



**ЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ**

**СМЕСЕЙ
ПАРОВ
МЕТАЛЛОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Проблемная лаборатория спектроскопии

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

6

Межвузовский сборник научных трудов



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн.6, Латв. ун-т, Рига, 1977.

В сборнике помещены статьи по экспериментальному исследованию смесей паров Ca^{II} -Os, Hg^{II} -Tl, Cs_2^{II} -Os и изучению оптической накачки основного состояния двухатомных молекул натрия, калия и иода в Латвийском ун-те; теоретические расчёты штарковских констант сложных молекул и задача Бибермана-Холстейна о обращении во времени, проведенные в ИТПИ СО АН СССР; расчёты вероятности неадиабатических переходов в системе двух атомов щелочных металлов, сделанные в ИХФ АН СССР и расчёты по фотодиссоциации колебательно возбуждённых молекул - в ИАЭ им. И.В.Курчатова. Публикуется статья о средствах электронного управления импульсными источниками света, разработанных в ФЭИ АН ЛатвССР.

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

Табл.-13, иллюстр.-50, библиографич. назв.- 196 .

Статьи сборника закончены и поданы в научную часть ЛГУ им.П.Стучки в октябре 1976 года.

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 25 марта 1977 года

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, 1977

С 20402-038у 220-77
М 812(II)-77

Крауляня Э.К., Круглевский В.А.

СЕЧЕНИЯ ПЕРЕДАЧИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

(Из литературы 1973 - 1976 гг.)

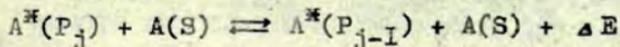
Из обзоров литературы /1,2/ видно, что в шестидесятые годы и в начале семидесятых были развернуты экспериментальные и теоретические работы по определению эффективных сечений передачи возбуждения при столкновении атомов тепловой энергии в парах щелочных металлов и в смесях паров металлов более тяжелых атомов.

В 1973 - 1976 гг. число подобных работ уменьшилось, потому что в парах I группы элементов начали изучать другие столкновительные процессы (перенос анизотропии, ориентация, выстраивание и т.п.), а исследование столкновений атомов II - III группы периодической системы представлено пока ещё небольшим числом статей.

Настоящая статья посвящена работам по определению сечения передачи возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов, опубликованным после 1972 года.

Сечения передачи возбуждения в парах атомов I группы

Сечения передачи энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов при столкновении одинаковых атомов по схеме



определены только в работах Пейса и Аткинсона /3-5/. В них

исследовалось второе возбуждённое состояние атомов рубидия $6^2P_{1/2,3/2}$ /3/ и цезия $7^2P_{1/2,3/2}$ /4,5/. Величины сечения передачи возбуждения, которые получены при столкновении возбуждённых атомов рубидия или цезия с одноимёнными нормальными атомами, даны в табл. I. Для сравнения там же приводятся ранее полученные результаты. На рис. I изображена логарифмическая зависимость $Q(2P_{3/2}, 2D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$ от $(\Delta E)^{-1}$, которая выражает закон Франка /12/, т.е. эффективные сечения ударов второго рода обратно пропорциональны дефекту энергии ΔE . Значения сечений обратных переходов $Q(Cs\ 8^2P_{3/2} \rightarrow Cs\ 8^2P_{1/2})$ и $Q(Cs\ 7^2D_{3/2} \rightarrow 8^2P_{1/2})$ вычислены на основании принципа детального равновесия.

Рис. I показывает, что зависимость эффективных сечений передачи возбуждения между подуровнями высоковозбуждённых атомов по последним данным для рубидия и цезия так-

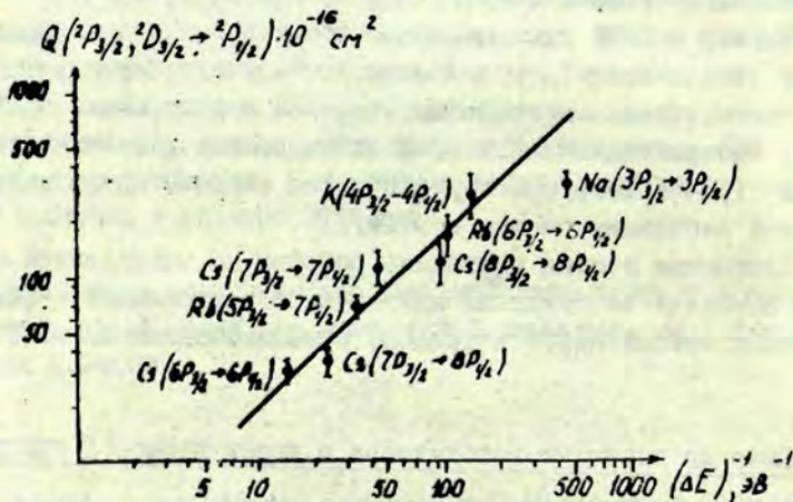


Рис. I. Логарифмическая зависимость эффективных сечений $Q(2P_{3/2}, 2D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$ от дефекта энергии ΔE при столкновении одинаковых атомов /5/.

Таблица I

Эффективные сечения передачи возбуждения при столкновении возбуждённых атомов щелочных металлов с собственными нормальными атомами

Ион	Переход	ΔE , эВ	ΔE , см ⁻¹	T, °K	Q (${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2, 5/2}$) в 10^{-16} см ²	Q (${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) в 10^{-16} см ²	Авторы
Cs ⁺ -Cs	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	0,079	554	350	$6,4 \pm 1$	31 ± 3	Чайковски, Краузе/6/ (1965).
	$8^2P_{1/2} \rightarrow 7^2D_{5/2}$	0,045	360	420	20 ± 5	-	Пембер, Кувелье Паскал, Гунанд /7/ (1971).
	$8^2P_{1/2} \rightarrow 7^2D_{3/2}$	0,042	339	420	21 ± 5	-	Пембер, Кувелье Паскал, Гунанд /7/ (1971).
	$8^2P_{1/2} \rightarrow 8^2P_{3/2}$	0,010	83	505	190 ± 57	-	Пембер, Роккич-чолд, Кувелье /8/ (1970).
	$7^2P_{1/2} \rightarrow 7^2P_{3/2}$	0,022	181	443	121 ± 25	107 ± 22	Пейс, Аткинсон /5/ (1974).
Rb ⁺ -Rb	$5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$	0,030	238	360	53 ± 6	68 ± 9	Раз, Краузе/9/ (1965).
	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	0,009	77	450	245 ± 64	163 ± 42	Пейс, Аткинсон /3/ (1974).

Т а б л и ц а I (продолжение)

Партнеры столкн.	Переход	ΔE , эВ	ΔE , см ⁻¹	T, °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
K* + K	$4^2P_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$	0,007	58	330- 365	370 ± 37	250 ± 75	Чашмен, Краузе /I0/ (1966).
Na* - Na	$3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$	0,002	17	405- 435	532 ± 53	283 ± 28	Питре, Краузе /II/ (1968).

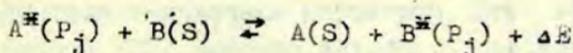
ΔE - разность энергии между соответствующими уровнями и называется дефектом энергии.

Q - эффективное сечение.

же близка прямой. Выпадение из прямой сечения для натрия авторы объясняют тем, что для натрия ΔE является слишком малым (0,002 эВ), чтобы влиять на величину сечения.

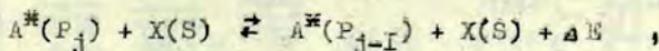
Эффективные сечения передачи энергии между подуровнями высоковозбуждённых атомов натрия и калия пока не определены.

По сечениям передачи возбуждения при оттолкновении неодинаковых атомов щелочных металлов по схеме



имеется работа /13/, в которой исследуется зависимость передачи возбуждения между атомами натрия и рубидия от скорости партнеров. При помощи лазера, настроенного на частоту, несколько отличающуюся от резонансной, удается селективно заселить возбуждённый уровень атомам определенной скорости. Была обнаружена обратная зависимость сечения передачи возбуждения от относительной скорости сталкивающихся атомов. Абсолютные сечения передачи возбуждения не определялись.

Большее количество работ опубликовано в последние годы по определению сечений передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов при столкновении их с атомами инертных газов по схеме



где $X(S)$ - атомы инертных газов. ΔE обозначает разность энергии между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов, между которыми происходит передача энергии.

В работе /14,15/ рассмотрена передача возбуждения между подуровнями второго возбуждённого состояния атомов цезия $7^2P_{1/2,3/2}$ при добавке газов He, Ne, Ar, Kr, Xe. Результаты приведены в табл.2. В таблице даны также ранее полученные экспериментальные результаты по столкновительной передаче энергии между подуровнями $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ атомов

Т а б л и ц а 2

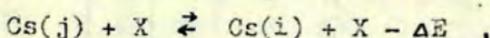
Сечения передачи энергии между компонентами тонкой структуры возбуждённых уровней атомов щелочных металлов при столкновении с атомами инертных газов.

Переход	ΔE , эВ	ΔE , см^{-1}	T, $^{\circ}\text{K}$	Значение Q при разных партнерах столкн. в 10^{-16} см^2					
				He	Ne	Ar	Kr	Xe	Литерат.
Na ($3P_{1/2} \rightarrow 3P_{3/2}$)	0,002	17	397	86	67	110	85	89,8	/16/ (1967)
K ($4P_{1/2} \rightarrow 4P_{3/2}$)	0,007	58	368	59,5	14,3	36,7	61,4	104	/17/ (1966)
Rb ($5P_{1/2} \rightarrow 5P_{3/2}$)	0,009	77	430	29,3	10,3	24	23,2	43,9	/18/ (1972)
Cs ($6P_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$)	0,010	83	420	34	4,4	5,5	4,5	15	/19/ (1970)
Cs ($7P_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$)	0,022	181	450	12	0,18	0,12	0,091	0,65	/14/ (1973)
Rb ($5P_{1/2} \rightarrow 5P_{3/2}$)	0,030	238	450	0,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	/20/ (1968)
Cs ($6P_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$)	0,070	554	450	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	/20/ (1968)
Na ($4D_{3/2} \rightarrow 4D_{5/2}$)	0,000	0,04	-	-	270-790	-	-	-	/21/ (1975)

щелочных металлов в случае примеси инертных газов.

Из данных табл. 2 вытекает, что величина сечения передачи энергии между $2P_{1/2, 3/2}$ компонентами в щелочных атомах для каждого инертного газа уменьшается при увеличении дефекта энергии ΔE . Однако для различных газов это происходит по-разному, и объяснить изменение Q только одной величиной ΔE нельзя. Абсолютные эффективные сечения зависят от выбранного инертного газа, т.е. от характера его взаимодействия с щелочным партнером. Этот вопрос обсуждается в работе /22/, разбор которой будет приведен ниже.

С целью выяснить влияние близлежащих уровней на передачу энергии, в работе /22/ экспериментально исследован перенос возбуждения между атомами цезия в состояниях 7^2P и 6^2D при столкновении с атомами инертных газов, т.е. по схеме



где X - атомы инертных газов; ΔE - дефект энергии между возбужденными j и i уровнями. На рис. 2 дана диаграмма уровней цезия.

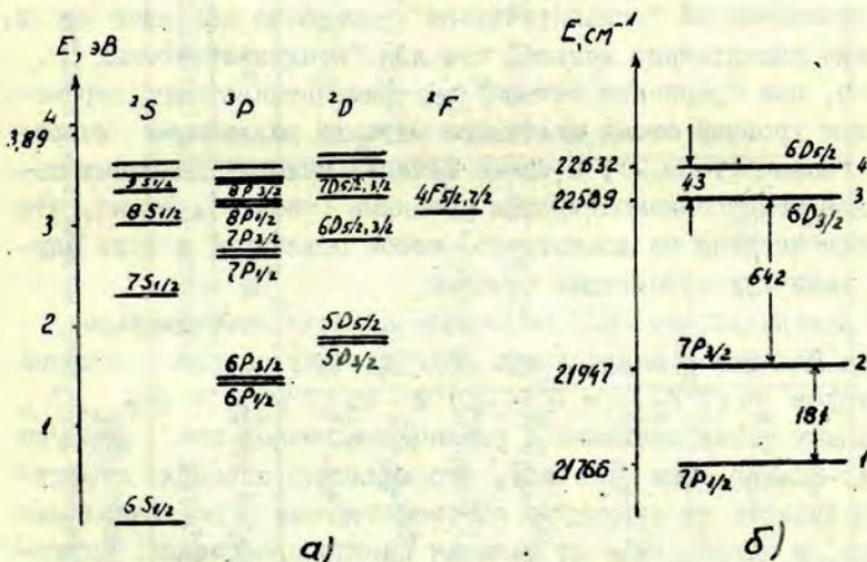


Рис. 2. Диаграмма уровней цезия, а) общая, б) детальная диаграмма $7P$ и $6D$ уровней цезия.

Импульсным лазером на красителях оптически возбуждался уровень цезия $7^2P_{1/2}$ или $7^2P_{3/2}$, и потом наблюдалось излучение с $7^2P_{1/2,3/2}$, $6^2D_{3/2,5/2}$ уровней цезия в зависимости от давления инертного газа. Полученные эффективные сечения записаны в табл.3. Для наглядности там же еще раз записаны переходы между $7^2P_{1/2,3/2}$ подуровнями.

Второе возбужденное состояние атомов цезия $7^2P_{1/2,3/2}$ исследовалось также в работе /23/. В этой работе Сиара, Квонг и Краузе изучали температурную зависимость сечений $Cs\ 7^2P_{3/2} \rightarrow Cs\ 7^2P_{1/2}$ при столкновениях с различными инертными газами. Авторы отмечают, что влияние изменения температуры на величину сечений меньше, чем у Галлахера /20/, и что критерий Мессе не вполне определяет, в какой мере сечение будет зависеть от температуры. Например, сечение процесса $Cs-Xe$ как наиболее "адиабатическое" должно было бы резко меняться с температурой, чего не наблюдалось в эксперименте.

