны быть разделены, так как ориентированные атомы имеют магнитные моменты, а выстроенные не имеют. Также процессы релаксации обоих состояний при одних и тех же условиях проходят по-разному /4/.

Перенос когерентности в атомных столкновениях подтвердился при так называемом спиновом обмене, когда сталкивающиеся атомы и другие частицы в основном или в основном и метастабильном состояниях обмениваются моментами или их проекциями. Если при этом один из сталкивающихся компонентов ориентирован, то при столкновениях может получить некоторую ориентацию второй компонент.

Механизм спинового обмена впервые был предложен Парселем и Филдом для объяснения заселения подуровней атомного водорода в межгалактическом пространстве /5/.

В лабораторных условиях атомы одного из соударяющихся компонентов ориентировались оптической накачкой светом круговой поляризации /6,7/. Ориентацию атомов второго компонента в основном уровне обнаружили методом магнитного резонанса. По такой схеме были проведены работы со смесями атомов натрия и калия, натрия и рубидия /8,9/, натрия и азота /10/, натрия и водорода /11/, а также атомов гелия в метастабильном состоянии 2^3S_1 и в основном состоянии /12/. Ориентация атомов использовалась также в целях изотопного анализа /13,14/. В работах /15-17/ была получена ориентация электронов в столкновениях с ориентированными атомами. Перенос когерентности в тех случаях, когда передается возбуждение в атомных столкновениях, фактически исследовался только в двух смесях: ртуть-кадмий и ртуть-галлий /18-20/. Факт переноса когерентности константировали по степени поляризации излучения.

Атом ртути выстроен в состоянии 6^3P_1 оптическим возбуждением линейно поляризованным светом λ 253,7 нм.

Митчелл в 30 годы изучал сенсibilизированную флуоресценцию кадмия в смеси паров $Hg - Cd$ /18/. Излучение кадмия λ 326,1 нм оказалось неполяризованным, несмотря на значи -

тельную поляризацию резонансного излучения ртути.

Однако при повторении опыта Митчелла Гау в 1967 году /19/ с улучшенным способом регистрации обнаружил поляризацию сенсibilизированного излучения $Cd \lambda 326,1$ нм порядка $2 \div 5\%$, а также определил магнитную деполяризацию данного излучения-контур Ханле. В пределах ошибок измерения контур Ханле при сенсibilизированной флуоресценции кадмия совпал с контуром Ханле резонансного излучения $Cd \lambda 326,1$ нм.

Саметис и Краулина произвели измерения поляризации при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия / 20 /. Была обнаружена, например, поляризация линий сенсibilизированного излучения таллия $\lambda 351,9$ нм ($6^2 D_{3/2} \rightarrow 6^2 P_{3/2}$) порядка 6-8%. Кроме того, исследовалась зависимость поляризации сенсibilизированного излучения от концентраций атомов обоих компонентов, от поляризации оптически возбужденной ртути, от величины внешнего магнитного поля и от места наблюдения в ячейке флуоресценции. Контур линии Ханле сенсibilизированного излучения таллия $\lambda 351,9$ нм в пределах ошибок совпадал с контуром линии Ханле резонансного излучения ртути 253,7 нм, и был уже, чем контур линии Ханле резонансного излучения $Tl \lambda 351,9$ нм.

В работах Гау /19/ и Чайки и Хвостенко /21/ произведены расчёты по степеням линейной поляризации при сенсibilизированной флуоресценции для более простых случаев: возбуждение $5^3 P_1$ уровней чётных изотопов кадмия /19/ и $^2 D_{3/2}$ уровней таллия /21/ чётными изотопами ртути в состоянии $6^3 P_1$.

При этом предполагалось выполнение законов Винанса /22/ о сохранении полного момента системы двух атомов ($J_A^* + J_B = J_B^* + J_A$) и Францена /23/ о сохранении суммы проекций моментов на направление столкновения ($J_A^* \rangle_z + (J_B \rangle_z = (J_B^* \rangle_z + (J_A \rangle_z$). В работе /21/, кроме того, найдена зависимость контура Ханле сенсibilизированного излучения от времени жизни возбужденных уровней обоих компонентов.

Экспериментально измеренные величины степени поляризации сенсibilизированных излучений оказались значительно ниже определенных теоретически. Авторы работ /19,20/ данный результат объясняли деполяризующими факторами. Теоретические выводы о ширине линии контура Ханле /21/ хорошо совпадают с экспериментальными измерениями /19,20/.

Процесс передачи возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции на самом деле сложнее простой схемы ударов второго рода $A^* + B \rightarrow A + B^* \pm \Delta E$. Возможны процессы образования молекул различных типов и их участие в передаче возбуждения, а также участие метастабильных состояний компонентов. Однако следует отметить, что экспериментальных работ по изучению переноса когерентности при образовании молекул и их взаимодействии с атомами не имеется.

Некоторые соображения могут быть предложены об ожидаемой поляризации сенсibilизированной флуоресценции при участии в передаче возбуждения метастабильных атомов ртути в состоянии 6^3P_0 . Так как это состояние не имеет зеемановских подуровней, то при переходе атомов ртути из состояния 6^3P_1 в состояние 6^3P_0 теряется анизотропия распределения по зеемановским подуровням, которая была создана в состоянии 6^3P_1 . Если передача возбуждения происходит через уровень ртути 6^3P_0 , то можно ожидать полную деполяризацию сенсibilизированного излучения таллия или другого второго компонента.

Известно, что примеси молекул азота активно переводят возбужденные атомы ртути из состояния 6^3P_1 в состояние 6^3P_0 /24/. Поэтому были произведены измерения степени линейной поляризации Р сенсibilизированной флуоресценции в смеси паров ртути и таллия с примесями азота. Аналогичные измерения проводились и с примесями аргона. Результаты измерения Р для линии 7λ 351,9 нм в зависимости от давления добавочных газов приведены на рис.1.

Как видно из рис.1, примеси азота и аргона деполяризуют

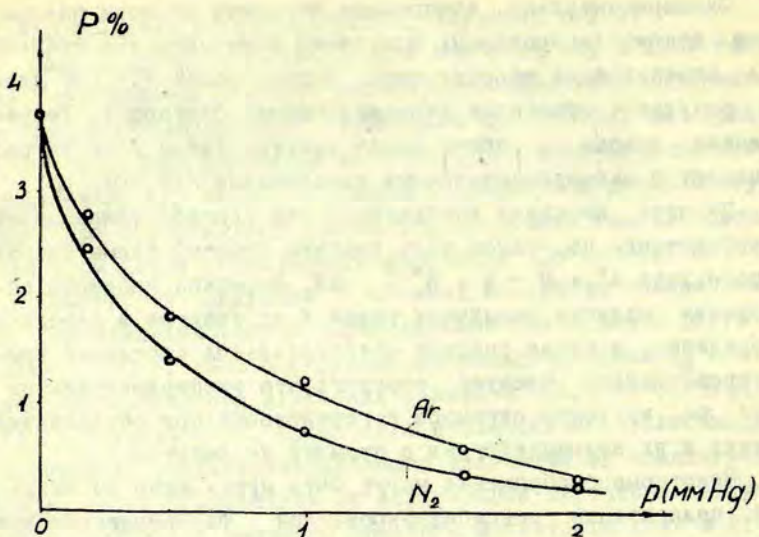


Рис. I.

излучение таллия. Очевидно, это эффект деполаризующих столкновений атомов и молекул. Причём примеси молекул азота деполаризуют излучение несколько быстрее, чем примеси аргона. Возможно, что в случае примесей азота при возбуждении уровня $716^2 D_{5/2}$ какую-то роль играют атомы $Hg 6^3P_0$.

Все выше приведенные работы по изучению степени поляризации P ещё не дают основания делать определённые количественные выводы о закономерностях переноса когерентности состояния при возбуждении сенсibilизированной флуоресценции. Однако они указывают на перенос когерентности состояния между P уровнями /19/ и P и D уровнями /20/ соударяющихся компонентов при передаче возбуждения.

Л и т е р а т у р а .

1. Дьяконов М.И., Перель В.И., ЖЭТФ 48, 345, 1965.
2. Дьяконов М.И., ЖЭТФ, 48, 1484, 1965.