В статье /18/, как и в других работах виндзорской группы, делается вывод, что сечения внутримультиплетного перемешивания уровней в основном определяется относительной скоростью сталкивающихся атомов и величиной ΔE , причем для столкновений "адиабатических", согласно критерию Мессе, сечения значительно меньше, чем для "неадиабатических". Однако, при сравнении сечений внутримультиплетного перемешивания уровней атома щелочного металла различными инертными газами (табл.2), а также сечений межмультиплетных переходов между близлежащими уровнями (табл.3), видно, что дефекта энергии не достаточно, чтобы объяснить в этих случаях величину измеренных сечений.

Авторы работы /22/ на основе анализа потенциальных кривых Паскаля и Вандерланка /24/ сделали оценку сечений переходов $Cs\ (7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2})$ и $Cs\ (7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{3/2})$, вызванных столкновениями с различными газами по формуле Ландау-Зинера. Они отмечают, что величина сечения существенно зависит от структуры соответствующих потенциальных кривых, в частности - от наличия псевдопересечений. Структура кривых более выражена при взаимодействии цезия с более

Таблица 3.

Сечения передачи возбуждения в атоме цезия при столкновениях с атомами инертных газов /22/

T, °K	Переход в атоме цезия	Значение Q при разных партнерах столкн. в 10^{-16} см ²				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
450	$7P_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$	12 ± 2	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(9,1 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$	$(6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$
	$7P_{3/2} \rightarrow 7P_{1/2}$	11 ± 2	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(7,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$	$(5,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$
	$7P_{1/2} \rightarrow 6D_{3/2}$	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\geq 5 \cdot 10^{-3}, \leq 3 \cdot 10^{-2}$
	$7P_{3/2} \rightarrow 6D_{3/2}$	$(2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$(3,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$
615	$7P_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$	13 ± 2		$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$		
	$7P_{3/2} \rightarrow 7P_{1/2}$	11 ± 2		$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$		
	$7P_{1/2} \rightarrow 6D_{3/2}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-1}$				$\geq 10^{-2}, \leq 7 \cdot 10^{-2}$
	$7P_{3/2} \rightarrow 6D_{3/2}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-1}$				$(7,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-1}$

тяжелыми атомами инертных газов. При этом вероятность перехода связана не с разностью энергий атомных уровней, а с расстоянием между термами в области псевдопересечения и разностью их наклона. Переходы между компонентами резонансного уровня в большей степени определяются дефектом энергии атомных уровней, так как молекулярные термы, коррелирующие с этими уровнями, слабо взаимодействуют с возбуждёнными состояниями и выраженной структуры не имеют. Потенциальные кривые Cs-He (рис. 3а) медленно меняются при сближении сталкивающихся партнеров и взаимодействие происходит в широком диапазоне межъядерных расстояний. Сечения переходов $7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ и $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ отличаются поэтому мало. Совершенно иной ход потенциальных кривых имеется в случае взаимодействия Cs и Xe (рис. 3б). Здесь при межъядерном расстоянии 9,25 а.е. имеются псевдопересечения термов, коррелирующих с $7^2P_{1/2}$ и $7^2P_{3/2}$, а также с $7^2P_{3/2}$ и $6^2D_{3/2}$, которые определяют величину сечений переходов.

Апт и Причард /25/ селекцией по скоростям, основанной на доплеровском сдвиге по аналогии с /13/ измерили зависимость константы скорости перехода $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ при столкновениях натрия с аргоном и натрия с ксеноном.

В последние годы наряду с более точными расчётами потенциальных кривых появились новые методы расчёта вероятностей неупругих процессов при столкновениях щелочных атомов и атомов инертных газов. Начиная со второй половины шестидесятых годов Никитин с сотрудниками, используя аналитические модели, нашли формулы эффективных сечений, зависящие от скорости сталкивающихся партнеров /26,27/. Масну /28/ вычислила сечения переходов между компонентами тонкой структуры натрия при соударениях с гелием полуклассическим методом, делая предположение о прямолинейности траектории и используя потенциал из работ Никитина.

В 1975 году Олсон /29/ вычислял сечения резонансных переходов $2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$, пользуясь квантовомеханическим методом Рейда /30/ и потенциальными кривыми Паскаля и Ван-депланка /24/. Результаты, приведённые в табл.4, правильно

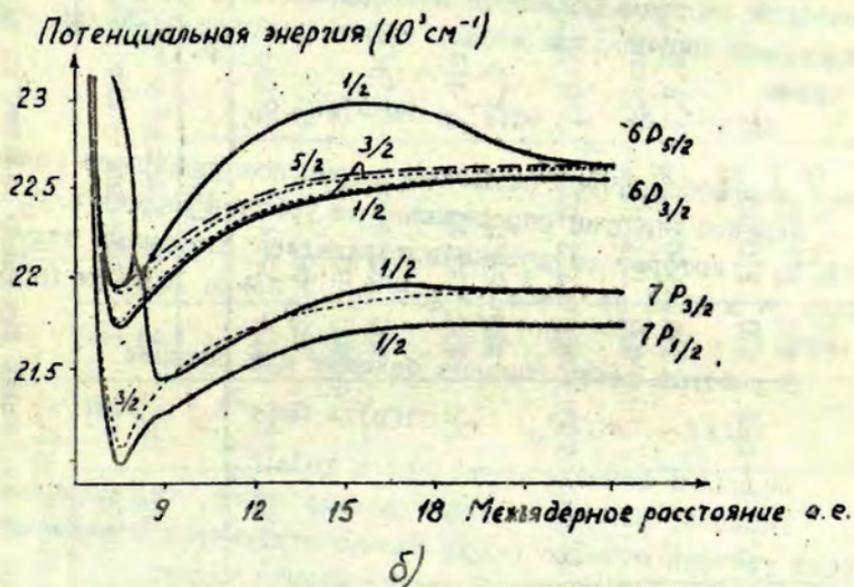
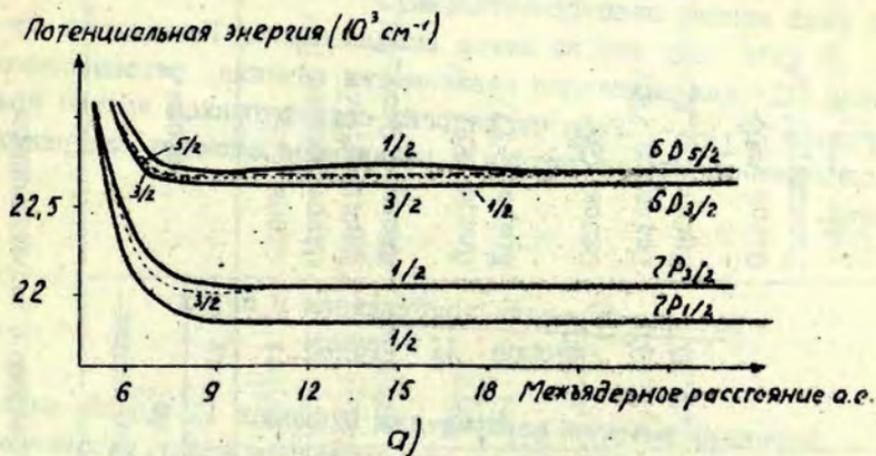


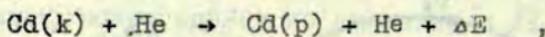
Рис. 3. Потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие атомов а) Cs-He, б) Cs-Xe.

отражают изменение сечений в зависимости от инертного газа, а также при переходе от более легких к более тяжелым щелочным атомам. Однако, вычисленные сечения для калия в два раза меньше экспериментальных.

В 1976 году тот же метод использовался Паскалем и Олсоном /31/ для выяснения зависимости сечения резонансного перехода ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ от энергии соударяющихся частиц при столкновениях атомов натрия с различными атомами инертных газов.

Сечения передачи возбуждения в парах
атомов II группы

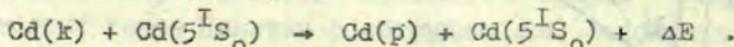
Передача энергии возбуждения в атомах II группы периодической системы элементов исследовалась между высоковозбужденными состояниями атомов кадмия в смеси Cd-He/35, 36/ по схеме



где k и p обозначают различные термы возбужденного кадмия.

Перенос энергии определялся от уровней кадмия $4^3F_{2,3,4}$ и 6^1D_2 , которые оптически возбуждались лазерными излучениями $\lambda = 1648 \text{ нм}$ ($4^3F_{2,3,4} - 5^3D_2$) и $\lambda = 1912 \text{ нм}$ ($6^1D - 6^1P$).

В работах также оценено сечение для реакции



Величины сечения приведены в табл.5.

Тибиллов, Шевцов и Шухтин делают вывод, что перемешивание уровней атомами гелия сильно отличается в зависимости от квантовых чисел L и S атомов кадмия.

В случае столкновения кадмия с одноименными атомами зависимость от L и S не появляется, а сами сечения значительно превышают сечения перемешивания при соударениях с гелием.

Бочкова, Гамарц и Толмачев /37/ исследовали возбуж -

Таблица 4

Теоретически рассчитанные значения сечения по сравнению с определенными экспериментально /29/.

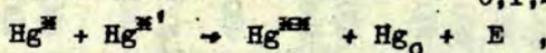
Переход	ΔE , эВ	ΔE , см ⁻¹	Т, °К	Значение Q при разных партне- рах столкн. в 10 ⁻¹⁶ см ²			Авторы
				He	Ne	Ar	
Na(3P _{1/2} → 3P _{3/2})	0,002	17	400	75(т)	86(т)	105(т)	Олсон /29/
			397	86	67	110	Питре, Краузе /16/
			400	89	79	116	Шнейдер /32/
			400	72,4(т)	88,9(т)	107,5(т)	Паскале, Олсон /31/
K(4P _{1/2} → 4P _{3/2})	0,007	58	400	33(т)	7,3(т)	13(т)	Олсон /29/
			368	59,5	14,3	36,7	Краузе /17/
Rb(5P _{1/2} → 5P _{3/2})	0,030	238	400	7,2 · 10 ⁻² (т)	7,0 · 10 ⁻⁴ (т)	1,6 · 10 ⁻³ (т)	Олсон /29/
			400	7,7 · 10 ⁻²	2,2 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁴	Галлахер /20/
			340	7,6 · 10 ⁻²	1,7 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	Питре, Раэ, Краузе /33/
Cs(6P _{1/2} → 6P _{3/2})	0,070	554	400	1,0 · 10 ⁻⁴ (т)	-	-	Олсон /29/
			400	1,5 · 10 ⁻⁴	-	-	Галлахер /20/
			311	5,7 · 10 ⁻⁵	-	-	Чайковский, Макгилис, Краузе /34/

Т а б л и ц а 5 .

Эффективные сечения передачи возбуждения между высоковозбуждёнными уровнями кадмия в смеси Cd - He при 555 °К /35/.

Переход	E, эВ	Q(Cd-He) в 10 ⁻¹⁶ см ²	Q(Cd-Cd) в 10 ⁻¹⁶ см ²
4 ³ F _{2,3,4} - 7 ³ P ₂	+0,05	0,32 ± 0,08	100
4 ³ F _{2,3,4} - 7 ³ P ₁	+0,06	0,21 ± 0,05	90
4 ³ F _{2,3,4} - 7 ³ P ₀	+0,07	0,20 ± 0,05	90
4 ³ F _{2,3,4} - 7 ¹ P ₁	+0,02	0,003 ± 0,002	32
4 ³ F _{2,3,4} - 6 ¹ D ₂	+0,06	0,04 ± 0,01	20
4 ³ F _{2,3,4} - 6 ³ D _{1,2,3}	+0,03	0,34 ± 0,10	-
6 ¹ D ₂ - 7 ¹ P ₁	-0,04	0,003 ± 0,001	240
6 ¹ D ₂ - 7 ³ P ₂	-0,01	0,003 ± 0,002	120

дение высоковозбуждённых уровней ртути при столкновении двух возбуждённых атомов в состояниях 6³P_{0,1,2} по схеме



например,



Исследования производились в послесвечении газового разряда в парах ртути. Значения эффективных сечений возбуждения ряда уровней ртути даны в табл.6.

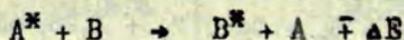
Т а б л и ц а 6
Сечения возбуждения высоковозбуждённых уровней ртути при столкновении двух метастабильных атомов ртути/37/

Партнеры столкн.	Возбужд. уровень	ΔE , эВ	Q , в 10^{-16} см ²
Hg 6^3P_0 + Hg 6^3P_0	8s $1S_0$	+ 0,110	40 $\bar{7}$ 10 +)
Hg 6^3P_1 + Hg 6^3P_1	9s $1S_0$	+ 0,052	20 $\bar{7}$ 10 +)
Hg 6^3P_1 + Hg 6^3P_0	8p $3P_2$	+ 0,029	80 $\bar{7}$ 20
Hg 6^3P_1 + Hg 6^3P_0	8p $1P_1$	+ 0,024	30 $\bar{7}$ 10 +)
Hg 6^3P_2 + Hg 6^3P_0	10p $3P_2$	+ 0,082	170 $\bar{7}$ 40
Hg 6^3P_1 + Hg 6^3P_1	6p $1D_2^0$	+ 0,018	350 $\bar{7}$ 100

+) - без учёта каскадов.

Сечения передачи возбуждения между разными состояниями атомов при столкновениях неодинаковых атомов

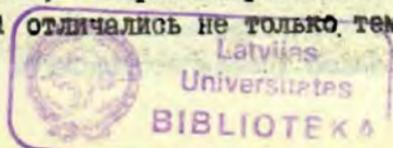
Передача энергии при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров двух металлов А и В по схеме



(ΔE - разность энергий возбуждённых состояний атомов А и В) исследовалась в смесях Hg^{*}-Cd /38,39/ и Hg^{*}-Tl /40/.

Передача энергии возбуждения от оптически возбуждённых атомов Hg 6^3P_1 нормальным атомам Cd и Tl исследовалась ещё в конце 60-х годов. В 1974 году в работе /38/ исследование сенсibilизированной флуоресценции Hg-Cd повторено при более низкой температуре кадмия. Результаты этой работы и прежних работ представлены в табл.7.

Следует отметить, что работы различных авторов по изучению смеси Hg^{*}-Cd отличались не только температурой ато-



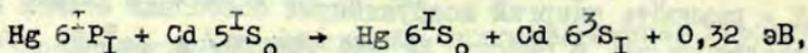
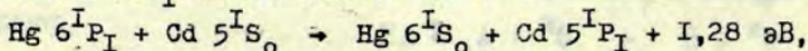
Т а б л и ц а 7

Сечения передачи возбуждения от атомов Hg 6^3P_I атомам Cd 5^3P_I ($\Delta E = 1,09$ эВ)

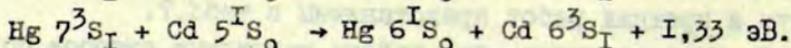
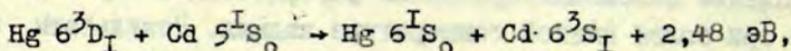
Процесс передачи	T, °K	Q в 10^{-16} см ²	Авторы
Hg $6^3P_I \rightarrow$ Cd 5^3P_I	530	$4,6 \cdot 10^{-2}$	Чайковски, Краузе /38/, 1974 г.
Hg $6^3P_I \rightarrow$ Cd 5^3P_I	630	$1-3 \cdot 10^{-1}$	Краулина, Арман /41/, 1969 г.
Hg $6^3P_I \rightarrow$ Cd 5^3P_I	~630	$3,4 \cdot 10^{-1}$ +)	Шерон, 1974 г.
Hg $6^3P_I \rightarrow$ Cd 5^3P_I	720	$9 \cdot 10^{-1}$	Морозов, Сосинский /42/, 1969 г.
+) - число взято из работн /38/.			

мов, но также и размерами освещавшегося и излучающего слоя паров.

В работе /39/ начато изучение передачи энергии возбуждения от высоковозбуждённых атомов ртути атомам кадмия при столкновении их. Линией ртути 185 нм возбуждался уровень ртути 6^1P_I и наблюдались процессы



а при добавке азота к смеси Hg-Cd ступенчатым возбуждением возбуждались уровни ртути 7^3S_I , $6^3D_{I,2,3}$ и наблюдались процессы



Т а б л и ц а 8 .

Абсолютные эффективные сечения передачи энергии в процессе $\text{Hg } 6^3\text{P}_I + \text{Tl } 6^2\text{P}_{I/2} \rightarrow \text{Hg } 6^1\text{S}_0 + \text{Tl } ^{\#}\text{+}\Delta\text{F}$ при температуре ячейки 850°C , концентрации атомов таллия от $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Уровень таллия	$\Delta E, \text{эВ}$ от $\text{Hg } 6^3\text{P}_I$	$K, \text{+})$ в %	$Q, \text{ в } 10^{-16} \text{ см}^2$	α	$Q/L, \text{ в } 10^{-16} \text{ см}^2$
$7^2\text{S}_{I/2}$	+1,603	100	$\leq 0,1$	1	$\leq 0,1$
$7^2\text{P}_{I/2}$	+0,651	35	$2,2 \pm 1,0 \text{+})$	1	2,2
$7^2\text{P}_{3/2}$	+0,527	19	$6,6 \pm 1,0$	1	6,6
$6^2\text{D}_{3/2}$	+0,408	8,0	2,8	1	2,8
$6^2\text{D}_{5/2}$	+0,398	0,7	9,2	1	9,2
$8^2\text{S}_{I/2}$	+0,083	21	5,8	1	5,8
$8^2\text{P}_{I/2}$	-0,242	≤ 1	1,73	0,287	6,0
$8^2\text{P}_{3/2}$	-0,289	≤ 1	1,30	0,203	6,4
$7^2\text{D}_{3/2}$	-0,322	3	(0,166)	0,156	(1,1)
$7^2\text{D}_{5/2}$	-0,327	5	(0,087)	0,151	(0,6)
$9^2\text{S}_{I/2}$	-0,465	2 - 25	(0,1070,05)	0,048	(2)
$9^2\text{P}_{I/2}$	-0,616		(0,020)	0,0127	(1,6)
$9^2\text{P}_{3/2}$	-0,638		(0,098)	0,0105	(9,4)
$8^2\text{D}_{5/2}$	-0,654		(0,03)	0,0094	(3)

+) - оценено ; ++) - роль каскадных переходов;
 $\alpha = \exp(-\Delta E/kT) \cdot (\Delta E/kT + 1) .$

Однако эффективные сечения передачи энергии при этих столкновениях ещё не определены.

При исследовании сенсibilизированной флуоресценции Hg-Tl в работе /40/ впервые измерено излучение с P-уровней таллия, что дало возможность автору более строго обос-

новать роль ударов второго рода при передаче энергии от атомов ртути в состоянии 6^3P_I атомам таллия. Кроме того, в работе /40/ более точно определялась, по сравнению с прежними работами, концентрация невозбужденных атомов таллия. Результаты из работы /40/ даны в табл.8. Следует отметить, что возбуждение высоких уровней таллия $9^2S_{I/2}$, $9^2P_{I/2, 3/2}$, $8^2D_{3/2, 5/2}$ атомам ртути 6^3P_I мало вероятно, поэтому необходимо искать другие пути возбуждения высоких уровней таллия в сенсibilизированной флуоресценции Hg - Tl.

В смесях Hg^х-Na, Hg^х-Cd и Cd^х-Cs при добавлении азота определено сечение тушения сенсibilизированного излучения. Результаты даны в табл.9.

Т а б л и ц а 9.

Сечения тушения сенсibilизированного излучения при добавке азота.

Партнеры столкн.	Уро- вень	Q	Лите- ратура	Партнеры столкн.	Уро- вень	Q	Лите- ратура
Hg ^х -Na	9S	54,8	/43/	Hg ^х -Na	7P	380	/43/
Hg ^х -Na	8S	94,7	/43/	Hg ^х -Na	6P	3,1	/43/
Hg ^х -Na	7S	15,7	/43/	Hg ^х -Na	5P	7,6	/43/
Hg ^х -Na	6S	41,0	/43/	Hg ^х -Na	4P	23,4	/43/
Hg ^х -Na	5S	27,4	/43/	Hg ^х -Na	3P	40,8	/43/
Hg ^х -Na	8D	25,2	/43/				
Hg ^х -Na	7D	45,1	/43/	Hg ^х -Cd	5 ³ P _I	1,7	/38/
Hg ^х -Na	6D	10,2	/43/				
Hg ^х -Na	5D	7,3	/43/	Cd ^х -Cs	n ² D	25 -95	/44/
Hg ^х -Na	4D	37,7	/43/	Cd ^х -Cs	n ² F	20 -50	/44/

Q - сечение тушения в единицах 10^{-16} см².

Из вышеизложенного обзора литературы вытекает, что в 1973 - 1976 годах более глубоко изучалась передача энергии возбуждения при сенсibiliзированной флуоресценции смесей паров щелочных металлов. Начали появляться экспериментальные исследования сечений передачи возбуждения в зависимости от скорости соударяющихся частиц. Заметно продвинулись вперёд расчёты сечений неупругих процессов при столкновениях щелочных атомов с атомами инертных газов. Уточнение потенциальных кривых взаимодействия этих атомов повлекло за собой развитие более точных методов расчёта вероятностей переходов. Однако, отсутствие потенциальных кривых для атомов II группы пока является существенным препятствием для теоретической оценки сечений передачи энергии при столкновении этих атомов.

Л и т е р а т у р а

1. Краулия Э.К. - В кн.: Сенсibiliзированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 2, Рига, Латв. ун-т, 1969, с. 3.
2. Краулия Э.К., Круглевский В.А. - В кн.: Сенсibiliзированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 4, Рига, Латв. ун-т, 1973, с. 3.
3. Pace P.W., Atkinson J.B. - "Can. J. Phys.", 1974, vol. 52, p. 1635.
4. Pace P.W., Atkinson J.B. - "J. Phys. E", 1974, vol. 7, p. 556.
5. Pace P.W., Atkinson J.B. - "Can. J. Phys.", 1974, vol. 52, p. 1641.
6. Czajkowski M., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1965, vol. 43, p. 1259.
7. Pimbert M., Cuvellier J., Pascale J., Gounand F. - In: Abstr. of Papers of the VII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1971, vol. I, p. 667.
8. Pimbert M., Rocchiccioli J.L., Cuvellier J. - "C.R. Acad. Sci.", 1970, vol. B 270, p. 684.
9. Rae A.G.A., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1965, vol. 43, p. 1574.
10. Chapman G.D., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1966, vol. 44, p. 753.
11. Pitre J., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1968, vol. 46, p. 125.
12. Franck J. - "Naturwiss.", 1929, Bd. 14, S. 211.
13. Pritchard D.E., Apt J. - In: Abstr. of Papers of the IX International Conference on the Physics of Electronic and

Atomic Collisions, Seattle, University of Washington Press, 1975, vol. I, p. 247.

14. Cuvellier J., Fournier P.R., Gounand F., Berlande J. - "C.R. Acad. Sci.", 1973, vol. B 276, p. 855.
15. Cuvellier J., Gounand F., Berlande J. - In: Abstr. of Papers of the VIII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Beograd, Institute of Physics, 1973, vol. 2, p. 615.
16. Pitre J., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1967, vol. 45, p. 2671.
17. Krause L. - "Appl. Opt.", 1966, vol. 5, p. 1375.
18. Siara I., Hrysyshyn E.S., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1972, vol. 50, p. 1826.
19. Pimbert M., Rocchiccioli J.L., Cuvellier J. - "C.R. Acad. Sci.", 1970, vol. B 271, p. 415.
20. Gallagher A. - "Phys. Rev.", 1968, vol. 172, p. 88.
21. Biraben F., Cagnac B., Grynberg G. - "C.R. Acad. Sci.", 1975, vol. B 235, p. 280.
22. Berlande J., Cuvellier J., Fournier P.R., Gounand F., Pascale J. - "Phys. Rev. A", 1975, vol. II, p. 846; Abstr. of Papers of the IV International Conference on Atomic Physics, Heidelberg, University of Heidelberg, 1974, p. 549.
23. Siara I.N., Kwong H.S., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1974, vol. 52, p. 945; Abstr. of Papers of the VIII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Beograd, Institute of Physics, 1973, vol. 2, p. 613.
24. Pascale J., Vandeplanque J. - "Chem. Phys.", 1974, vol. 60, p. 2278.
25. Apt J., Pritchard D.E. - "Phys. Rev. Lett.", 1976, vol. 37, p. 91.
26. Никитин Е.Е. - "Опт. и спектр.", 1965, т. 19, с. 161; "J. Chem. Phys.", 1965, vol. 43, p. 744.
27. Дашевская Е.И., Никитин Е.Е., Резников А.И. - В кн.: Сенсibilizированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 3, Рига, Латв. ун-т, 1971, с. 91; "J. Chem. Phys.", 1970, vol. 53, p. 1175.
28. Masnou-Seeuws F. - "J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.", 1970, vol. 3, p. 1437.
29. Olson R.E. - "Chem. Phys. Lett.", 1975, vol. 33, p. 250.
30. Reid R.H.G. - "J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.", 1973, vol. 6, p. 2018.
31. Pascale J., Olson R.E. - "J. Chem. Phys.", 1976, vol. 64, p. 3538.

32. Schneider W. - "Z. Phys.", 1971, Bd. 248, S. 387.
33. Pitre B., Rae A.G.A., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1966, vol. 44, p. 731.
34. Czajkowski M., McGillis D.A., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1966, vol. 44, p. 91.
35. Tibilov A.S., Shevtsov M.K., Shuktin A.M. - In: Abstr. of Papers of the VIII International Conference on Electronic and Atomic Collisions, Beograd, Institute of Physics, 1973, vol. 2, p. 607.
36. Тибиллов А.С., Шевцов М.К., Шухтин А.М. - "Опт. и спектр.", 1973, т. 36, с. 626.
37. Бочкова О.П., Гамарц Э., Толмачев Ю.А. - "Опт. и спектр.", 1974, т. 36, с. 258.
38. Czajkowski M., Krause L. - "Can. J. Phys.", 1974, vol. 52, p. 2228; Abstr. of Papers of the IV International Conference on Atomic Physics, Heidelberg, University of Heidelberg, 1974, p. 559.
39. Cremer G., Saintout L., Cheron B., - In: Abstr. of Papers of the IV International Conference on Atomic Physics, Heidelberg, University of Heidelberg, 1974, p. 555.
40. Лездинь А.Э. - В кн.: Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 4, Рига, Латв. Ун-т, 1973, с. 42.
41. Краулиня Э.К., Арман М.Г. - "Опт. и спектр.", 1969, т. 26, с. 511.
42. Морозов Е.Н., Сосинский М.Л. - "Опт. и спектр.", 1969, т. 26, с. 506.
43. Czajkowski M., Krause L., Skardis G.M. - "Can. J. Phys.", 1973, vol. 51, p. 1582; Abstr. of Papers of the VIII International Conference on Electronic and Atomic Collisions, Beograd, Institute of Physics, 1973, vol. 2, p. 627.
44. Карташева Л.И. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 232. Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 46.

Спигулис Я.А., Карташева Л.И.

ИМПУЛЬСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ $Cd-Cs$ И $Cd-Cs-N_2$

В смеси паров кадмия и цезия при оптическом возбуждении уровня $Cd 5^3P_1$ возможны атомные столкновения второго рода /1, 2/, атомно - молекулярные /3/ и ионизационные /4/ процессы. Поэтому механизмы возбуждения разных уровней цезия может быть сложным. Измерения импульсов линий резонансной и сенсibilизированной флуоресценции при импульсном возбуждении резонансного состояния кадмия дают представление о кинетике заселения и опустошения уровней цезия и способствуют пониманию механизма столкновительной передачи энергии возбуждения.