3. Omont A., J. Phys. Rad., 26, 26, 1965.
4. Omont A., C. R. Acad. Sc. 230, 3331, 1965.
5. Purcell E.M., Field B., Astrophys. J., 124, 54, 1956.
6. Карвер Т., УФН, 84, 325, 1964.
7. Скродцкий Г.В., Изюмова Т.Г., УФН, 73, 423, 1961.
8. Franken R., Sands I., Hobert I., Phys. Rev. Lett., 1, 52, 1958.
9. Novick R., Peters H.E., Phys. Rev. Lett., 1, 54, 1958.
10. Anderson L.W., Pipkin F.M., Baird I.C., Phys. Rev., 116, 87, 1959.
11. Ruff G.A., Carver T.R., Phys. Rev. Lett., 15, 282, 1965.
12. Partridge R.B., Series G.W., Proc. Phys. Soc., 88, 983, 1966.
13. Александров Е.Б., Ходовой В.А., Опт. и спектр., 13, 751, 1962.
14. Александров Е.Б., Ходовой В.А., Опт. и спектр., 13, 453, 1962.
15. Dehmelt H.G., Phys. Rev., 109, 381, 1958.
16. Dehmelt H.G., I. phys. et. rad., 19, 860, 1958.
17. Anderson L.W., Pipkin F.M., Baird I.C., Phys. Rev. Lett., 1, 229, 1958.
18. Mitchell A.C.G., J. Frankl. Inst., 209, 747, 1930.
19. Gough W., Proc. Phys. Soc., 90, 287, 747, 1967.
20. Саметис О., Краулина Э., Сб. "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", Рига, 1968.
21. Хвостенко Г., Чайка М., Сб. "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", Рига, 1968.
22. Winans J.Q., Rev. of. Mod. Phys., 16, 175, 1944.
23. Franzen W., Phys. Rev., 115, 850, 1959.
24. Лездинь А., Краулина Э., Сб. "Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов", II, Рига, 1969.

Э.М.Андерсон, Э.К.Андерсон
М.О.Эглайс.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ АТОМА ИНДИЯ.

В настоящей работе изложено несколько приближенных методов расчета релятивистских одноэлектронных волновых функций в одноконфигурационном приближении и их применения для вычисления сил осцилляторов. Полученные разными методами результаты для атома индия сравниваются между собой и с данными эксперимента.

Методы вычислений волновых функций.

Рассматривается уравнение Дирака для одного электрона в поле ядра и всех остальных электронов [1], [2].

$$[E(k) - c \vec{\alpha} \vec{p}(k) - \beta E_0 - \frac{1}{c} V(k, \vec{r})] \psi(k, \vec{r}) = 0 \quad (I),$$
где k соответствует набору квантовых чисел n, l, j , $E(k)$ — полная энергия электрона в состоянии k , $\vec{p}(k, \vec{r})$ — оператор импульса; $\vec{\alpha}, \beta$ — дираковские матрицы, $V(k, \vec{r})$ — потенциал, создаваемый ядром и всеми остальными электронами атома, $c = 137,02$ — скорость света. Везде в работе используются атомные единицы.

Одноэлектронная волновая функция является биспинором, который в приближении сферически-симметричного поля можно записать в следующем виде:

$$\psi(\kappa, \vec{r}) = \begin{pmatrix} i \frac{P(\kappa, r)}{r} & \Omega(\kappa; \vartheta, \varphi) \\ \frac{Q(\kappa, r)}{r} & \Omega'(\kappa; \vartheta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $P(\kappa, r)$, $Q(\kappa, r)$ - радиальные волновые функции электрона в состоянии κ ; Ω, Ω' - шаровые спиноры, зависящие от угловых переменных.

После отделения угловых переменных получаем систему дифференциальных уравнений для радиальных функций:

$$\begin{cases} \frac{dP(\kappa, r)}{dr} = \frac{\alpha(\kappa)}{r} P(\kappa, r) + [2c - w(\kappa) + \frac{1}{c} V(\kappa, r)] Q(\kappa, r) \\ \frac{dQ(\kappa, r)}{dr} = \frac{\alpha(\kappa)}{r} Q(\kappa, r) + [w(\kappa) - \frac{1}{c} V(\kappa, r)] P(\kappa, r) \end{cases} \quad (3)$$

где $\alpha(\kappa) = l$, если $j(\kappa) = l - 1/2$ и $\alpha(\kappa) = -(l+1)$, если $j(\kappa) = l + 1/2$; $w(\kappa) = c \left(1 - \frac{E(\kappa)}{E_0} \right)$.

Для вычисления волновых функций основного состояния применим несколько приближенных методов самосогласованного поля, которые отличаются выбором выражения потенциала $V(\kappa, r)$.

а) В работе /3/ изложен метод самосогласованного поля без учета обмена и высших членов разложения $1/|\vec{r}(\kappa) - \vec{r}(\kappa')|$. (В дальнейшем этот метод обозначим через К). Потенциал в этом случае можно записать в следующем виде:

$$V(\kappa, r) = \frac{1}{2} [Z - Y(r) + Y_0(\kappa, r)], \quad (4)$$

где Z - заряд ядра

$$Y_0(\kappa, r) = \int_0^r \rho(\kappa, s) ds + r \int_r^\infty \frac{1}{s} \rho(\kappa, s) ds \quad (5)$$

$$Y(r) = \sum_m q_m Y_0(m, r), \quad (6)$$

$$\rho(\kappa, r) = P^2(\kappa, r) + Q^2(\kappa, r) \quad (7)$$

q_κ - число электронов на κ -ой подоболочке.

Радиальные функции предполагаются нормированными в виде

$$\int_0^\infty \rho(\kappa, r) dr = 1$$

б) Статистический учет обмена в методе самосогласован-

ного поля для релятивистских волновых функций рассматривается в работе /4/ (метод ψ^2). Здесь потенциал определяется одинаково для всех электронов атома

$$V^2(r) = \frac{1}{2} \left\{ Z - Y(r) + \left[\frac{81}{32 \pi^2} r \rho(r) \right]^{1/3} \right\} \quad (8)$$

где

$$\rho(r) = \sum_k q_k \rho(k, r) \quad (9)$$

Для обеспечения правильной асимптотики потенциал при больших r берется кулоновским /5/

$$V^2(r) = \max(V^2(r), \frac{1}{2}) \quad (10)$$

в) Для улучшения статистического метода учета обмена в работе /6/ предложено выражение потенциала в нерелятивистском случае, в котором исключается электронное самодействие и тем самым обеспечивается правильный асимптотический ход при больших r . Мы пользуемся аналогичным выражением для потенциала в релятивистском случае (метод С).

$$V^2(k, r) = \frac{1}{2} \left\{ Z - Y(r) + Y_0(k, r) + k_1 \left[\frac{\rho(k, r)}{\rho(r)} \right]^{k_0} \left[\frac{32}{4 \pi^2} \rho(r) \right]^{1/3} \right\} \quad (11)$$

где $\rho'(k, r) = \rho(r) - \min(q_k, 2) \rho(k, r)$ (12)

Параметры k_0 и k_1 подбираются из условия хорошего совпадения собственных значений ψ^2 для валентного электрона с экспериментальными значениями энергии. В настоящей работе $k_0 = 1/2$, $k_1 = 5, 8$.

Для вычисления волновых функций применяется также универсальный потенциал Гашпара (метод Б) /7/

$$V^2(r) = \frac{1}{2} \left[Z - (Z-1) \left(1 - \frac{e^{-\lambda r}}{1 + A r} \right) \right] \quad (13)$$

где

$$\lambda = \frac{0,1837}{\mu}, \quad A = \frac{1,05}{\mu}, \quad \mu = \frac{0,3853}{Z^{1/3}}$$

Волновые функции, полученные методом Б используются и в качестве исходного приближения при самосогласовании.

Во всех случаях внутри ядра, т.е. при $r < R_0$, где $R_0 = 1,2 A^{1/3} 10^{-13}$ см - радиус ядра, а A - атомный вес, потенциал берется в виде

$$V^2(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{3Zr}{2R_0} - \frac{Zr^3}{2R_0^3} \right],$$

(14)

что соответствует потенциалу равномерно заряженного шара.

При вычислении волновых функций электрона в возбужденном состоянии $\psi^j(k, r)$ выбирается или как потенциал оптического электрона в основном состоянии (0) или как потенциал нижнего состояния с данным l, n, j (1). В некоторых случаях проводится самосогласование для конфигурации, соответствующей возбужденному состоянию атома (S).

Выполнение граничных условий

$$P(0) = Q(0) = \lim_{r \rightarrow \infty} p(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} Q(r) = 0 \quad (15)$$

достигается решением задачи на собственные значения (T). При вычислении волновых функций оптического электрона в основном или возбужденном состоянии применяется также полумпирический метод (M) /12/, /8/, в котором энергетический параметр $\omega^j(k)$ берется из эксперимента /13/, а удовлетворение граничных условий (15) достигается подбором параметра ω , вводимым в выражение для потенциала

$$\psi(r) = \frac{\mathcal{Z}_p(\frac{r}{\omega})}{r} \quad (16);$$

где $\mathcal{Z}_p(r)$ - эффективный заряд.

Введенные обозначения можно разделить на три группы.

1. K, W, C - показывают, какого типа потенциал используется при самосогласовании: (4), (10) или (11), а G - что применяется потенциал (13).
2. O, L, S , - показывают, с каким потенциалом вычисляются волновые функции возбужденных состояний.
3. T, M - показывают, каким образом достигается выполнение граничных условий.

Для полного описания метода обозначения из разных групп могут сочетаться. Например, CLM - показывает, что волновые функции возбужденных состояний вычисляются с потенциалом нижнего состояния оптического электрона с данными l и j , полученным самосогласованием по методу C , а выполнение граничных условий достигается полумпирическим методом.

Решение системы дифференциальных уравнений.

В области $z < R_0$ с учетом (14) решения системы (3), удовлетворяющие граничным условиям в нуле, можно разложить в ряд

$$P_0(z) = z^l \sum a_n z^n, \quad Q_0(z) = z^l \sum b_n z^n \quad (17)$$

При больших значениях аргумента, где $\mathcal{V}(\kappa, z) \approx \frac{1}{z}$, решения, удовлетворяющие граничным условиям на бесконечности, можно разложить в асимптотический ряд

$$P_\infty(z) = e^{-\lambda z + \delta} \sum c_n z^{-n}, \quad Q_\infty(z) = e^{-\lambda z + \delta} \sum d_n z^{-n} \quad (18)$$

В промежуточной области система (3) интегрируется численно методом Адамса.

Собственные значения $\omega^2(\kappa)$ (Т) или параметр $\omega(\kappa)$ (М) определяются из условия сшивания логарифмических производных функции Р от нуля и от бесконечности

$$y_0 = \frac{P_0'(z)}{P_0(z)}, \quad y_\infty = \frac{P_\infty'(z)}{P_\infty(z)} \quad (19)$$

Для определения последовательности пробных значений $\omega^2(\kappa)$ используется следующий метод. С каждым решением сопоставляется нерелятивистская квазиклассическая волновая функция, имеющая в точке сшивания такую же логарифмическую производную, как и функция Р.

Вводится функция Х, которая количественно показывает меру несогласованности решений от нуля и от бесконечности и которая определяется по сдвигу фаз квазиклассических решений. Если сшивание проводится в классически разрешенной области, получаем

$$X = \arctg \frac{1}{\sqrt{q}} \left| y_0 + \frac{1}{4} \frac{q'}{q} \right| - \arctg \frac{1}{\sqrt{q}} \left| y_\infty + \frac{1}{4} \frac{q'}{q} \right| + \pi(n-l-1-S_0) \quad (20)$$

где

$$q(z) = 2[\omega^2 - \mathcal{V}(z)] - \frac{(l + 1/2)^2}{z^2},$$

S_0 - общее число узлов функций P_0 и P_∞ .

Последнее слагаемое автоматически обеспечивает пра-

вильное число узлов функции P . Условие применимости этой формулы

$$q(z) \gg 0$$

Вблизи классической точки поворота z_0 , определяемой условием $q(z_0) = 0$, ВКБ решения выражаются через функции Эйри /9/

$$P(z) = C_1 A_i(z) + C_2 B_i(z) \quad (21)$$

$$\text{где } z = (z - z_0) [q'(z_0)]^{2/3}$$

Постоянные C_1 и C_2 определены соотношениями:

$$P(z_0) = C_1 A_i(0) + C_2 B_i(0) \quad (22)$$

$$P'(z_0) = C_1 A_i'(0) + C_2 B_i'(0)$$

Используя асимптотический вид функций Эйри

$$A_i(-h) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3} h^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \quad (23)$$

$$B_i(-h) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3} h^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)$$

после тригонометрических преобразований, находим предельные фазы квазиклассических решений

$$\text{tg } \delta_0 = p K y_0 - C, \quad \text{tg } \delta_\infty = p K y_\infty - C \quad (24)$$

где

$$P = \frac{1}{\sqrt{-q'(z_0)}}; \quad K = \frac{A_i^2(0) + B_i^2(0)}{A_i(0)B_i'(0) - B_i(0)A_i'(0)} = \frac{2\Gamma(\frac{1}{3})}{3^{5/6}\Gamma(\frac{2}{3})} = 1,58452 \dots$$

$$C = \frac{A_i(0)A_i'(0) - B_i(0)B_i'(0)}{A_i(0)B_i'(0) - B_i(0)A_i'(0)} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Соответственно, при сшивании в классической точке поворота

$$\mathcal{L} = \text{arctg}(p K y_0 - \frac{1}{\sqrt{3}}) - \text{arctg}(p K y_\infty - \frac{1}{\sqrt{3}}) + \pi(n - l - 1 - S_0) \quad (25)$$

В обоих случаях \mathcal{L} является непрерывной функцией от u^2 . Отыскание собственного значения сводится к численному решению уравнения $\mathcal{L}(u^2) = 0$. Задача облегчается, если в интервале $z = (0, \infty)$ нет лишних точек поворота. Тогда функция $\mathcal{L}(u^2)$ монотонна и имеет обратную функцию $u^2 = u^2(\mathcal{L})$. Если известно несколько пробных значений u^2 и \mathcal{L} , эта функция аппроксимируется полиномом $P(\mathcal{L})$, проходящим через все известные точки. Следующие значения для u^2

$$u_{k+1}^2 = P_k(0) \quad (26)$$

Интерполяцию удобно выполнять по схеме Эйткина /10/.

С новым значением ω^2 решается система уравнений (3) и по формулам (20) или (25) находится χ_{k+1} ; Если $|\chi_{k+1}| < 10^{-8}$, считаем решение достаточно хорошим. В противном случае степень полинома повышается на единицу с учетом χ_{k+1} и ω_{k+1}^2 и процесс повторяется. В среднем требуется 5-6 итераций. Относительная точность для ω^2 получается также порядка 10^{-8} . Найденные собственные функции нормируются по условию

$$\int [\rho^2(\kappa r) + Q^2(\kappa r)] dr = 1. \quad (27)$$

С а м о с о г л а с о в а н и е.

В случае самосогласования найденные собственные функции используются для вычисления электронной плотности, которую для лучшей сходимости итерационного процесса самосогласования, выбираем в виде:

$$\bar{\rho}(r) = \Phi \rho_n(r) + (1 - \Phi) \rho_{n-1}(r) \quad (28),$$

где Φ - коэффициент смешивания, а индексы n и $n-1$ соответствуют новому и предыдущему приближениям.

Полученные $\bar{\rho}(r)$ учитываются в дифференциальных уравнениях, определяющих функции Y /11/.

$$\frac{d \bar{Y}(r)}{dr} = \frac{1}{r} [\bar{Y}(r) - \bar{Z}(r)] \quad (29)$$

$$\frac{d \bar{Z}(r)}{dr} = \bar{\rho}(r) \quad (30)$$

При граничных условиях $\bar{Z}(0) = 0$, $\bar{Y}(\infty) = \bar{Z}(\infty)$, $\bar{Y}(r)$ - линейная комбинация функций $Y_0(k, r)$, а $\bar{\rho}(r)$ - соответствующая электронная плотность.

Уравнение для $\bar{Z}(r)$ решается численной квадратурой начиная от $r = 0$ до r , при котором $\bar{\rho}(r) < 10^{-8}$. Уравнение для $\bar{Y}(r)$ интегрируется методом Милна в сторону нуля. Начальные значения определяются из граничного условия $\bar{Y}(\infty) = \bar{Z}(\infty)$.

В начале итерационного процесса должны быть заданы все нужные электронные плотности. Они вычисляются методом G или при помощи других известных волновых функций.

В случае методов K и C каждый раз после нахождения собственных функций одной оболочечки к вносятся изменения в полную электронную плотность (9)

$$\rho(r) = \rho_{ст}(r) + q(k) [\tilde{\rho}(k, r) - \rho_{ст}(k, r)] \quad (31)$$

где $\tilde{\rho}(k, r)$ вычисляется по (28) при $\phi \approx 0,7-0,9$.

Подставляя в уравнение (30)

$$\tilde{\rho}(r) = \rho(r) - \rho(k', r)$$

решение (29) $\tilde{Y}(r) = Y(r) - Y_0(k', r)$

дает возможность по формулам (4) или (11) подсчитать потенциал для следующей оболочечки k' . Таким образом проводятся расчеты для всех оболочечек заданной конфигурации, и если самосогласованность еще не достигнута, то процесс повторяется.

В методе W^l вычисляются собственные функции всех оболочечек заданной конфигурации, потом по (28) при $\phi \approx 0,2-0,4$ находится новая полная электронная плотность, которая подставляется в уравнение (30), т.е.

$$\tilde{\rho}(r) = \tilde{\rho}(r) = \rho(r)$$

В этом случае решение (29)

$$\tilde{Y}(r) = Y(r)$$

и по формуле (10) находится общий для всех оболочечек потенциал следующего приближения.

Критерием самосогласованности считаем выполнение условий:

$$\frac{W_N - W_{ст}}{W_k} < 10^{-6} \quad \text{и} \quad \max \frac{\rho_k(r) - \rho_{ст}(r)}{\rho_k(r)} < 10^{-6} \quad (32)$$

для всех оболочечек заданной конфигурации.

В случае метода W^l условие для электронной плотности заменяется условием для потенциала из работы /4/.

Самосогласование требует 5-12 итераций в зависимости от исходного приближения и выбора ϕ .

Вычисление сил осцилляторов.