В настоящей работе флуоресценция в смесях $Cd-Cs$ и $Cd-Cs-N_2$ возбуждалась импульсами линии $Cd 326,1$ нм, излучаемой кадмиевой безэлектродной высокочастотной лампой с модулированным питанием (частота повторения 8 кГц) /5/. Стабильность интенсивности возбуждающей линии 326,1 нм контролировалась в течении всего времени измерения. Световые импульсы регистрировались фотоэлектрически с использованием ФЭУ - 79 и системы счета фотонов "ORTEC - Brookdeal 5C1", которая управлялась временными воротами шириной 0,5 мкс с шагом сканирования 0,2 мкс. Ячейка флуоресценции с сапфировыми окошками была соединена через капилляр с вакуумной системой и во время эксперимента нагревалась до температуры 530°K. По температуре отрезков с металлами /6/ оценивалась концентрация атомов кадмия (не более $1,1 \cdot 10^{14}$ см⁻³) и цезия (не более $1,5 \cdot 10^{14}$ см⁻³) в ячейке флуоресценции. Давление азота (от 0 до 1,1 мм рт. ст.) измерялось термомпарным вакуум-

метром ВТ - 3. В работе измерены импульсы сенсibilизированной флуоресценции линий цезия с уровнями $n^2D_{5/2}$ ($n=7, II-15$) и $6^2P_{3/2}$, а также резонансной флуоресценции кадмия с уровня 5^3P_1 .

Уровни цезия $n^2D_{5/2}$

При импульсном возбуждении состояния $Cd\ 5^3P_1$, скорость нарастания ответного сигнала сенсibilизированной флуоресценции с любого уровня цезия тем больше, чем эффективнее происходит заселение этого уровня. В условиях одинаковой эффективности возбуждения скорее должна нарастать интенсивность линий, излученных с более короткоживущих уровней (см. работу /7/). Время жизни уровней $Cs\ n^2D_{5/2}$ ($n=II-15$) увеличивается с возрастанием главного квантового числа n . Измерения показали, что скорость нарастания интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции с этих уровней тоже увеличивается с увеличением n (рис. 1)

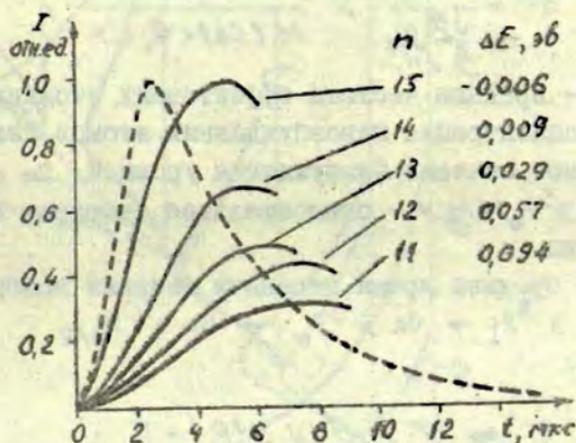


Рис. 1. Нарастание интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции цезия серии $n^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$ ($n = II - 15$). --- форма возбуждающего импульса 326,1 нм. $\Delta E = E(Cd\ 5^3P_1) - E(Cs\ n^2D_{5/2})$.

Такой результат можно объяснить тем, что верхние уровни цезия ($n = 15, 14$), энергетически расположенные ближе к уровню $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ (меньше дефект энергии ΔE), возбуждаются эффективнее, чем ниже расположенные ($n = 12, 11$) уровни, т.е. подтверждается резонансный характер эффективности возбуждения уровней /8/. При этом передача энергии атомам цезия происходит в результате ударов второго рода с атомами кадмия 5^3P_1 .

Как показали эксперименты с непрерывным возбуждением /9/, некоторую роль в передаче энергии возбуждения в смеси $\text{Ca}-\text{Cs}$ играют метастабильные атомы $\text{Ca } 5^3\text{P}_0$. После импульсного оптического возбуждения состояния $\text{Ca } 5^3\text{P}_1$ среднее время, за которое возможно столкновительное заселение уровня $\text{Ca } 5^3\text{P}_0$, одного порядка с временем жизни состояния $\text{Ca } 5^3\text{P}_1$. Среднее время, за которое может произойти заселение уровней цезия в столкновениях с метастабильными $\text{Ca } 5^3\text{P}_0$ атомами, выражается

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{Z}_{\text{эфф}}} = \frac{1}{N(\text{Cs}) \langle Q_0 v \rangle}, \quad (1)$$

где $\bar{Z}_{\text{эфф}}$ - средняя частота эффективных столкновений, $N(\text{Cs})$ - концентрация невозбужденных атомов цезия, Q_0 - эффективное сечение возбуждения уровней $\text{Cs } n^2\text{D}_{5/2}$ атомами $\text{Ca } 5^3\text{P}_0$ /9/, v - относительная скорость сталкивающихся частиц.

Тогда среднее время передачи энергии возбуждения по схеме $\text{Ca } 5^3\text{P}_1 \rightarrow \text{Ca } 5^3\text{P}_0 \rightarrow \text{Cs } n^2\text{D}_{5/2}$ выражается:

$$\tau' \approx \tau_{\text{эфф}}(\text{Ca } 5^3\text{P}_1) + \bar{\tau}. \quad (2)$$

При данных концентрациях атомов в смеси $\text{Ca}-\text{Cs}$ значение τ' оценено порядка $10^{-5} - 10^{-4}$ с. Следовательно, возбуждение уровней цезия в смеси $\text{Ca}-\text{Cs}$ при столкновении с метаста-

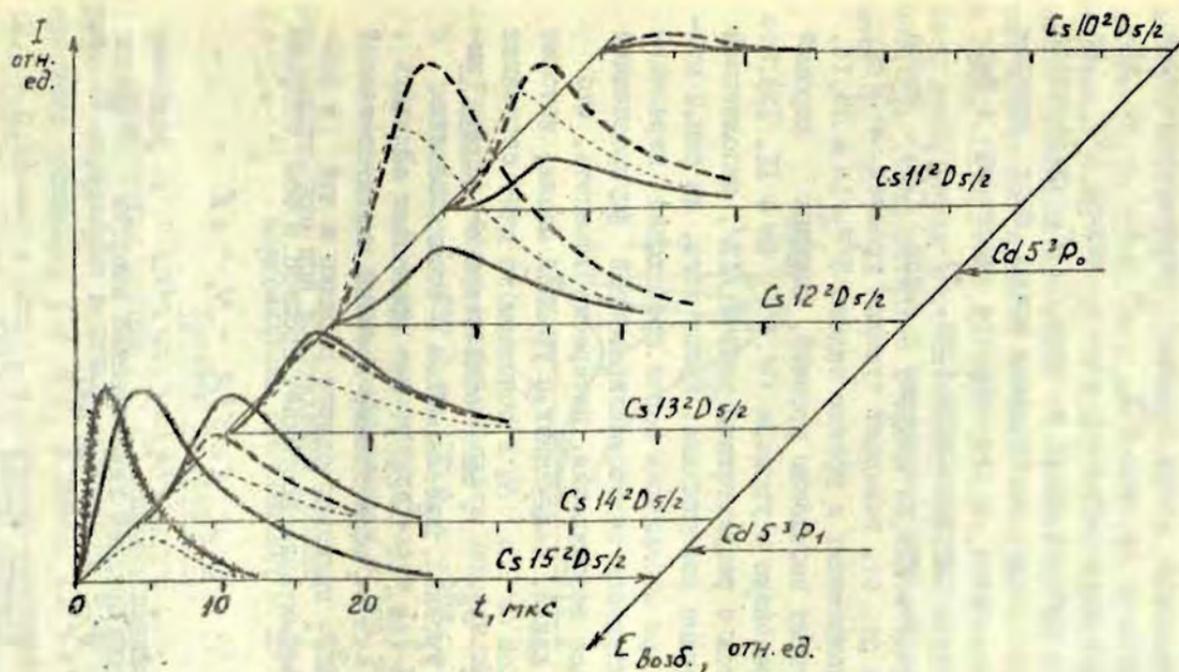
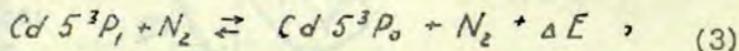


Рис. 2. Изменения импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции цезия серии $n^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$ в зависимости от давления азота. — $P(N_2) = 0$; - - - $P(N_2) = 0,15 \pm 0,05$ мм рт.ст.; - - - - $P(N_2) = 1,0 \pm 0,1$ мм рт.ст.; x-x-x-x - форма импульса линии возбуждения 326,1 нм.

бильными атомами кадмия 5^3P_0 на переднем фронте импульсов флуоресценции маловероятно.

Так как добавление азота вызывает перераспределение концентрации атомов на уровнях $5^3P_{0,1}$ /9 - 12/, то для увеличения влияния метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 на процесс заселения уровней цезия к смеси $Cd-Cs$ прибавлялся азот. В импульсном режиме возбуждения можно было проследить, как при добавлении азота меняется амплитуда и форма ответного сигнала флуоресценции (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что добавление к смеси $Cd-Cs$ азота до давления 1 мм рт. ст. вызывает тушение уровней $n^2D_{5/2}$ цезия, близкорасположенных к уровню кадмия 5^3P_I ($n = 15, 14, 13$), но способствует заселению уровней, имеющих хороший энергетический резонанс с уровнем $Cd 5^3P_0$ ($n = 11, 12$). Это хорошо согласуется с результатами работы /13/, выполненной в непрерывном режиме возбуждения. Кроме того, на рис. 2 можно увидеть, что при добавлении азота происходит перемещение максимума импульсов сенсibilизированной флуоресценции в сторону импульса возбуждения. Интересно заметить, что форма импульсов линий, излучённых с уровней цезия, которые заселяются в смеси $Cd-Cs-N_2$ в основном за счёт состояния $Cd 5^3P_0$ (11, 12 $^2D_{5/2}$), мало отличается от формы импульсов линий с уровней, заселяющихся в столкновениях с атомами $Cd 5^3P_I$ (14, 15 $^2D_{5/2}$). Это позволяет полагать, что в смеси $Cd-Cs-N_2$ эффективные времена жизни состояний $Cd 5^3P_0$ и $Cd 5^3P_I$ примерно одного порядка и что в присутствии азота эффективно протекает процесс в обе стороны



где разность $\Delta E = E(Cd 5^3P_I) - E(Cd 5^3P_0)$ в условиях эксперимента близка средней кинетической энергии частиц ($\Delta E = 0,067$ эВ, $3/2 kT = 0,068$ эВ).

Уровень цезия $7^2D_{5/2}$

Кроме уровней цезия, лежащих вблизи уровней кадмия 5^3P_0

и 5^3P_1 , исследовалась форма импульса линии 697,3 нм ($7^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$). Эта линия характерна тем, что при добавлении азота к смеси $Cd-Cs$, очень сильно увеличивается её интенсивность /13/. Пока нет ясности в том, что способствует заселению уровня $7^2D_{5/2}$ в присутствии азота. Импульсные измерения sensibilizированной флуоресценции дают возможность оценить время передачи энергии возбуждения на уровень $7^2D_{5/2}$ в смеси $Cd-Cs-N_2$. Из рис. 3 видно, что сдвиг между импульсами возбуждения и sensibilizированной флуоресценции линии 697,3 нм (следовательно и время передачи энергии) не превышает 10^{-5} с.

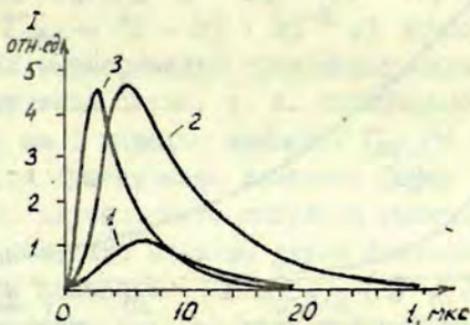


Рис. 3. Форма импульса линии sensibilizированной флуоресценции Cs 697,3 нм ($7^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$), 1 - в смеси $Cd-Cs$, 2 - при добавлении азота 1,1 мм рт. ст., 3 - импульс линии возбуждения Cd 326,1 нм.

Это значит, что при возбуждении уровня $7^2D_{5/2}$ в смеси $Cd-Cs-N_2$ долгоживущие состояния ($\tau > 10^{-5}$ с) не участвуют.

Уровень кадмия 5^3P_1 .

По методике работы /7/ с использованием кривых 1,2 на рис. 4^а определена величина эффективного времени жизни резонансного состояния Cd 5^3P_1 в смеси $Cd-Cs$. Она равна $(2,1 \pm 0,3)$ мкс и близка к значению спонтанного времени жизни этого уровня (2,4 мкс /14/). Поэтому пленением резонансного излучения кадмия в данных условиях эксперимента можно пренебречь.

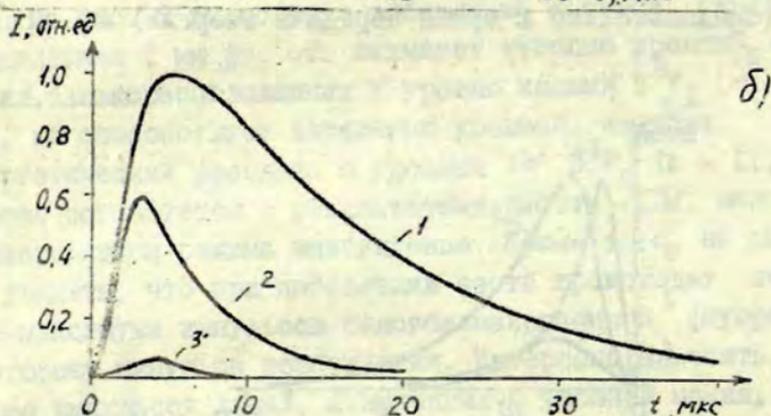
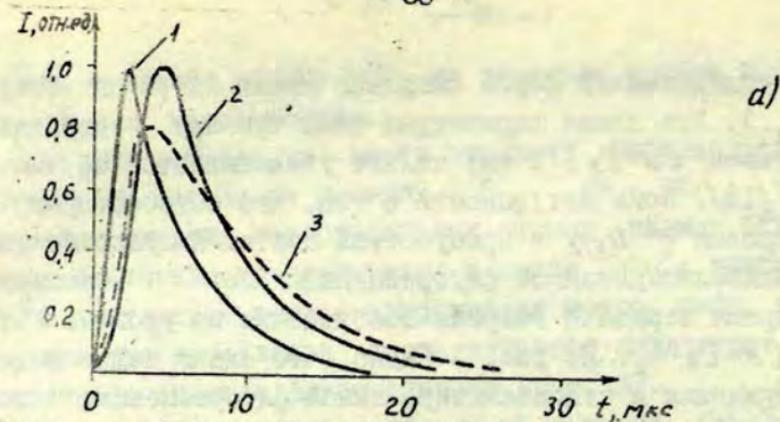


Рис. 4. Импульсы резонансных линий в флуоресценции: а) Cd 326,1 нм. 1 - возбуждение; 2 - резонансная флуоресценция в смеси $Cd-Cs$; 3 - резонансная флуоресценция при добавлении азота 1 мм рт.ст.; б) Cs 852,1 нм. Сенсibilизированная флуоресценция: 1 - в смеси $Cd-Cs$, 2 - в смеси $Cd-Cs-N_2$, давление азота 0,1 мм рт.ст.; 3 - в смеси $Cd-Cs-N_2$, давление азота 1 мм рт.ст.