Силы осцилляторов в случае одного электрона вне заполненной оболочки определяются по формуле /14/:

$$|f_{\kappa \rightarrow \kappa'}| = \frac{2}{3} |\Delta E| (2j'+1) \omega^2 (\ell_j, \ell_{j'}; \frac{1}{2}, 1) \ell_{\max} |\tau_{\kappa' \kappa}|^2 \quad (33)$$

где $\omega^2 = (\ell_j, \ell_{j'}; \frac{1}{2}, 1)$ - коэффициент Рака,

$$|\tau_{\kappa' \kappa}|^2 = \int [P(\kappa, r) P(\kappa', r) + Q(\kappa, r) Q(\kappa', r)] dr \quad (34),$$

где ΔE - разность энергий между начальным и конечным состояниями и в методе T равна разности собственных значений ω .

При помощи дираковских волновых функций силы осцилляторов можно выразить и следующим образом /15/:

$$|{}_R f_{\kappa \rightarrow \kappa'}| = \frac{8}{3} \frac{c^2}{|\Delta E|} |\vec{\alpha}_{\kappa \rightarrow \kappa'}|^2 \quad (35)$$

$$\text{где } |\vec{\alpha}_{\kappa \rightarrow \kappa'}|^2 = \frac{1}{2j'+1} \sum_m \sum_{m'} \left| \int \psi(\kappa', \vec{r}) \vec{\alpha} \psi(\kappa, \vec{r}) dr \right|^2$$

где m, m' - магнитные квантовые числа соответствующих состояний.

После интегрирования по угловым переменным, суммирования по конечным и усреднения по начальным состояниям матричные элементы $|\vec{\alpha}_{\kappa \rightarrow \kappa'}|^2$ в данном случае выражаются через радиальные интегралы

$$\begin{aligned} S_1 &= \int Q(\kappa, r) P(\kappa', r) dr \\ S_2 &= \int P(\kappa, r) Q(\kappa', r) dr \end{aligned} \quad (36)$$

формулами:

$$|(j+1) \alpha_{\kappa \rightarrow \kappa'}|^2 = \begin{cases} \frac{4}{j} [j + S_1 + (j-1) S_2]^2, & \text{если } j = j' \\ (2j+3) S_1^2 \delta(j', j+1) + (2j+1) \delta(j', j-1) S_2^2, & \text{если } j, j' < 0 \\ (2j+1) S_1 \delta(j', j-1) + (2j+3) \delta(j', j+1), & \text{если } j, j' > 0 \end{cases} \quad (37)$$

Силы осцилляторов для обратных переходов вычисляются по формуле:

$$|f_{\kappa' \rightarrow \kappa}| = \frac{2j'+1}{2j'+1} |f_{\kappa \rightarrow \kappa'}| \quad (38)$$

Для нахождения вероятностей спонтанных переходов в сек⁻¹ можно пользоваться формулой:

$$A_{k \rightarrow k'} = 0,6669 \cdot 10^{14} \frac{1}{\lambda^2} |f_{k \rightarrow k'}| \quad (39),$$

где длина волны λ измеряется в нанометрах.

Все интегралы численно вычисляются по методу Симпсона.

Результаты вычислений.

Численные расчеты проводились на ЭВМ БЭОМ-4 Вычислительного центра Латвийского Государственного университета им. П. Стучки. Составленная программа позволяет вычислять волновые функции и силы осцилляторов вышеуказанными методами, а также интегралы, содержащие произведение двух радиальных функций и r^n , где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

В таблицах численные значения даны в виде нормализованной мантиссы M и порядка p : $0, M \cdot 10^p$, причем p даны справа, а M слева в каждом столбце таблиц. Например, для перехода $5p_{1/2} \rightarrow 8s_{1/2}$ $M = 615$, $p = -2$ и

$$|f_{5p_{1/2} \rightarrow 8s}| = 0,615 \cdot 10^{-2} = 0,00615.$$

Число значащих цифр соответствует точности вычислений, но не указывает на точность метода.

Приводим результаты вычислений для атома индия, имеющего следующую электронную конфигурацию:

$$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^2 (2p_{3/2})^4 (3s_{1/2})^2 (3p_{1/2})^2 (3p_{3/2})^4 \\ (3d_{3/2})^4 (3d_{5/2})^6 (4s_{1/2})^2 (4p_{1/2})^2 (4p_{3/2})^4 (5s_{1/2})^2 (nlj)$$

Для основного состояния оптический электрон находится в состоянии $5p_{1/2}$.

В таблице I даны собственные значения ω^2 для подболочек основного состояния, полученные разными методами самосогласования и по методу G . Для сравнения приводим и экспериментальные значения энергии связи электрона в соответствующих состояниях /16/. Сравнение показывает, что для внутренних подболочек согласие удовлет-

ворительно для всех методов, наилучшее для W , а метод С дает немного завышенные значения. Для подоболочек, предшествующих подоболочке оптического электрона, согласие ухудшается, причем здесь все методы самосогласования дают завышенное ω^2 , а метод G - заниженные (кроме $5S$). Для метода CS даны также значения ω^2 внутренних подоболочек для нескольких конфигураций, в которых оптический электрон находится в возбужденном состоянии (состояние оптического электрона указано в скобках за названием метода). Эти данные позволяют судить о влиянии возбуждения оптического электрона на электроны внутренних подоболочек.

В той же таблице даны средние значения ν^n для $n=0, \pm 1, \pm 2, +3$, полученные методом С. Средние значения ν^n , вычисленные другими методами, имеют наибольшее отличие $\approx 10\%$ при $n=3$ и $n=-2$, при остальных n приблизительно 1 - 2%.

В таблице 2 сравниваются полученные разными методами значения ω^2 для возбужденных состояний между собой и с экспериментальными значениями энергии. Собственные значения, вычисленные методами W , G и KS лежат ниже экспериментальных значений энергии, причем этот сдвиг характерен для всех состояний с одинаковыми l и j . Это приводит к сильным искажениям для разностей собственных значений используемых при расчете сил осцилляторов. Наилучшее согласие наблюдается для методов CO и CL, но значения ω^2 , полученные методом CS, ухудшаются при увеличении n .

Параметр ω в полуэмпирическом методе мало отличается от 1 и его максимальное значение для состояния $16d_{5/2}$ достигает 1,16. Во всех случаях наблюдается увеличение параметра ω с ростом квантового числа n .

Интегралы ортогональности
 $(nlj, n'l'j) = (k, k') = \int [P(k, r)P(k', r) + F(k, r)F(k', r)] dr \quad (40)$,
 вычисленные волновыми функциями, полученными методами W и G, T, как для электронов внутренних подоболочек, так и для

электронов в возбужденных состояниях, получаются $< 10^{-5}$. Также ортогональны волновые функции возбужденных состояний, вычисленные методом КОТ, СОТ и СЛТ.

В случае самосогласования методы К и С дают сравнительно большие значения интегралов ортогональности. Максимальные из них:

метод К: $(5 S_{1/2}, 6 S_{1/2}) = 0,09$, $(4 d_{3/2}, 5 d_{3/2}) = 0,06$.

метод С: $(5 S_{1/2}, 6 S_{1/2}) = 0,03$, $(4 d_{3/2}, 5 d_{3/2}) = 0,04$

В остальных случаях (k, k') не превышают 0,02 и уменьшаются при увеличении разности $n - n'$.

Ортогональность полуэмпирических волновых функций возбужденных состояний примерно такая же, как и в случае самосогласования; (k, k') обычно не превышает 0,01, но в некоторых случаях значения (k, k') больше, например:

метод КОМ $(5 p_{1/2}, 6 p_{1/2}) = 0,03$; $(5 d_{3/2}, 7 d_{3/2}) = 0,03$

метод СОМ $(5 d, 6 d) = 0,06$.

Силы осцилляторов вычисляются как по формуле (33), так и по формуле (35). Значения сил осцилляторов, вычисленные по разным формулам, в случае использования волновых функций, полученных методом ОТ, совпадают с точностью до 0,1%, методами ЛТ до 1%, а методом СЛТ до 5% для переходов на нижние состояния, и точность увеличивается при увеличении n . Максимальные расхождения в значениях, полученных разными формулами, при использовании полуэмпирических волновых функций достигают расхождения в два раза для переходов на нижние состояния и $\sim 30\%$ расхождения в остальных случаях. Поскольку полуэмпирический метод более обоснован для вычисления матричных элементов, содержащих положительные степени z , то, применяя его следует пользоваться формулой (33).

В таблице №3 приведены результаты вычислений разными волновыми функциями сил осцилляторов тех переходов в атоме индия, для которых имеются и экспериментальные данные [18]. Сравнение показывает, что для $p \rightarrow s$ переходов все рассмот-

ренные нами методы дают хорошее согласие с экспериментом. В случае $p \rightarrow d$ переходов вычисленные разными методами значения f близки друг другу, но резко отличаются от экспериментальных данных, что подтверждает предположение о необходимости учета взаимодействия конфигураций, высказанное в работе /17/.

В таблице 4 даны значения сил осцилляторов без учета знака для переходов $ns_{1/2} \rightarrow mp_j$, которые вычислены волновыми функциями метода COT.

Несмотря на вышеуказанные расхождения с экспериментальными данными, в таблицах 4 и 5 приводим результаты вычислений сил осцилляторов волновыми функциями метода CLT для переходов $np_j \rightarrow nd_j'$ и $nd_j \rightarrow mf_j$, поскольку эти значения могут служить для сравнения с результатами более усовершенствованных методов.

Мы считаем методы COT и CLT лучшими из рассмотренных нами для вычисления волновых функций возбужденных состояний, поскольку в этих методах можно достичь хорошего совпадения собственных значений с экспериментальными значениями энергии связи; волновые функции получаются ортогональными, а силы осцилляторов, вычисленные этими функциями по формулам (33) и (35) совпадают и в случае применимости одноконфигурационного приближения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Кроме того, метод C можно усовершенствовать введением новых параметров, зависящих от n, ℓ, j , в выражение для потенциала (II).

Т а б л и ц а № I

Экспери- мент		$1a_{1/2}$	$2a_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3a_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$-3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$								
	[16]	7493	1	1136	1	1056	1	1000	1	2210	0	1880	0	1778	0	1207	0
W	w	7487	1	1130	1	1057	1	9997	0	2175	0	1876	0	1771	0	1235	0
G		7466	1	1094	1	1023	1	9652	0	1973	0	1672	0	1572	0	1011	0
K		7526	1	1117	1	1049	1	9923	0	2107	0	1808	0	1707	0	1191	0
$C(5p_{1/2})$		7562	1	1136	1	1070	1	1011	1	2181	0	1883	0	1779	0	1262	0
$C(5p_{3/2})$		7562	1	1136	1	1070	1	1011	1	2181	0	1884	0	1779	0	1226	0
$C(6s)$		7563	1	1137	1	1071	1	1012	1	2190	0	1892	0	1788	0	1271	0
$C(5d_{5/2})$		7563	1	1137	1	1071	1	1013	1	2191	0	1894	0	1790	0	1272	0
$C(10p_{1/2})$		7563	1	1138	1	1071	1	1012	1	2199	0	1902	0	1798	0	1280	0
$C(4f_{5/2})$		7563	1	1138	1	1071	1	1013	1	2196	0	1898	0	1794	0	1277	0
C	r^3	5999	-4	3336	-2	2254	-2	2548	-2	6188	-1	5957	-1	6540	-2	5467	-1
	r^2	1187	-2	1937	-1	1432	-1	1562	-1	1400	0	1347	0	1436	0	1229	0
	r	2963	-1	1280	0	1080	0	1132	0	3498	0	3405	0	3517	0	3217	0
	r^{-1}	5194	2	1200	2	1201	2	1122	2	4209	1	4123	1	3929	1	3785	1
	r^{-2}	5805	4	6634	3	2147	3	1714	3	1284	3	4125	2	3321	2	1806	2

Таблица № I (продолжение)

Эксперимент		$3d_{5/2}$	$4v_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$5v_{1/2}$	$5p_{1/2}$
[16]		1187 0	3245 -1	2038 -1	2038 -1	4290 -2	4290 -2	2681 -2	1551 -2 [13]
W	w	1214 0	3427 -1	2431 -1	2244 -1	6790 -2	6534 -2	2877 -2	1300 -2
G		9921 -1	2855 -1	1927 -1	1775 -1	3825 -2	3671 -2	2723 -2	1328 -2
K		1170 0	3251 -1	2253 -1	2067 -1	5305 -2	5060 -2	2590 -2	1000 -2
$C(5p_{1/2})$		1240 0	3484 -1	2477 -1	2285 -1	7096 -2	6830 -2	3200 -2	1552 -2
$C(5p_{3/2})$		1240 0	3490 -1	2483 -1	2291 -1	7160 -2	6894 -2	3249 -2	
$C(6s)$		1249 0	3578 -1	2571 -1	2379 -1	8040 -2	7746 -2	4019 -2	
$C(5d_{3/2})$		1251 0	3590 -1	2583 -1	2391 -1	8163 -2	7897 -2	4126 -2	
$C(10p_{1/2})$		1258 0	3670 -1	2663 -1	2471 -1	8960 -2	8694 -2	4913 -2	
$C(4f_{5/2})$		1255 0	3638 -1	2630 -1	2439 -1	8635 -2	8369 -2	4587 -2	
C	r^3	5634 -1	8662 -1	1075 1	1194 1	9792 -1	2933 1	2779 2	7693 2
	r^2	1255 0	8183 0	9357 0	1002 1	1683 1	1737 1	8111 1	1572 2
	r	3253 0	8498 0	9041 0	9358 0	1186 1	1204 1	2662 1	3677 1
	r^{-1}	3735 1	1647 1	1526 1	1461 1	1135 1	1117 1	4821 0	3441 0
	r^{-2}	1749 2	2649 3	7970 2	6419 1	2472 1	2374 1	2335 1	4170 0

- 126 -

Т а б л и ц а № 2

Уровень	Эксперимент [13]		W	G	KS	CO	CL	CS						
6в _{1/2}	7413	-3	6975	-3	6824	-3	6088	-3	7432	-3	7247	-3	7247	-3
7	3447	-3	3335	-3	3284	-3	3041	-3	3438	-3	3384	-3	3374	-3
8	2005	-3	1960	-3	1936	-3	1826	-3	2001	-3	1978	-3	1974	-3
9	1313	-3	1290	-3	1277	-3	1218	-3	1311	-3	1299	-3	1296	-3
10	9273	-4	9135	-4	9061	-4	8706	-4	9256	-4	9187	-4	9167	-4
5p _{1/2}	1551	-2	1300	-2	1328	-2	1000	-2	1552	-2	1552	-2	1552	-2
6	4938	-3	4766	-3	4680	-3	4131	-3	5005	-3	4860	-3	4860	-3
7	2596	-3	2546	-3	2507	-3	2298	-3	2615	-3	2568	-3	2565	-3
8	1610	-3	1588	-3	1568	-3	1465	-3	1618	-3	1597	-3	1594	-3
9	1097	-3	1085	-3	1074	-3	1016	-3	1102	-3	1090	-3	1088	-3
10	7962	-4	7893	-4	7821	-4	7460	-4	7992	-4	7978	-4	7909	-4
5p _{3/2}	1478	-2	1212	-2	1251	-2	9581	-3	1478	-2	1472	-3	1472	-2
6	4839	-3	4628	-3	4562	-3	4042	-3	4883	-3	4872	-3	4745	-3
7	2559	-3	2495	-3	2462	-3	2262	-3	2571	-3	2567	-3	2522	-3
8	1591	-3	1563	-3	1546	-3	1447	-3	1597	-3	1596	-3	1574	-3
9	1087	-3	1071	-3	1061	-3	1005	-3	1090	-3	1089	-3	1077	-3
10	7899	-4	7807	-4	7743	-4	7394	-4	7918	-3	7913	-4	7837	-4

Таблица № 2 (продолжение)

Уровень	эксперимент		W	G	KS	CO	CL	CS						
	[13]													
5d _{1/2}	4580	-3	4073	-3	4134	-3	3945	-3	4774	-3	4603	-3	4603	-3
6	2534	-3	2291	-3	2315	-3	2224	-3	2523	-3	2477	-3	2470	-3
7	1607	-3	1465	-3	1477	-3	1428	-3	1575	-3	1554	-3	1550	-3
8	1108	-3	1017	-3	1023	-3	9950	-4	1078	-3	1066	-3	1064	-3
9	8098	-4	7472	-4	7511	-4	7327	-4	7845	-4	7774	-4	7759	-4
10	6167	-4	5718	-4	5744	-4	5620	-4	5964	-4	5918	-4	5907	-4
5d _{5/2}	4573	-3	4069	-3	4124	-3	3929	-3	4749	-3	4580	-3	4580	-3
6	2517	-3	2289	-3	2310	-3	2218	-3	2514	-3	2468	-3	2462	-3
7	1598	-3	1464	-3	1474	-3	1424	-3	1570	-3	1549	-3	1546	-3
8	1102	-3	1016	-3	1022	-3	9926	-4	1075	-3	1064	-3	1061	-3
9	8047	-4	7466	-4	7501	-4	7311	-4	7829	-3	7759	-4	7743	-4
10	6127	-4	5714	-4	5737	-4	5609	-4	5954	-4	5907	-4	5897	-4
4f _{5/2}	2286	-3	2280	-3	2286	-3	2281	-3	2334	-4	2314	-3	2314	-3
5	1464	-3	1459	-3	1463	-3	1460	-3	1495	-3	1483	-3		
6	1016	-3	1013	-3	1016	-3	1014	-3	1036	-3	1029	-3		
7	7469	-4	7448	-4	7467	-4	7450	-4	7601	-4	7552	-4		
8	5717	-4	5702	-4	5716	-4	5703	-4	5808	-4	5774	-4		
9	4516	-4	4505	-4	4515	-4	4506	-4	4581	-4	4557	-4		