Добавление азота к смеси $Cd-Cs$ изменяет форму импульса линии резонансной флуоресценции кадмия (рис. 4^а, 3). На переднем фронте быстрее происходит дезактивация уровня 5^3P_1 (выше скорость нарастания и меньше амплитуда импульса), а на заднем фронте наблюдается дополнительное заселение уровня 5^3P_1 по сравнению с его заселением в

смеси $Cd-Cs$ (кривая 2). Это можно связать с процессом (3): в начальной стадии импульса оптического возбуждения преобладает процесс в прямом направлении (${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$), а на спаде импульса, кроме оптического возбуждения, происходит еще и столкновительное заселение уровня $Cd 5{}^3P_1$ от метастабильных атомов $Cd 5{}^3P_0$.

Уровень цезия $6^2P_{3/2}$

На рисунке 4^б показаны измеренные формы импульсов сенсibilизированной флуоресценции с резонансного уровня цезия $6^2P_{3/2}$ в смесях $Cd-Cs$ и $Cd-Cs-N_2$. По времени спада кривой 1 ($\tau_{эфф} \sim (I-2) \cdot 10^{-5}$ с) видно, что в смеси $Cd-Cs$ в условиях эксперимента происходит сильное пленение резонансного излучения цезия, т. к. спонтанное время жизни уровня $Cs 6^2P_{3/2}$ на 3 порядка меньше ($\tau_{сп} \sim 3,3 \cdot 10^{-8}$ с /15/). Добавление азота существенно изменяет форму импульса линии цезия 852,1 нм: длительность импульса уменьшается, а амплитуда заметно падает. Это вызвано двумя факторами: эффективным тушением азотом состояния $Cs 6^2P_{3/2}$ ($Q = (7 \pm 1) \cdot 10^{-15}$ см² /16, 17/) и тушением ряда верхних уровней цезия /13/, заселяющих уровень $6^2P_{3/2}$ каскадными переходами.

Авторы благодарят Я.Л.Янсона за оказанную помощь во время работы.

Л и т е р а т у р а

1. Friederich H., Seiwert R. - "Ann.d.Phys.", 1957, Bd.20, S.215.
2. Шайцан Я.Ф., Крауляя Э.К. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.1, Рига, Латв.ун - т, 1968, с. 95.
3. Янсон М.Л., Корсак У.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.3, Рига, Латв.ун - т, 1971, с. 64.
4. Лебедев В.П., Крауляя Э.К. - "Учен. зап. Латв. ун - та",

- 1975, т. 232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 51.
5. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Янсон М.Л. - "Учен. зап. Латв. ун - та", 1975, т. 232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 35.
6. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., АН СССР, 1961, с. 392.
7. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Корн Д.Э. - Настоящий сборник, с.51.
8. Franck J. - "Zs.f.Phys.", 1922, Bd.9, S.259.
9. Загребин С.Б., Карташева Л.И. - Настоящий сборник, с.33.
10. Lipson H.C., Mitchell A.C. - "Phys.Rev.", 1935, vol.48, p.625.
11. Такаока М., Якомото С., Тсухазима С. - "Chem.Lett.", 1974, vol.4., p.343.
12. Czajkowski M., Krause L. - "Can.J.Phys.", 1974, vol.52, p.2228.
13. Карташева Л.И. - "Учен. зап. Латв. ун - та", 1975, т.232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 46.
14. Schaefer A.R. - "J.Quant.Spectr.Radiat.Transf.", 1971, vol.II, p.197.
15. Minkowski R., Mühlenbruck W. - "Zs.f.Phys.", 1930, Bd.63, S.198.
16. McGillis D.A., Krause L. - "Can.J.Phys.", 1968, vol.46, p.1051.
17. Fisher E.R., Smith G.K. - "Appl.Opt.", 1971, vol.10, p.1803.

Загребин С.Б., Карташева Л.И.

РОЛЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ КАДМИЯ 5^3P_0 В ВОЗБУЖДЕНИИ АТОМОВ ЦЕЗИЯ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСИ ПАРОВ КАДМИЯ И ЦЕЗИЯ

В работе /1/ определены эффективные сечения передачи энергии от оптически возбужденных атомов кадмия 5^3P_I атомам цезия при сенсibilизированной флуоресценции Cd-Cs. В настоящей работе путем оценки показано, что нельзя пренебрегать влиянием метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 и необходимо отделять сечение возбуждения атомов цезия атомами Cd 5^3P_I и Cd 5^3P_0 . Для определения этих сечений необходимо знать концентрацию атомов на оптически возбужденном уровне 5^3P_I ($N_{5^3P_I}$) и на метастабильном уровне 5^3P_0 ($N_{5^3P_0}$). Отношение концентрации находилось методом ступенчатого возбуждения. Измерения выполнялись в смеси Cd-Cs и Cd-Cs-N₂.

Добавление азота вызывает перераспределение концентрации между уровнями $5^3P_{0,I}$ /2,3/, что сказывается в свою очередь на сенсibilизированном излучении цезия, наблюдавшемся в работе /4/. Чтобы определить отдельно эффективное сечение передачи энергии от оптически возбужденных атомов кадмия 5^3P_I ($Q(5^3P_I)$) и от метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 ($Q(5^3P_0)$), составляли уравнения стационарности для каждого уровня цезия при различных давлениях азота. Далее процесс передачи моделировался и находились сечения $Q(5^3P_0)$ и $Q(5^3P_I)$, удовлетворяющие множество названных уравнений так, чтобы получились расчётные кривые зависимости концентрации возбужденных атомов цезия от давления азота, максимально приближающиеся к аналогичным экспериментальным зависимостям. Рассчитанные таким образом сечения

$Q(5^3P_0)$ и $Q(5^3P_1)$ представлены в табл. I. Рассмотрим все эти вопросы подробнее.

Оценка заселённости уровня 5^3P_0 при оптическом возбуждении уровня кадмия 5^3P_1 .

Для оценки заселённости уровня кадмия 5^3P_0 составим уравнение стационарности аналогично тому, как это сделано в работе /5/.

Уровень 5^3P_0 заселяется в процессе столкновения возбуждённых атомов Cd (5^3P_1) с нормальными атомами кадмия. Тогда число актов заселения ΔN_1 уровня 5^3P_0 в единице объёма за единицу времени запишется в виде

$$\Delta N_1 = N(5^3P_0) \cdot N(5^1S_0) \cdot Q(5^3P_1 \rightarrow 5^3P_0) \cdot \bar{v}, \quad (1)$$

где $N(5^3P_0)$ - концентрация атомов кадмия на уровне 5^3P_0 , $N(5^1S_0)$ - концентрация атомов кадмия на уровне 5^1S_0 , $Q(5^3P_1 \rightarrow 5^3P_0)$ - эффективное сечение передачи энергии возбуждения с уровня 5^3P_1 на уровень 5^3P_0 , \bar{v} - относительная скорость столкновения атомов.

Уменьшение числа атомов в состоянии 5^3P_0 происходит в результате ударов второго рода атомов 5^3P_0 с нормальными атомами и перехода метастабильных атомов на уровень 5^3P_1 . При этом число атомов в единице объёма, переходящих в единицу времени с уровня 5^3P_0 на уровень 5^3P_1 ΔN_2 , запишется в виде

$$\Delta N_2 = N(5^3P_0) \cdot N(5^1S_0) \cdot Q(5^3P_0 \rightarrow 5^3P_1) \cdot \bar{v} \cdot \alpha, \quad (2)$$

где $Q(5^3P_0 \rightarrow 5^3P_1)$ - эффективное сечение передачи энергии возбуждения с уровня 5^3P_0 на уровень 5^3P_1 , α - коэффициент, учитывающий ту часть атомов по распределению Максвелла, кинетическая энергия которых достаточна для реализации переходов $5^3P_0 \rightarrow 5^3P_1$

$$\alpha = \exp(-\Delta E/kT) \cdot (\Delta E/kT + 1), \quad (3)$$

где ΔE - разность энергии между уровнями 5^3P_0 и 5^3P_1 ($\Delta E = 0,067$ эВ), k - постоянная Больцмана, T - температура

ячейки.

Опустошается уровень 5^3P_0 также в результате гибели метастабильных атомов из-за диффузии к стенкам. Число диффундирующих метастабильных атомов в единицу времени в единице объёма можно выразить

$$\Delta N_3 = N(5^3P_0) \cdot \beta, \quad (4)$$

где β - вероятность диффузии 5^3P_0 атомов, измеряется в с^{-1} . Из кинетической теории газов /6/

$$\beta = (\bar{v} / \bar{x}) [1 - \exp(-l/\bar{x} \cdot N \cdot Q_{\text{диф}})], \quad (5)$$

$$l/\bar{x} = l/a + l/b + l/c, \quad (6)$$

где a, b, c - линейные размеры ячейки.

Уравнение стационарности выглядит так:

$$\begin{aligned} N(5^3P_I) \cdot N(5^1S_0) \cdot Q(5^3P_I \rightarrow 5^3P_0) \cdot \bar{v} = \\ = Q(5^3P_0 \rightarrow 5^3P_I) \cdot N(5^3P_0) \cdot N(5^1S_0) \cdot \bar{v} \cdot \alpha + N(5^3P_0) \cdot \beta. \end{aligned} \quad (7)$$

Откуда отношение концентрации атомов $\text{Cd}(5^3P_0)$ и концентрации атомов $\text{Cd}(5^3P_I)$ имеет вид:

$$\frac{N(5^3P_0)}{N(5^3P_I)} = \frac{N(5^1S_0) \cdot Q(5^3P_I \rightarrow 5^3P_0) \cdot \bar{v}}{\beta + N(5^1S_0) \cdot Q(5^3P_0 \rightarrow 5^3P_I) \cdot \bar{v} \cdot \alpha}. \quad (8)$$

Используя значения $Q(5^3P_I \rightarrow 5^3P_0) = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 / \text{л}$, $Q(5^3P_0 \rightarrow 5^3P_I) = 6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 / \text{л}$ и сечение диффузии, входящее в выражение β , $Q_{\text{диф}} = 4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 / \text{л}$, получаем при температуре ячейки с кадмием 550°К значение отношения концентрации атомов $N(5^3P_0) / N(5^3P_I) = 0,17$, т.е. концентрация метастабильных атомов в 6 раз меньше, чем концентрация атомов на резонансном уровне.

Определение концентрации атомов $\text{Cd}(5^3P_0)$ методом ступенчатого возбуждения

Ячейка флуоресценции сферической формы (диаметром 20 мм) освещалась через фильтр F_I линией кадмия $326,1 \text{ нм}$ от

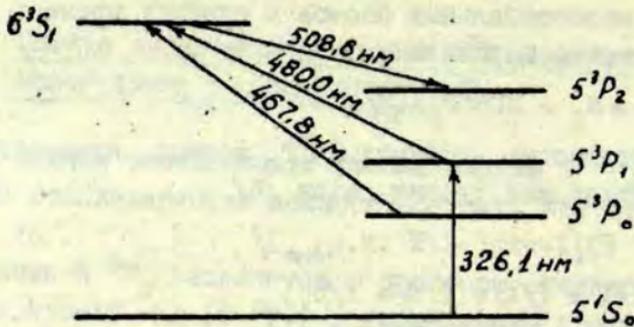


Рис. I. Схема передачи энергии при ступенчатом возбуждении кадмия.

высокочастотной безэлектродной кадмиевой лампы (в.б.л.), в результате чего атомы кадмия возбуждались до уровня 5^3P_I (рис. I).

Из спектра излучения другой в.б.л. интерференционными фильтрами попеременно выделялись линии $467,8 \text{ nm}$ (фильтром F_2) и $480,0 \text{ nm}$ (фильтром F_3). При этом каждый раз регистрировалось излучение линии $\lambda = 508,6 \text{ nm}$. По величине отношения сигнала излучения линии $\lambda = 508,6 \text{ nm}$ Δ_0 / Δ_1 для каждого случая (при F_2 сигнал Δ_0 , при F_3 - сигнал Δ_1) определялась величина отношения концентрации $N(5^3P_0) / N(5^3P_I)$. Для величины сигнала Δ_0 получаем выражение

$$\Delta_0 \sim N(5^3P_0) \cdot f_0 \cdot \Phi^{468} \cdot K_{F_2}^{468} + N(5^3P_I) \cdot f_I \cdot \Phi^{480} \cdot K_{F_2}^{480}, \quad (9)$$

а величина сигнала Δ_1 выражается

$$\Delta_1 \sim N(5^3P_I) \cdot f_I \cdot \Phi^{480} \cdot K_{F_3}^{480} + N(5^3P_0) \cdot f_0 \cdot \Phi^{468} \cdot K_{F_3}^{468}, \quad (10)$$

где $N(5^3P_0)$, $N(5^3P_I)$ - концентрация атомов на уровнях 5^3P_0 и 5^3P_I ; Φ^{468} , Φ^{480} - поток излучения в спектре в.б.л. линии $468,0 \text{ nm}$ и $480,0 \text{ nm}$; $K_{F_2}^{468}$, $K_{F_2}^{480}$, $K_{F_3}^{468}$, $K_{F_3}^{480}$ -

- коэффициент пропускания фильтрами F_2 и F_3 длин волн 467,8 нм и 480,0 нм; f_0, f_I - силы осцилляторов переходов ($6^3S_I - 5^3P_0$) и ($6^3S_I - 5^3P_I$) /8/. В выражениях (9) и (10) наличие вторых слагаемых обусловлено долей нежелательного пропускания фильтром F_2 излучения 480,0 нм и фильтром F_3 излучения 467,8 нм. Разделив (9) на (10), получаем отношение

$$\frac{\Delta_0}{\Delta_I} = \frac{N(5^3P_0) \cdot f_0 \cdot \Phi^{468} \cdot K_{F_2}^{468} + N(5^3P_I) \cdot f_I \cdot \Phi^{480} \cdot K_{F_2}^{480}}{N(5^3P_0) \cdot f_0 \cdot \Phi^{468} \cdot K_{F_3}^{468} + N(5^3P_I) \cdot f_I \cdot \Phi^{480} \cdot K_{F_3}^{480}} \quad (II)$$

или

$$\frac{N(5^3P_0)}{N(5^3P_I)} = \frac{\Phi^{480}/\Phi^{468} \cdot (K_{F_2}^{480} - \frac{\Delta_0}{\Delta_I} \cdot K_{F_3}^{480})}{f_0/f_I \cdot (\frac{\Delta_0}{\Delta_I} \cdot K_{F_3}^{468} - K_{F_2}^{468})} \quad (I2)$$

Отношение Δ_0 / Δ_I , измерено в сенсibilизированной флуоресценции при температуре ячейки (545 ± 2) °К, отростка с кадмием (535 ± 2) °К и температуре цезия (400 ± 2) °К. Давление азота менялось от 0 до 20 мм рт.ст. В расчётах сечения $Q(5^3P_0)$ и $Q(5^3P_I)$ использованы результаты измерения в пределах от 0 до 4,5 мм рт.ст. При таких давлениях можно не учитывать влияние изменения контура поглощения линий 467,8 нм и 480,0 нм от давления азота в измерениях методом ступенчатого возбуждения.