Т а б л и ц а № 3

Переход	Эксперимент [18]		G				W				GO	CL	CS			
			T	M	T	M	T	M	T	M						
5p _{4/2} - 6v _{4/2}	14	0	132	0	129	0	124	0	111	0	133	0	134	0	134	0
3/2 - 1/2	15	0	148	0	141	0	141	0	122	0	153	0	150	0	150	0
5p _{4/2} - 7v _{4/2}	17	-1	171	-1	173	-1	149	-1	155	-1	175	-1	173	-1	175	-1
3/2 - 1/2	17	-1	170	-1	177	-1	144	-1	160	-1	171	-1	178	-1	181	-1
5p _{4/2} - 8v _{4/2}	6	-2	599	-2	614	-2	518	-2	556	-2	615	-2	602	-2	618	-2
3/2 - 1/2	6	-2	585	-2	62	-2	486	-2	565	-2	585	-2	616	-2	63	-2
5p _{4/2} - 9v _{4/2}	29	-2	287	-2	295	-2	247	-2	269	-2	295	-2	291	-1	297	-2
3/2 - 1/2	26	-2	278	-2	297	-2	230	-2	272	-2	276	-2	293	-1	301	-2
5p _{3/2} - 10v _{4/2}	16	-2	155	-2	166	-2	128	-2	153	-2	154	-2	164	-2	169	-2
11	9	-3	965	-3	104	-3	80	-3	95	-3	91	-3	102	-2		
12	7	-3	64	-3	69	-3	53	-3	63	-3	63	-3	68	-3		
13	4	-3	450	-3	48	-3	37	-3	49	-3	445	-3	47	-3		
14	4	-3	327	-3	35	-3	27	-3	32	-3	324	-3	345	-3		
15	24	-3	246	-3	26	-3	202	-3	24	-3	243	-3	259	-3		

Таблица № 3 (продолжение)

Переход	Эксперимент [18]	G		WO		CO	CL	CS
		T	M	T	M			
5p _{1/2} - 5d _{3/2}	36 0	425 0	523 0	368 0	492 0	592 0	558 0	558 0
3/2 - 5/2	37 0	423 0	499 0	381 0	466 0	564 0	536 0	536 0
3/2 - 3/2	6 -1	477 -1	558 -1	426 -1	521 -1	637 -1	606 -1	606 -1
5p _{1/2} - 6d _{3/2}	45 -1	123 0	132 0	113 0	137 0	119 0	126 0	127 0
3/2 - 5/2	52 -1	116 0	120 0	108 0	124 0	103 0	116 0	117 0
3/2 - 3/2	6 -2	130 -1	133 -1	121 -1	137 -1	120 -1	129 -1	130 -1
5p _{1/2} - 7d _{3/2}	6 -2	535 -1	508 -1	503 -1	552 -1	472 -1	510 -1	518 -1
3/2 - 5/2	9 -2	492 -1	456 -1	469 -1	493 -1	425 -1	462 -1	469 -1
3/2 - 3/2	14 -2	549 -2	495 -2	523 -2	539 -2	469 -2	512 -2	520 -2
5p _{1/2} - 8d _{3/2}	3 -3	284 -1	237 -1	270 -1	267 -1	241 -1	262 -1	267 -1
3/2 - 5/2	13 -3	258 -1	213 -1	248 -1	239 -1	215 -1	236 -1	241 -1

Абсолютные значения сил осцилляторов атома J_h для переходов $n s_{1/2} - m p_{1/2}$

$n s_{1/2} \backslash m p_{1/2}$	5	6	7	8	9	10
6	138 0	454 0	109 -1	231 -2	875 -3	432 -3
7	164 -1	260 0	584 0	166 -1	366 -2	141 -2
8	570 -2	243 -1	396 0	723 0	230 -1	524 -2
9	272 -2	814 -2	319 -1	532 0	862 0	296 -1
10	152 -2	389 -2	103 -1	401 -1	669 0	100 1
11	944 -3	221 -2	490 -2	127 -1	482 -1	805 0
12	628 -3	139 -2	279 -2	601 -2	151 -1	563 -1
13	439 -3	937 -3	177 -2	342 -2	710 -2	175 -1
14	320 -3	665 -3	120 -2	217 -2	404 -2	817 -2
15	240 -3	490 -3	858 -3	149 -2	257 -2	465 -2
16	185 -3	372 -3	638 -3	107 -2	176 -2	296 -2

$n s_{1/2} \backslash m p_{1/2}$	11	12	13	14	15	16
6	248 -3	157 -3	106 -3	757 -4	559 -4	426 -4
7	706 -3	410 -3	262 -3	179 -3	128 -3	954 -4
8	206 -2	104 -2	609 -3	392 -3	269 -3	194 -3
9	691 -2	275 -2	140 -2	827 -3	535 -3	369 -3
10	360 -1	860 -2	346 -2	178 -2	105 -2	685 -3
11	114 1	425 -1	103 -1	417 -2	216 -2	129 -2
12	940 0	128 1	489 -1	120 -1	489 -2	254 -2
13	644 -1	108 1	142 1	553 -1	137 -1	561 -2
14	198 -1	724 -1	121 1	155 1	616 -1	153 -1
15	923 -2	221 -1	803 -1	135 1	169 1	680 -1
16	524 -2	103 -1	244 -1	882 -1	148 1	183 1

Абсолютные значения сил осцилляторов атома J_n для переходов $n s_{1/2} - m p_{3/2}$

$n s_{1/2} \backslash m p_{3/2}$	6	7	8	9	10
6	308 0 924 0	321 -1 771 -2	312 -2 160 -2		
7	336 -1 554 0	118 1 461 -1	113 -1 463 -2		
8	115 -1 458 -1	829 0 145 1	618 -1 155 -1		
9	544 -2 150 -1	581 -1 111 1	172 1 776 -1		
10	304 -2 712 -2	184 -1 717 -1	139 1 199 1		
11	188 -2 403 -2	865 -2 222 -1	854 -1 166 1		
12	125 -2 263 -2	491 -2 104 -1	260 -1 989 -1		
13	873 -3 170 -2	310 -2 589 -2	121 -1 297 -1		
14	635 -3 121 -2	211 -2 373 -2	685 -2 138 -1		
15	477 -3 890 -3	150 -2 254 -2	434 -2 778 -2		
16	367 -3 676 -3	112 -2 183 -2	297 -2 494 -2		

$n s_{1/2} \backslash m p_{3/2}$	11	12	13	14	15	16
6	946 -3 610 -3	418 -3 300 -3	224 -3 171 -3			
7	241 -2 143 -2	932 -3 645 -3	467 -3 350 -3			
8	643 -2 337 -2	202 -2 132 -2	919 -3 669 -3			
9	199 -1 831 -2	438 -2 264 -2	174 -2 121 -2			
10	934 -1 242 -1	102 -1 541 -2	328 -2 216 -2			
11	227 1 109 0	286 -1 121 -1	645 -2 392 -2			
12	194 1 254 1	124 0 329 -1	140 -1 749 -2			
13	112 0 221 1	281 1 140 0	372 -1 159 -1			
14	334 -1 126 0	249 1 308 1	155 0 415 -1			
15	154 -1 371 -1	139 0 276 1	335 1 171 0			
16	869 -2 170 -1	408 -1 152 0	304 1 362 1			

Абсолютные значения сил осцилляторов атома I_H для переходов $n p_{1/2} - m d_{3/2}$

$n p_{1/2} \backslash m d_{3/2}$	5	6	7	8	9	10
5	558 0	126 0	510 -1	262 -1	154 -1	988 -2
6	124 0	446 0	119 0	512 -1	273 -1	165 -1
7	258 -1	207 0	421 0	119 0	533 -1	292 -1
8	433 -2	762 -1	275 0	422 0	123 0	558 -1
9	153 -2	140 -1	133 0	339 0	433 0	127 0
10	734 -3	522 -2	257 -1	194 0	401 0	449 0
11	415 -3	258 -2	978 -2	383 -1	257 0	462 0
12	261 -3	150 -2	492 -2	148 -1	516 -1	322 0
13	175 -3	955 -3	288 -2	752 -2	201 -1	653 -1
14	124 -3	653 -3	186 -2	444 -2	103 -1	255 -1
15	915 -4	468 -3	128 -2	288 -2	610 -2	131 -1
16	696 -4	349 -3	928 -3	200 -2	398 -2	782 -2

$n p_{1/2} \backslash m d_{3/2}$	11	12	13	14	15	16
5	672 -2	479 -2	354 -2	269 -2	210 -2	167 -2
6	108 -1	753 -2	546 -2	409 -2	315 -2	248 -2
7	180 -1	120 -1	849 -2	624 -2	473 -2	368 -2
8	311 -1	195 -1	131 -1	936 -2	694 -2	531 -2
9	583 -1	328 -1	207 -1	141 -1	101 -1	754 -2
10	132 0	609 -1	344 -1	218 -1	149 -1	108 -1
11	468 0	137 0	635 -1	360 -1	229 -1	157 -1
12	523 0	489 0	143 0	662 -1	376 -1	240 -1
13	389 0	584 0	511 0	149 0	690 -1	392 -1
14	792 -1	456 0	644 0	534 0	156 0	718 -1
15	311 -1	934 -1	525 0	704 0	558 0	162 0
16	160 -1	368 -1	108 0	592 0	764 0	583 0

Абсолютные значения сил осцилляторов атома I_n для переходов $n p_{3/2} - m d_{3/2}$

$n p_{3/2} \backslash m d_{3/2}$	5	6	7	8	9	10
5	606 -1	129 -1	512 -2	260 -2	152 -2	971 -3
6	129 -1	450 -1	121 -1	525 -2	281 -2	170 -2
7	265 -2	205 -1	424 -1	120 -1	537 -2	295 -2
8	448 -3	754 -2	268 -1	427 -1	124 -1	562 -2
9	159 -3	139 -2	131 -1	327 -1	440 -1	128 -1
10	766 -4	519 -3	253 -2	191 -1	385 -1	457 -1
11	434 -4	257 -3	965 -3	377 -2	252 -1	443 -1
12	273 -4	149 -3	486 -3	146 -2	508 -2	316 -1
13	184 -4	952 -4	285 -3	740 -3	198 -2	642 -2
14	130 -4	650 -4	184 -3	437 -3	101 -2	252 -2
15	960 -5	467 -4	127 -3	284 -3	600 -3	129 -2
16	730 -5	348 -4	916 -4	197 -3	392 -3	770 -3

$n p_{3/2} \backslash m d_{3/2}$	11	12	13	14	15	16
5	659 -3	469 -3	346 -3	263 -3	205 -3	162 -3
6	112 -2	777 -3	564 -3	423 -3	326 -3	257 -3
7	182 -2	122 -2	858 -3	630 -3	478 -3	372 -3
8	313 -2	196 -2	132 -2	943 -3	699 -3	534 -3
9	589 -2	331 -2	209 -2	142 -2	102 -2	760 -3
10	134 -1	615 -2	347 -2	220 -2	151 -2	109 -2
11	477 -1	139 -1	643 -2	364 -2	232 -2	159 -2
12	500 -1	499 -1	145 -1	671 -2	380 -2	243 -2
13	381 -1	557 -1	523 -1	152 -1	700 -2	397 -2
14	779 -2	446 -1	614 -1	547 -1	158 -1	729 -2
15	307 -2	919 -2	513 -1	671 -1	572 -1	165 -1
16	158 -2	363 -2	106 -1	580 -1	728 -1	598 -1

Таблица № 5
(Продолжение)

Абсолютные значения сил осцилляторов атома J_n для переходов $n \ p_{3/2} - m \ d_{5/2}$

$n \ p_{3/2} \backslash m \ d_{5/2}$	5	6	7	8	9	10
5	536 0	116 0	462 -1	236 -1	138 -1	881 -2
6	128 0	392 0	107 0	467 -1	251 -1	152 -1
7	258 -1	205 0	367 0	106 0	475 -1	261 -1
8	436 -2	725 -1	268 0	368 0	108 0	495 -1
9	155 -2	133 -1	125 0	329 0	377 0	112 0
10	747 -3	495 -2	240 -1	182 0	388 0	391 0
11	424 -3	245 -2	913 -2	356 -1	240 0	447 0
12	266 -3	142 -2	459 -2	137 -1	478 -1	300 0
13	179 -3	907 -3	269 -2	697 -2	186 -1	604 -1
14	127 -3	620 -3	174 -2	412 -2	949 -2	236 -1
15	939 -4	445 -3	120 -2	267 -2	563 -2	121 -1
16	714 -4	332 -3	866 -3	185 -2	367 -2	721 -2

$n \ p_{3/2} \backslash m \ d_{5/2}$	11	12	13	14	15	16
5	599 -2	427 -2	315 -2	239 -2	186 -2	148 -2
6	100 -1	696 -2	505 -2	379 -2	292 -2	230 -2
7	162 -1	108 -1	763 -2	561 -2	426 -2	331 -2
8	276 -1	173 -1	117 -1	835 -2	620 -2	474 -2
9	516 -1	291 -1	184 -1	125 -1	900 -2	672 -2
10	116 0	538 -1	305 -1	194 -1	133 -1	958 -2
11	407 0	121 0	561 -1	319 -1	203 -1	140 -1
12	505 0	425 0	126 0	584 -1	332 -1	212 -1
13	361 0	563 0	444 0	131 0	608 -1	346 -1
14	732 -1	423 0	620 0	464 0	137 0	633 -1
15	287 -1	862 -1	486 0	678 0	485 0	142 0
16	148 -1	339 -1	993 -1	549 0	736 0	506 0

Абсолютные значения сил осцилляторов атома I_n для переходов $nd_{3/2} - m f_{5/2}$

$nd_{3/2} \backslash m f_{5/2}$	4	5	6	7	8	9
5	823 0	187 0	738 -1	375 -1	219 -1	141 -1
6	235 0	588 0	168 0	734 -1	395 -1	240 -1
7	425 -1	352 0	517 0	159 0	728 -1	405 -1
8	632 -2	929 -1	447 0	488 0	154 0	724 -1
9	214 -2	152 -1	149 0	533 0	476 0	152 0
10	101 -2	537 -2	256 -1	208 0	616 0	474 0
11	566 -3	259 -2	926 -2	370 -1	271 0	697 0
12	354 -3	147 -2	453 -2	136 -1	491 -1	335 0
13	238 -3	933 -3	261 -2	672 -2	183 -1	619 -1
14	169 -3	634 -3	166 -2	390 -2	910 -2	232 -1
15	125 -3	454 -3	114 -2	250 -2	531 -2	116 -1
16	950 -4	337 -3	819 -3	172 -2	342 -2	680 -2

$nd_{3/2} \backslash m f_{5/2}$	10	11	12	13	14	15
5	963 -2	691 -2	514 -2	393 -2	308 -2	246 -2
6	159 -1	111 -1	811 -2	612 -2	474 -2	376 -2
7	253 -1	170 -1	121 -1	892 -2	681 -2	533 -2
8	410 -1	259 -1	177 -1	127 -1	946 -2	728 -2
9	723 -1	414 -1	265 -1	182 -1	131 -1	986 -2
10	152 0	726 -1	418 -1	269 -1	186 -1	135 -1
11	477 0	153 0	732 -1	424 -1	274 -1	190 -1
12	777 0	484 0	155 0	741 -1	430 -1	278 -1
13	402 0	856 0	493 0	157 0	753 -1	437 -1
14	750 -1	470 0	934 0	504 0	160 0	766 -1
15	283 -1	885 -1	539 0	101 1	516 0	163 0
16	142 -1	336 -1	102 0	608 0	109 1	530 0

Абсолютные значения сил осцилляторов атома J_{Λ} для переходов $nd_{5/2} - mf_{5/2}$

$nd_{5/2} \backslash mf_{5/2}$	4	5	6	7	8	9
5	397 -1	888 -2	348 -2	176 -2	103 -2	659 -3
6	105 -1	288 -1	809 -2	351 -2	188 -2	114 -2
7	191 -2	157 -1	256 -1	773 -2	351 -2	195 -2
8	287 -3	419 -2	198 -1	243 -1	754 -2	351 -2
9	976 -4	691 -3	671 -2	236 -1	238 -1	747 -2
10	459 -4	245 -3	116 -2	941 -2	272 -1	237 -1
11	258 -4	118 -3	423 -3	169 -2	122 -1	307 -1
12	161 -4	673 -4	207 -3	622 -3	225 -2	152 -1
13	108 -4	426 -4	119 -3	308 -3	838 -3	283 -2
14	769 -5	289 -4	761 -4	179 -3	417 -3	107 -2
15	568 -5	207 -4	520 -4	115 -3	244 -3	534 -3
16	433 -5	154 -4	374 -4	788 -4	157 -3	313 -3

$nd_{5/2} \backslash mf_{5/2}$	10	11	12	13	14	15
5	450 -3	323 -3	240 -3	183 -3	144 -3	115 -3
6	754 -3	527 -3	384 -3	290 -3	224 -3	178 -3
7	121 -2	813 -3	576 -3	426 -3	325 -3	254 -3
8	198 -2	125 -2	850 -3	609 -3	454 -3	349 -3
9	352 -2	201 -2	128 -2	877 -3	633 -3	475 -3
10	748 -2	355 -2	204 -2	131 -2	900 -3	653 -3
11	240 -1	755 -2	359 -2	207 -2	133 -2	921 -3
12	342 -1	244 -1	765 -2	364 -2	210 -2	136 -2
13	182 -1	376 -1	249 -1	778 -2	370 -2	214 -2
14	343 -2	213 -1	411 -1	255 -1	794 -2	377 -2
15	130 -2	405 -2	244 -1	445 -1	261 -1	811 -2
16	655 -3	154 -2	469 -2	276 -1	479 -1	268 -1

Таблица № 6
(Продолжение)Абсолютные значения сил осцилляторов атома I_n для переходов