На рис.2 показана зависимость отношения концентрации атомов кадмия на 5^3P_0 и 5^3P_I уровнях кадмия от давления азота.

Из рис.2 видно, что при добавлении азота, отношение $N(5^3P_0) / N(5^3P_I)$ резко увеличивается, что вызвано уменьшением в присутствии азота диффузии к стенкам и гибели на них метастабильных атомов кадмия. Дальнейшее увеличение азота меняет отношение незначительно. Спад кривой на рис.2 можно объяснить более активным тушением азотом метастабильных атомов 5^3P_0 по сравнению с атомами 5^3P_I . Концентрация атомов 5^3P_0 в относительных единицах в зависимости от

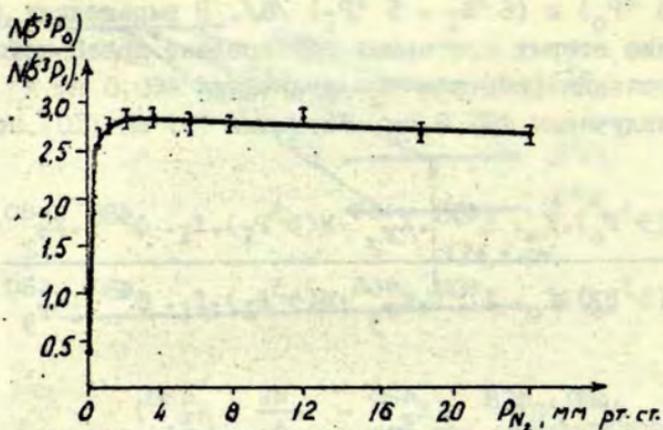


Рис. 2. Отношение концентрации атомов кадмия на уровнях 5^3P_0 и 5^3P_1 в зависимости от давления азота.

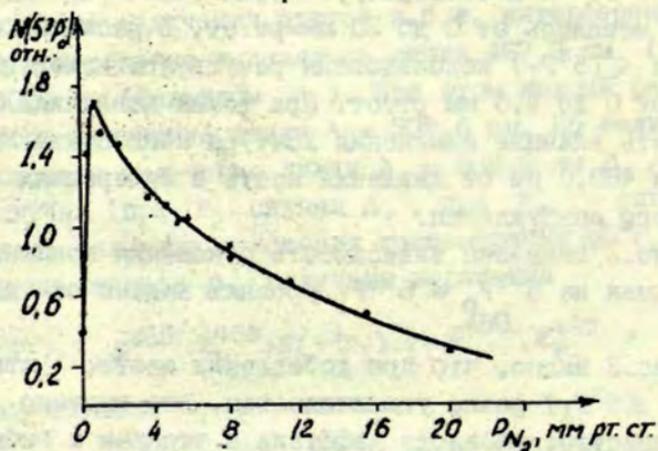


Рис. 3. Концентрация атомов 5^3P_0 в относительных единицах в зависимости от давления азота.

давления азота изображена на рис.3, из которого видно, что при давлении азота более 0,7 мм рт.ст. наступает тушение 5^3P_0 атомов кадмия азотом.

Из приведённых на рис.2 и рис.3 зависимостей можно найти, как меняется концентрация атомов на уровне 5^3P_1 в относительных единицах при изменении давления азота. Она непрерывно уменьшается, как показано на рис.4 (там же для наглядности показан ход концентрации атомов кадмия на уровне 5^3P_0).

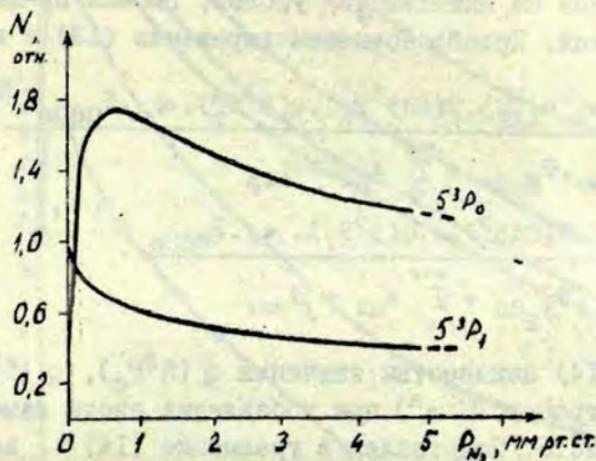


Рис.4. Концентрация атомов 5^3P_0 и 5^3P_1 в относительных единицах в зависимости от давления азота.

Эффективные сечения передачи энергии от атомов кадмия 5^3P_0 и 5^3P_1 к атому цезия

В условиях сенсibilизированной флуоресценции $Cd-Cs$, когда энергию возбуждения атомам цезия ударами второго рода могут передать как 5^3P_1 , так и 5^3P_0 атомы кадмия, уравнение стационарности запишется следующим образом:

$$\begin{aligned}
 & N(\text{Cs}6^2\text{S}_{I/2}) \cdot N(\text{Cd}5^3\text{P}_0) \cdot Q(5^3\text{P}_0) \cdot \alpha_0 \cdot \bar{v}_{\text{CdCs}} + \\
 & + N(\text{Cs}6^2\text{S}_{I/2}) \cdot N(\text{Cd}5^3\text{P}_I) \cdot Q(5^3\text{P}_I) \cdot \alpha_1 \cdot \bar{v}_{\text{CdCs}} = \\
 & = N(\text{Cs}^{\text{ж}}) \cdot N(\text{N}_2) \cdot Q_{\text{гум}} \cdot \bar{v}_{\text{N}_2\text{Cs}} + N(\text{Cs}^{\text{ж}}) \sum_{i=0}^{n-1} A_{ni} + N(\text{Cs}^{\text{ж}}) \cdot \beta_{\text{диф}}.
 \end{aligned} \tag{I3}$$

В уравнении (I3) в левой части записано число столкновений, заселяющих рассматриваемый уровень цезия ударами второго рода атомов цезия с метастабильными и резонансновозбуждёнными атомами кадмия соответственно. В правой части уравнения (I3) записано число столкновений, опустошающих рассматриваемый уровень цезия в результате тушения азотом, каскадных переходов на нижележащие уровни, гибели из-за диффузии на стенках. Преобразовываем выражение (I3) к виду

$$\begin{aligned}
 N(\text{Cs}^{\text{ж}}) = & \frac{N(\text{Cs}6^2\text{S}_{I/2}) \cdot N(\text{Cd}5^3\text{P}_0) \cdot Q(5^3\text{P}_0) \cdot \alpha_0 \cdot \bar{v}_{\text{CdCs}}}{Q_{\text{гум}} \cdot \bar{v}_{\text{N}_2\text{Cs}} + \sum_{i=0}^{n-1} A_{ni} + \beta_{\text{диф}}} + \\
 & + \frac{N(\text{Cs}6^2\text{S}_{I/2}) \cdot N(\text{Cd}5^3\text{P}_I) \cdot Q(5^3\text{P}_I) \cdot \alpha_1 \cdot \bar{v}_{\text{CdCs}}}{Q_{\text{гум}} \cdot \bar{v}_{\text{N}_2\text{Cs}} + \sum_{i=0}^{n-1} A_{ni} + \beta_{\text{диф}}}.
 \end{aligned} \tag{I4}$$

В уравнении (I4) неизвестны значения $Q(5^3\text{P}_0)$, $Q(5^3\text{P}_I)$, $Q_{\text{гум}}$. Концентрация $N(\text{Cs}^{\text{ж}})$ при добавлении азота измерена и показана на рис.5. Подставляя в уравнение (I4) значения $N(\text{Cd}5^3\text{P}_0)$ и $N(\text{Cd}5^3\text{P}_I)$ из рис.4 и различные значения $Q(5^3\text{P}_0)$, $Q(5^3\text{P}_I)$ и $Q_{\text{гум}}$ добивались, чтобы решения уравнения (I4) дали зависимость $N(\text{Cs}^{\text{ж}}) = f(p_{\text{N}_2})$, максимально приближающуюся к полученной в эксперименте аналогичной зависимости концентрации возбуждённых атомов цезия от давления азота. В табл. I даны значения найденных таким образом сечений $Q(5^3\text{P}_0)$ и $Q(5^3\text{P}_I)$, при которых наблюдалось приведённое на рис.5 совпадение кривых (иллюстрируется только для $n^2\text{D}_{3/2}$ уровней).

Из табл. I видно, что сечение передачи энергии в смеси Cd-Cs от метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 сравнимо с сечением передачи энергии от резонансновозбуждённых атомов

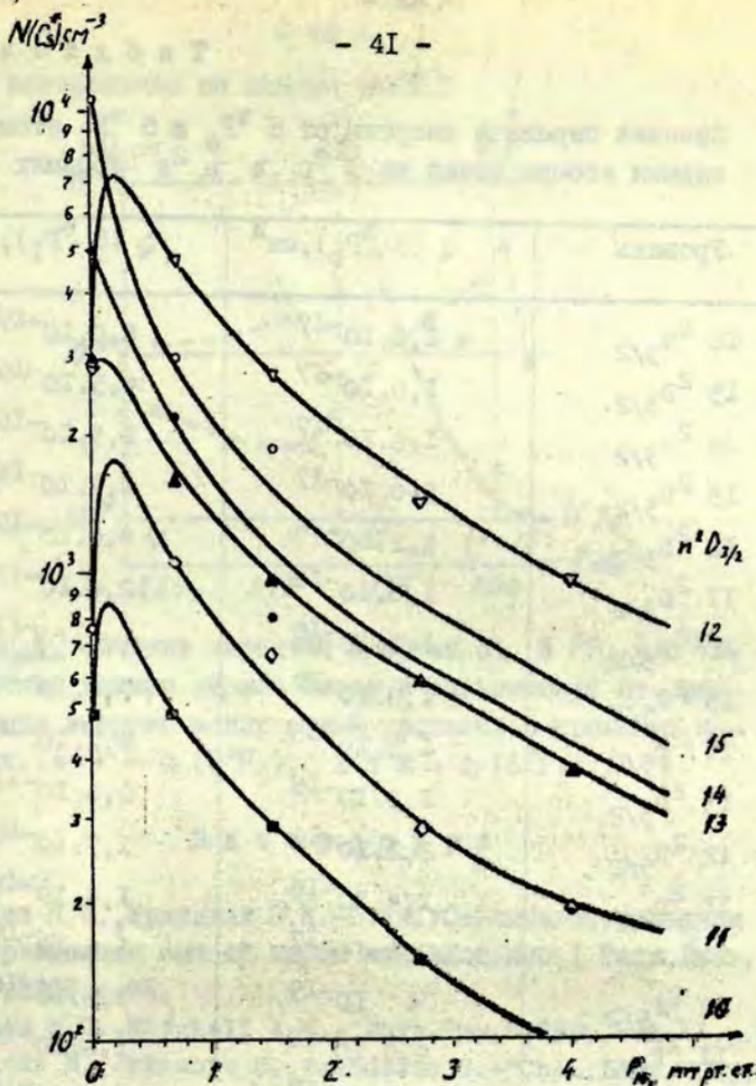


Рис 5. Сравнение значений концентрации атомов на $n^2 D_{3/2}$ уровнях цезия в логарифмическом масштабе в зависимости от давления азота; сплошные линии - расчётные, значками обозначены экспериментальные измерения концентрации.

5^3P_I . Поэтому в условиях сенсibilизированной флуоресценции этой смеси нужно при определении сечения передачи энергии отделить сечения $Q(5^3P_0)$ и $Q(5^3P_I)$. Кроме того, видно, что сечения передачи энергии от 5^3P_0 и 5^3P_I атомов кадмия атомам цезия носят резонансный характер, что иллюстрируется

Таблица I.

Сечения передачи энергии от 5^3P_0 и 5^3P_1 атомов кадмия атомам цезия на n^2D и n^2F уровнях.

Уровень	$Q(5^3P_0), \text{см}^2$	$Q(5^3P_1), \text{см}^2$
$I_6 \ 2D_{3/2}$	$< 1,0 \cdot 10^{-17}$	$8,0 \cdot 10^{-17}$
$I_5 \ 2D_{3/2}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$
$I_4 \ 2D_{3/2}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
$I_3 \ 2D_{3/2}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$
$I_2 \ 2D_{3/2}$	$4,2 \cdot 10^{-16}$	$8,0 \cdot 10^{-17}$
$II \ 2D_{3/2}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$
$IO \ 2D_{3/2}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$4,2 \cdot 10^{-17}$
$I_5 \ 2D_{5/2}$	$< 1,0 \cdot 10^{-17}$	$7,0 \cdot 10^{-16}$
$I_4 \ 2D_{5/2}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$4,2 \cdot 10^{-16}$
$I_3 \ 2D_{5/2}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
$I_2 \ 2D_{5/2}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$
$II \ 2D_{5/2}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
$IO^2 \ D_{5/2}$	$7,0 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$I_2 \ 2F_{5/2}$	$< 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$II \ 2F_{5/2}$	$9,0 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$IO \ 2F_{5/2}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
$9 \ 2F_{5/2}$	$8,0 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
$I_2 \ 2F_{7/2}$	$< 10^{-19}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$
$II \ 2F_{7/2}$	$7,0 \cdot 10^{-18}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$IO \ 2F_{7/2}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$2,4 \cdot 10^{-16}$
$9 \ 2F_{7/2}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$

рис.6, построенным по данным табл. I.