$nd_{s/2} \quad m_l \quad j/2$	4	5	6	7	8	9
5	794 0	178 0	696 -1	352 -1	206 -1	132 -1
6	211 0	576 0	162 0	702 -1	376 -1	229 -1
7	383 -1	314 0	511 0	155 0	702 -1	389 -1
8	575 -2	838 -1	397 0	485 0	151 0	702 -1
9	195 -2	138 -1	134 0	472 0	475 0	149 0
10	919 -3	489 -2	233 -1	188 0	544 0	475 0
11	515 -3	236 -2	845 -2	337 -1	245 0	614 0
12	322 -3	135 -2	414 -2	125 -1	449 -1	304 0
13	217 -3	851 -3	238 -2	616 -2	168 -1	566 -1
14	154 -3	579 -3	152 -2	357 -2	835 -2	213 -1
15	114 -3	414 -3	104 -2	229 -2	487 -2	107 -1
16	865 -4	308 -3	749 -3	158 -2	314 -2	625 -2

$nd_{s/2} \quad m_l \quad j/2$	10	11	12	13	14	15
5	900 -2	645 -2	479 -2	367 -2	287 -2	229 -2
6	151 -1	105 -1	768 -2	580 -2	449 -2	356 -2
7	242 -1	163 -1	115 -1	852 -2	649 -2	508 -2
8	396 -1	250 -1	170 -1	122 -1	908 -2	698 -2
9	704 -1	401 -1	256 -1	175 -1	127 -1	950 -2
10	150 0	709 -1	407 -1	261 -1	180 -1	131 -1
11	479 0	151 0	718 -1	414 -1	266 -1	184 -1
12	684 0	487 0	153 0	728 -1	421 -1	271 -1
13	364 0	753 0	497 0	156 0	741 -1	428 -1
14	687 -1	426 0	821 0	509 0	159 0	755 -1
15	260 -1	811 -1	480 0	890 0	522 0	162 0
16	131 -1	309 -1	937 -1	552 0	958 0	537 0

Л и т е р а т у р а .

1. А.И. Ахиезер, В.Б. Берестецкий "Квантовая электродинамика, М. 1959.
2. Г. Бете и Э. Солпитер "Квантовая механика атомов и одним или двумя электронами". М. 1960.
3. S. Cohen, Phys. Rev., 118, 489, 1960.
4. D. Liberman, J. T. Waber, and D. T. Cromer, Phys. Rev., 137, A 27, 1965.
5. R. Latter, Phys. Rev., 99, 510 (1955).
6. R. D. Cowan, Phys. Rev., 163, 1, 1967.
7. H. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 2, 151, 1952.
- 8.
9. Дж. Хединг "Введение в метод фазовых интегралов", Мир 1965.
10. Милн В. Е. "Численный анализ" ИЛ, М., 1951.
11. Д. Хартри "Расчеты атомных структур", ИЛМ, 1960.
12. Э. М. Андерсон, Э. К. Андерсон, В. Ф. Трусов "Оптика и спектроскопия XXII, 6, 861, 1967.
13. Ch. E. Moore "Atomic Energy Levels. Nat. Bureau of Stand, Washington Volume 3, 1958.
14. И. И. Собельман, "Введение в теорию атомных спектров" М. 1963.
15. А. Соколов, Д. Иваненко "Квантовая теория поля", М. Л. 1952.
16. А. Х. Вапстра, Г. И. Ниих, Р. Ван Ланут "Таблицы по ядерной спектроскопии", Атомиздат 1960
17. П. Ф. Гриздев, Опт. и спектр., 20, 3, 377, 1966.
18. Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова, Опт. и спектр., 19, 12, 1963.

УДК 539.186.3

Сечения передачи возбуждения при сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов, Э.К. Краулина, 2 сборн., Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

В статье дан обзор литературы об эффективных сечениях перехода между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов при столкновениях одинаковых и неодинаковых атомов I группы, а также при столкновениях этих атомов с инертными газами и молекулами. Даны результаты об эффективных сечениях передачи возбуждения при столкновениях атомов II группы между собой и с другими атомами.

Табл. -14, иллюстр.-5, библиогр.-78 назв.

УДК 539.186.1

Передача энергии возбуждения при большой разности энергии ΔE в сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов, М.Г. Арман, 2 сборн., Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ, им. П. Стучки, Рига, 1969.

Дан краткий обзор экспериментальных работ по передаче энергии возбуждения при больших ΔE в смесях паров $Hg-Cd$ и $Hg-Zn$, исследуемых методом сенсбилизированной флуоресценции. Эксперименты указывали на существование молекулярных образований и роль метастабильного состояния $Hg 6^3P_0$ в данных смесях. Даны предполагаемые механизмы возбуждения уровней $Cd 5^3P_1$, $Cd 6^3S_1$, $Zn 4^3P_1$, $Zn 5^3S_1$.

Иллюстр.-8, библиогр.-49 назв.

УДК 539.186+539.184.2

Взаимное превращение кинетической и потенциальной энергии при медленных столкновениях атомов, С. Я. Лица, 2 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969

Дан обзор работ по экспериментальному определению взаимного превращения кинетической и потенциальной энергии при медленных столкновениях атомов. Указано, что в экспериментах по определению изменения доплеровского контура спектральной линии большую роль играет реабсорбция линии. Реабсорбция может привести к ложному представлению о возможности эффективного превращения кинетической энергии в потенциальную при больших разностях энергий соударяющихся атомов.

Илл. - 1, библиогр. - 24 назв.

УДК 539.186.1

Правила отбора для передачи возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов и газов, М. Л. Янсон, 2 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

На основе имеющихся экспериментальных данных обсуждается применение правил отбора, предлагаемые разными авторами при передаче энергии в атомных столкновениях. Показано, что свойства возбуждения уровня индия $^4P_{5/2}$ в смеси паров ртути и индия можно объяснить правилом отбора преддиссоциации для молекулярной связи типа Гунда "с". Высказано предположение, что указанное правило отбора можно применять в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров тяжелых элементов.

Табл. - 2, илл. - 1, библиогр. - 28 назв.

УДК 539.186.1

Кинетика сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов, Ю. А. Силиньш, 2 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

Исследована сенсibilизированная флуоресценция таллия и кадмия при импульсном возбуждении. В смеси $Hg-Cd$ обнаружено, что происходит искажение импульса возбуждающего света.

Иллюстр.-3, библиогр.-5 назв.

УДК 539.186.1

Влияние добавочных газов на сенсibilизированную флуоресценцию смесей паров металлов. Сенсibilизированная флуоресценция с примесями аргона и азота, А. Э. Лездинь, 2 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

В работе рассмотрено влияние добавочных газов на сенсibilизированную флуоресценцию смесей паров металлов по литературным данным. Рассмотрены передачи энергии с $Hg 6^3P_1$ на $Hg 6^3P_0$ в чистых парах ртути и при добавке посторонних газов и также тушение этих уровней. Рассмотрены возможные процессы образования молекул из атомов $Hg 6^3P_1$ или $Hg 6^3P_0$ и $Hg 6^1S_0$. Экспериментально исследована смесь $Hg-Tl$ с добавкой аргона или азота. Установлено, что при передаче энергии с ртути таллию большую роль играют метастабильный уровень ртути 6^3P_0 и молекулярные образования с $Hg 6^3P_0$. Результаты приведены в виде таблиц и графиков. Давление аргона и азота менялось начиная с нескольких сотых мм рт. ст. до 50-60 мм рт. ст.

Табл.-5, иллюстр.-8, библиогр. 40 назв.

УДК 539.186.3

Поляризация сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов, О. С. Саметис, 2 сборн., Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

Дан обзор исследований поляризации сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов и обсуждается явление переноса когерентности при передаче возбуждения в атомных столкновениях. Приводятся результаты по определению деполяризации сенсбилизированной флуоресценции в смеси ртуть-галлий при воздействии при месей аргона и азота.

Иллюстр.-1, библиогр.-24 назв.

УДК 539.184.01

Вычисление релятивистских волновых функций и сил осцилляторов для атома индия, Э. М. Андерсон, Э. К. Андерсон, М. О. Эг-лайс, 2 сборн., Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.

В работе изложено несколько приближенных методов расчета релятивистских волновых функций в одноконфигурационном приближении и их применения для вычисления сил осцилляторов. Полученные разными методами результаты для атома индия сравниваются между собой и с экспериментальными данными.

Табл.-6, библиогр.-18 назв.

С о д е р ж а н и е.

1. Э.К.К р а у л и н я, Сечения передачи возбуждения при сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов	3
2. М.Г.А р м а н, Передача энергии возбуждения при боьшой разности энергии ΔE в сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов.....	50
3. С.Я.Л и е п а, Взаимное превращение кинетической и потенциальной энергии при медленных столкнове - ниях атомов	65
4. М.Л.Я н с о н, Правила отбора для передачи воз - буждения в сенсбилизированной флуоресценции сме - сией паров металлов и газов	71
5. Ю.А.С и л и н ь ш, Кинетика сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов	83
6. А.Э.Л е з д и н ь, Влияние добавочных газов на сенсбилизированную флуоресценцию смесей паров металлов. Сенсбилизированная флуоресценция с примесью аргона и азота	89
7. О.С.С а м е т и с, Поляризация сенсбилизированной флуоресценции смесей паров металлов.....	116
8. Э.М.А н д е р с о н, Э.К.А н д е р с о н, М.О.Э г - л а й с, Вычисление релятивистских волновых функ - ций и сил осцилляторов для атома индия.....	122