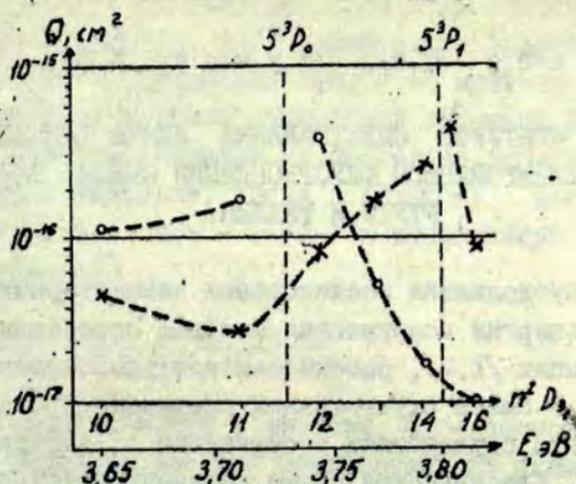


Рис.6. Сечение передачи энергии от 5^3P_0 и 5^3P_1 атомов кадмия атомам цезия в зависимости от разности энергии между этими уровнями и уровнями цезия. $\circ \circ \circ$ - $Q(5^3P_0)$, $x x x$ - $Q(5^3P_1)$.

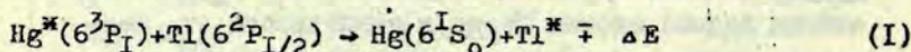
Л и т е р а т у р а

1. Шейдан Я.Ф., Краулина Э.К. - В кн.: Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. I, Рига, Латв. ун-т, 1968, с. 95.
2. Lipson H.C., Mitchell A.C. - "Phys. Rev.", 1935, vol. 41, p. 625.
3. Такаока М., Якомото С., Тауhasима С. - "Chem. Lett.", 1974, vol. 4, p. 343.
4. Карташева Л.И. - "Учён. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 232. Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 46.
5. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.-Л., Физматгиз, 1963, с. 460.
6. Хастед Д. Физика атомных столкновений. М., "Мир", 1965, 710 с.
7. Пенкин Н.П., Редько Т.П. - "Опт. и спектр.", 1967, т. 22, с. 699.
8. Зилигис В.А. - "Опт. и спектр.", 1971, т. 31, с. 168.

Ли е п а С.Я., Л у к с с И.Ю.

РАСЧЁТ КОНТУРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ТАЛЛИЯ В
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСИ ПАРОВ
РТУТИ И ТАЛЛИЯ

В целях продолжения исследования элементарных процессов передачи энергии возбуждения методом сенсibilизированной флуоресценции /1,2/, рассчитаны контуры спектральных линий таллия. В смеси ртути-таллий различные уровни таллия возбуждаются при соударениях с оптически возбуждёнными атомами ртути. Классическая схема передачи возбуждения при этом выглядит так:



где ΔE - положительный или отрицательный дефект энергии, перераспределяющейся между партнёрами столкновения.

Рассмотрим контур спектральной линии таллия в сенсibilизированной флуоресценции в условиях, когда концентрация смеси металлов настолько мала, что вероятность излучения возбуждённых атомов значительно превышает частоту столкновений их с невозбуждёнными атомами ртути и таллия.

$$A_{ki} \gg \nu_{\text{ст.}}, \quad \text{где} \quad \nu_{\text{ст.}} = N \cdot \sigma \cdot v \quad (2)$$

(A_{ki} - вероятность перехода, N - концентрация атомов, имеющих поперечное сечение соударения σ с возбуждёнными атомами таллия, v - их относительная скорость).

Форма линии излучения в таком случае определяется соотношением /3/:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} a\left(\nu - \frac{\nu}{\lambda}\right) \cdot f(v) \cdot dv \quad (3)$$

где $a(\nu)$ при условии (2) - контур линии радиационного затухания, $f(\nu)$ - функция распределения возбуждённых атомов по лучевым скоростям, λ - длина волны излучения. Функция распределения возбуждённых атомов по лучевым скоростям $f(\nu)$ определяет контур линии, уширенный эффектом Доплера. Обычно доплеровское уширение на несколько порядков превышает радиационное уширение. Тогда в (3) $f(\nu)$ меняется значительно медленнее $a(\nu - \nu/\lambda)$ и приближённо контур линии можно выразить

$$I(\nu) = \frac{c}{\nu} \cdot f\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot c\right) \quad (4)$$

где c - скорость света в пустоте, ν_0 - частота перехода.

При передаче энергии возбуждения по схеме (I), из-за дефекта энергии возбуждения, распределение возбуждённых атомов по скоростям будет отличаться от максвелловского. Форма излучённой линии, уширенной или суженной эффектом Доплера, в зависимости от знака и величины дефекта энергии, не описывается гауссовской функцией.

Для расчёта распределения возбуждённых атомов по скоростям и контуров спектральных линий при взаимном перераспределении энергии возбуждения и кинетической энергии известно несколько методов /4 - 6/. Во всех работах используются законы сохранения энергии и импульса в элементарном акте соударения с передачей энергии между партнёрами столкновения.

Законы сохранения в системе центра инерции имеют следующий вид:

$$m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B = m_A \vec{w}_A + m_B \vec{w}_B = 0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 + \Delta E = \frac{1}{2} m_A w_A^2 + \frac{1}{2} m_B w_B^2$$

m_A, m_B - массы соударяющихся атомов ртути и таллия соответственно, $\vec{v}_A, \vec{v}_B, \vec{w}_A, \vec{w}_B$ - скорости атомов до и после соударения соответственно.

Кроме законов сохранения необходимы данные о функциях

распределения соударяющихся частиц по скоростям до столкновения. Для возбуждённых атомов эта функция зависит от способа возбуждения. При оптическом возбуждении излучением высокочастотных безэлектродных ламп можно принять, что и возбуждённые атомы ртути имеют максвелловское распределение по скоростям при температуре ячейки флуоресценции.

Для получения контура спектральной линии, распределение возбуждённых атомов по скоростям в системе центра инерции необходимо перевести в лабораторной системе на направление наблюдения (по лучевой скорости).

Нами использовался упрощенный метод, применявшийся в работе /7/, где функция распределения по скоростям в системе центра инерции рассчитана как проекция на направление наблюдения. В проекции по лучевой скорости выражается и распределение скорости центра инерции.

В настоящей работе функции распределения возбуждённых атомов по скоростям и контуры линий рассчитаны как в случае положительного так и отрицательного дефекта энергии.

Вводя $\vec{v}_{\text{отн.}}$, из законов сохранения (5) для скорости \vec{w}_B интересующего нас атома, получаем соотношение:

$$\left\{ \frac{\mu \cdot \vec{v}_{\text{отн.}}^2}{2} + \Delta E = \frac{m_B}{\mu} \cdot \frac{m_B \cdot \vec{w}_B^2}{2} \right. \quad (6)$$

где μ - приведённая масса.

Таким образом скорость атомов, возбуждённых передачей энергии при столкновении частиц, зависит от относительной скорости частиц до соударения при определённом ΔE .

Число возбуждённых атомов таллия в единице объёма в единицу времени при соударениях с оптически возбуждёнными атомами ртути в интервале относительных скоростей ($|\vec{v}_{\text{отн.}}|$, $|\vec{v}_{\text{отн.}}| + d|\vec{v}_{\text{отн.}}|$) выражается уравнением:

$$N_B^* (|\vec{v}_{\text{отн.}}|) d|\vec{v}_{\text{отн.}}| = N_B \cdot N_A^* \cdot Q(|\vec{v}_{\text{отн.}}|) \cdot |\vec{v}_{\text{отн.}}| \times \\ \times f(|\vec{v}_{\text{отн.}}|) d|\vec{v}_{\text{отн.}}| \quad (7)$$

где $Q(|\vec{v}_{\text{отн.}}|)$ - эффективное сечение передачи энергии возбуждения, $f(|\vec{v}_{\text{отн.}}|)$ - распределение по относитель-

ем скоростям.

Выражение (7) является ненормированным распределением возбуждённых атомов таллия по относительным скоростям сталкивающихся частиц. Нормированное распределение возбуждённых атомов по относительным скоростям сталкивающихся частиц при условии

$$Q(\vec{v}_{\text{отн.}}) \cdot v_{\text{отн.}} = \text{const} \quad (8)$$

совпадает с максвелловским распределением $f(\vec{v}_{\text{отн.}})$. Соотношение (7) проверено экспериментально [8].

После выполнения замены переменных согласно (6) и проецирования на ось наблюдения, получаем выражение для распределения возбуждённых атомов по лучевым скоростям в системе центра инерции:

$$f(w_B) = 2\pi \frac{m_B^2}{\mu^2} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}} \int \exp\left(-\frac{m_B}{\mu} \cdot \frac{m_B \cdot w_B^2}{2kT \cos^2 \theta}\right) \times \\ \times \left[\left(\frac{m_B}{\mu} \cdot \frac{m_B \cdot w_B^2}{2} \pm \Delta E \right) \frac{2}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1/w_B \cdot \sin \theta}{\cos^2 \theta} d\theta. \quad (9)$$

Границы интегрирования определяют из (6), с учётом, что $|\vec{v}_{\text{отн.}}|_{\text{гр.}} = 0$.

$$|w_B|_{\text{гр}} = \frac{\sqrt{2\mu \Delta E}}{m_B} \quad \text{при } \Delta E > 0, \quad (10)$$

$$|w_B|_{\text{гр}} = 0 \quad \text{при } \Delta E \leq 0.$$

Учитывая, что распределение для центра инерции по лучевой скорости $f(w_{\text{ц}})$ в лабораторной системе максвелловское, результирующее распределение возбуждённых атомов по лучевой скорости v ($v = w_{\text{ц}} + w_B$) в лабораторной системе выражается интегралом свертки:

$$f(v) = \int_{-\infty}^{\infty} f(w_B) \cdot f(w_{\text{ц}} = v - w_B) dw_B. \quad (11)$$

Контуры разных линий таллия рассчитаны используя формулу (4). В таблице I представлены полуширины рассчитанных контуров линий таллия в предположении, что механизмом заселения уровней таллия является передача электронной энер-

гии в соударениях оптически возбужденных атомов ртути с атомами таллия в основном состоянии. Там же приведены данные об уровнях перехода, разность энергии ΔE между рассматриваемым уровнем таллия и оптически возбужденным уровнем ртути $Hg(6^3P_1)$, отношение $\Delta E/kT$ при $970^\circ K$ и полуширина линий при равновесном распределении возбужденных атомов по скоростям.

Т а б л и ц а I

Рассчитанные ширины контуров спектральных линий

λ , нм	Переход	ΔE , эВ	$\frac{\Delta E}{kT}$	Полуширина при передаче энергии возбуждения, cm^{-1}	Полуширина при равновесном распределении возбужденных атомов, cm^{-1}
535,0	$7^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	+1,603	19,0	0,111	0,029
1301,0	$7^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$	+0,651	7,8	0,031	0,012
351,9	$6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$	+0,398	4,8	0,093	0,044
323,0	$8^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	+0,083	1,0	0,061	0,048
671,4	$8^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$	-0,242	-2,9	0,020	0,023
655,0	$8^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	-0,289	-3,4	0,020	0,024

В зависимости от знака и величины отношения $\Delta E/kT$ разные линии таллия оказываются по-разному уширены. Их форма при возрастании $\Delta E/kT$ от вида гауссовской постепенно приобретает вид равнобедренной трапеции с округленными вершинами /9/.

Ширина линии, уширенной эффектом Доплера, независимо от её формы, выражается:

$$\Delta \nu = 2 \nu / \lambda c . \quad (12)$$

Поэтому отношение ширины линии, возбуждённой передачей энергии при столкновениях, к ширине при равновесном заселении, характеризует отношение скоростей атомов в этих процессах. Эта зависимость показана на рис. I сплошной кривой. Для получения гладкой кривой реальный спектр дополнили линиями с уровнями, удовлетворяющих соотношению:

$$-0,242 < \Delta E < 0,$$

где ΔE - разность энергии до 6^3P_1 уровня ртути.

Интересно, что при отрицательном $\Delta E/kT$ сужение линии сравнительно небольшое. Форма контура близка к гауссовской.

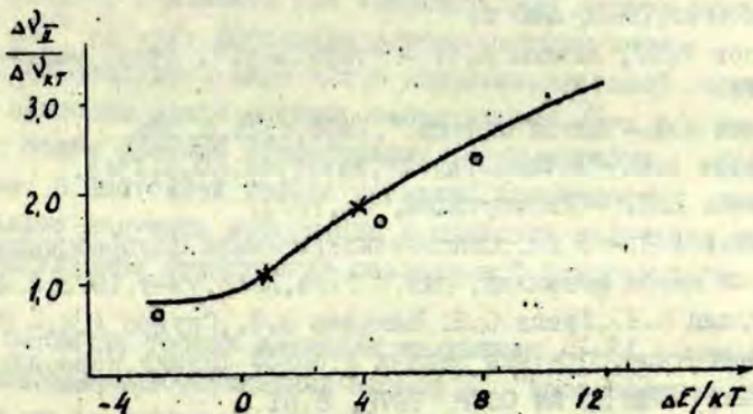


Рис. I. Отношение скоростей атомов таллия при возбуждении в столкновениях с оптически возбуждёнными атомами ртути к скорости при равновесном распределении в зависимости от дефекта энергии возбуждения к термической энергии.

На рис. I крестиками показаны отношения ширины линий для случая $\Delta E = kT$, $\Delta E = 4kT$, рассчитанные автором работы /5/. В этой работе функция распределения по скоростям рассчитана для абсолютных значений скоростей. Кроме того, на рисунке кружками показаны отношения ширины линий, экспериментально полученных при измерении интерферометром Фабри-Перо /10/. Учитывая допущенные приближения при расчёте,

получено хорошее согласие как с более точным расчётом, /5/
так и с экспериментальными данными /10/.

Л и т е р а т у р а

1. Лица С.Я.-В кн.:Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.4, Рига, Латв.ун-т, 1973, с.72.
2. Лица С.Я., Скудра А.Я.- В кн.:Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.5.Рига, Латв.ун-т, 1975, с.29.
3. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963, 640 с.
4. Connor T.R., Biondi M.A. - "Phys.Rev.", 1965, vol.140, p.778.
5. Дудкин В.А.-"Опт.и спектр.", 1968, т.25, с.185.
6. Whipple E.C.-"J.Chem.Phys.", 1974, vol.60, p.1345.
7. Морозов Е.Н. - Диссертация, М., 1973.
8. Лездинь А.Э.- В кн.:Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.4.Рига, Латв.ун-т, 1973, с.42.
9. Крауля Э.К., Лица С.Я., Пикалов В.В., Скудра А.Я.- В кн.: Некорректные обратные задачи атомной физики.Новосибирск, Институт ТТМ СО АН СССР, 1976, с.61.
10. Крауля Э.К., Лица С.Я., Скудра А.Я.- "Опт.и спектр.", 1976, т.40, с.767.

С п и г у л и с Я.А., О з о л и н ь ш Д.А.,
К о р н Д.Э.

ПЛЕНЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РТУТИ ПРИ
ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ.

В экспериментальных исследованиях атомной флуоресценции нередко возникает необходимость учета пленения резонансного излучения. Пленение ртутной линии 253,7 нм, например, следует учитывать при концентрациях атомов ртути выше 10^{11} см⁻³ [1-4]. Используя флуоресцентные ячейки формы длинного цилиндра, шара или с плоскопараллельной геометрией, роль пленения можно оценить теоретически [5-8], но для ячеек более сложной конфигурации такие расчёты провести трудно. В настоящей работе показана возможность экспериментально получить информацию о пленении излучения, используя импульсное возбуждение резонансной флуоресценции атомов.

Согласно теории пленения излучения [5-8], концентрация резонансовозбуждённых атомов в произвольном объёме после их возбуждения мгновенным δ -импульсом (при $t=0$) убывает по закону

$$N^*(r, t) = \sum_m C_m N^*(r_m, 0) \cdot \exp(-\beta_m t) \quad (1)$$

где r - координата рассматриваемой точки, r_m - координаты других точек объёма атомов, β_m - "локальная" константа спада, C_m - константа нормирования. В условиях, когда значение $k_0 l$ не превышает несколько единиц, выражение (1) хорошо аппроксимируется ее первым членом [8]:

$$N^*(r, t) = C N^*(r, 0) \cdot \exp(-\beta t) \quad (2)$$

По закону $\exp(-\beta t)$ в таких условиях спадает и интенсив-

ность резонансного излучения. При возбуждении резонансной флуоресценции импульсом произвольной формы (что представляет суперпозицию n δ -импульсов с интенсивностями $I_n(t_n)$), в любой момент времени $t_k \geq t_n$ интенсивность резонансного излучения:

$$I_k(t_k) = C \sum_{n=0}^k I_n(t_n) \cdot \exp[-\beta(t_k - t_n)] \quad (3)$$

По теоретическим расчётам работ /6-8/ значение $\beta = 1/\tau_{sp}$ однозначно зависит от оптической плотности $k_0 l$ и, следовательно, от концентрации атомов N . Можно полагать, что определенная зависимость между значениями β и N существует при любой конфигурации ячейки флуоресценции. В настоящей работе сделана попытка исследовать такую зависимость экспериментально для ртутной линии 253,7 нм в ячейке, схематически изображенной на рис. I.

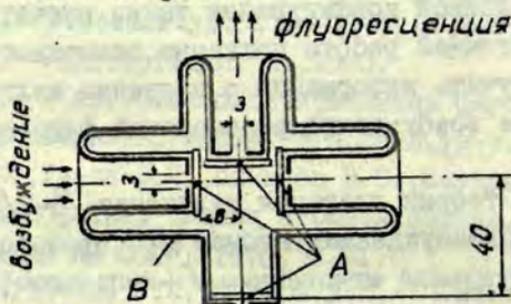


Рис. I. Схематическое изображение ячейки флуоресценции (A - сапфировые окошки, B - непрозрачный слой).

Ячейка имела один отросток с ртутью, температура которого устанавливалась микрохолодильником ТЛМ с точностью $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{K}$. Диапазон изменения температуры отростка - от 260 $^{\circ}\text{K}$ до 330 $^{\circ}\text{K}$, что соответствует давлению паров ртути от $4 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. /9, с. 382/. Температура ячейки во время измерений поддерживалась на несколько градусов выше, чем у отростка. Резонансная флуоресценция ртути возбуждалась импульсами линии 253,7 нм от ртутной высокочастотной безэлектродной лампы; импульсы излучения регистрировались через монохроматор СРМ-2 фирмы Цейса со

отсробируемым ФУ-39А (временное разрешение 10^{-7} с)/Ю/.

В диапазоне концентраций атомов ртути $5 \cdot 10^{12}$ - $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ были измерены формы импульсов возбуждения и резонансной флуоресценции 253,7 нм. Используя выражение (3), для каждой пары импульсов (точки $I_n(t_n)$ и $I_k(t_k)$), методом минимальных квадратов находили соответствующие значения β . Расчёты проводились на ЭВМ "Электроника - С50" с временным шагом 10^{-7} с. Формы измеренных импульсов при двух концентрациях атомов ртути представлены на рис.2.

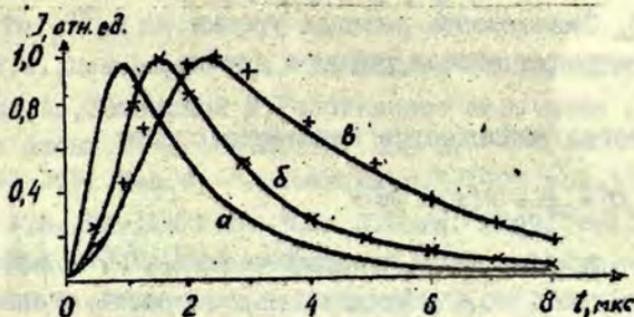


Рис.2. Формы импульсов возбуждения (а) и резонансной флуоресценции ртути: б - $N(\text{Hg}) = 1,9 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $\beta = 1,5 \cdot 10^6$ с⁻¹; в - $N(\text{Hg}) = 2,4 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $\beta = 4,5 \cdot 10^5$ с⁻¹; (x x x - расчёт по формуле (3)).

При концентрациях ртути ниже $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ подсчитанные и экспериментально полученные формы импульсов хорошо совпадают. При более высоких концентрациях наблюдается расхождение между ними. Это может происходить из-за пренебрежения членов суммы (I), для которых $\mu > 1/8$, а также из-за повышения роли резонансных столкновений в процессе миграции энергии возбуждения /II/.

Полученная для данной ячейки зависимость значений $\beta' = I/\tau_{\text{эфф}}$ уровня $\text{Hg } 6^3P_1$ от концентрации атомов ртути изображена на рис.3. Ход кривых согласуется с экспериментальными данными работ /3,4/, а также с расчётом для плоскопараллельной геометрии /6,8/.

В квантах флуоресценции иногда, кроме радиационного распада уровня $\text{Hg } 6^3P_1$, возможно его столкновительное

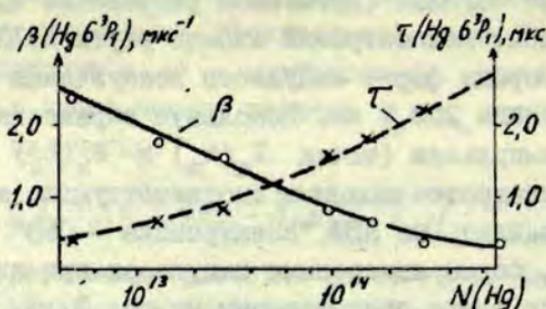


Рис.3. Зависимость распада уровня $\text{Hg } 6^3P_1$ от концентрации атомов ртути в ячейке.

тушение; тогда наблюдается константа спада:

$$\beta' = \beta + N(x) < Qv > \quad (4)$$

где $N(x)$ - концентрация тушащих частиц, Q - эффективное сечение тушения, v - относительная скорость сталкивающихся частиц.

Подобная ситуация имеет место в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-X ($X=\text{Na, Cd, Zn}$ и др.). При этом обычно используются ячейки флуоресценции с двумя отростками - для ртути и металла X . В таких сосудах возможно образование ртутных амальгам [12, с.92], способных поглощать или испускать ртуть. По этой причине концентрация атомов ртути в ячейке может не соответствовать температуре ртутного отростка, и для нахождения истинного значения $N(\text{Hg})$ в условиях эксперимента необходимо пользоваться каким-либо другим способом определения атомной концентрации.

Импульсные измерения резонансной флуоресценции ртути в смеси Hg-X позволяют по вышеописанной методике определить величину β' ($\text{Hg } 6^3P_1$) в условиях эксперимента. Если заранее в данной ячейке с парами ртути измерена зависимость между β ($\text{Hg } 6^3P_1$) и $N(\text{Hg})$, то при помощи выражения (4) и графика (рис.3) нетрудно найти соответствующую величине β' ($\text{Hg } 6^3P_1$) концентрацию атомов ртути в смеси паров Hg-X .

Такой способ определения $N(\text{Hg})$ удобно применять при исследовании сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-X в импульсном режиме. Он менее трудоемкий по сравнению с методами испускания и поглощения света /13/ и не требует дополнительной аппаратуры, вспомогательных измерений и громоздких расчётов. Оценивалось, что для данной ячейки (рис.1) при концентрациях атомов ртути ниже $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ погрешность рассмотренного способа не превышает 20 %.

Л и т е р а т у р а

1. Webb H.W., Messenger H.A. - "Phys. Rev.", 1929, vol. 33, p. 319.
2. Митчелл А., Земанский М. Резонансное излучение и возбуждённые атомы. М.-Л., ОНТИ, 1937. 285 с.
3. Michael J.V., Yeh C. - "J. Chem. Phys.", 1970, vol. 53, p. 59.
4. Deech J.S., Baylis W.E. - "Can. J. Phys.", 1971, vol. 49, p. 90.
5. Milne E.A. - "J. London Math. Soc.", 1926, vol. 1, p. 40.
6. Holstein T. - "Phys. Rev.", 1947, vol. 72, p. 1212.
7. Holt H.K. - "Phys. Rev.", 1976, vol. 13A, p. 1442.
8. Blickensderfer R.P., Breckenridge W.H., Simons J. - "J. Phys. Chem.", 1976, vol. 80, p. 653.
9. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.-Л., изд. АН СССР, 1961. 392 с.
10. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Янсон М.Л. - "Учён. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 232, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 35.
11. Hummer D.G., Kunasz P.B. - "J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.", 1976, vol. 16, p. 77.
12. Пугачевич П.П. Работа с ртутью в лабораторных и производственных условиях. М., "Химия", 1972. 320 с.
13. Фриш С.Э. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., "Наука", 1970, с. 7.

Бульшев А.Е., Преображенский Н.Г.,
Суворов А.Е.

ЗАДАЧА БИБЕРМАНА-ХОЛСТЕЙНА
С ОБРАЩЕНИЕМ ВО ВРЕМЕНИ

Для ряда прикладных задач кинетической теории излучающего газа и плазмы, например, связанных с механизмом создания инверсии населенностей, с процессами сенсibilизированной флуоресценции, с проблемами раскачки и подавления плазменных неустойчивостей и т.п., важно уметь решать соответствующие кинетические уравнения с обратным ходом во времени. В данной работе кратко обсуждается один из возможных алгоритмов такого рода.

Рассмотрим простейшее уравнение радиационной кинетики для плотности $n(\vec{r}, t)$ возбужденных атомов, моделируемых двух-уровневой системой, - уравнение Бибермана-Холстейна/1,2/

$$\tau_0 \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = n(\vec{r}, t) + \int_V n(\vec{r}', t) D(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'. \quad (I)$$

Здесь τ_0 - время спонтанного высвечивания атома, V - объём, занятый газом, ядро

$$D(|\vec{r} - \vec{r}'|) = (4\pi H)^{-1} \int_0^\infty \omega^2(\nu) |\vec{r} - \vec{r}'|^{-2} \exp[-\omega(\nu)|\vec{r} - \vec{r}'|] d\nu \quad (2)$$

есть плотность вероятности для кванта, испущенного в точке \vec{r}' , оказаться поглощенным в точке \vec{r} ; $\omega(\nu)$ - коэффициент поглощения;

$$H = \int_0^\infty \omega(\nu) d\nu.$$

В традиционной постановке задачи считается известной

плотность $n(\vec{r}, 0)$. Мы же, наоборот, будем находить $n(\vec{r}, 0)$ по известному значению $n(\vec{r}, t)$ в некоторый момент времени.

Удобно ввести функцию Грина уравнения (I) $G(\vec{r}, \vec{r}', t)$:

$$\tau_0 \frac{\partial}{\partial t} G(\vec{r}, \vec{r}', t) - G(\vec{r}, \vec{r}', t) + \int_V G(\vec{r}, \vec{r}', t) D(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'' \quad (3)$$

при $t > 0$

$$G(\vec{r}, \vec{r}', 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Тогда формальное решение уравнения (I) имеет вид:

$$n(\vec{r}, t) = \int_V n(\vec{r}', 0) G(\vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (4)$$

Отметим, что функция Грина уравнения (I) в случае бесконечного пространства рассматривалась в работах / 3, 4 / .

Выберем цилиндрическую геометрию объёма газа, после чего задача становится одномерной (коэффициенты далее выражены в единицах радиуса цилиндра):

$$n(r, t) = \int_0^1 n(r', 0) G(r, r', t) r' dr' \quad (5)$$

Для вычисления функции Грина можно воспользоваться формулой

$$G(r, r', t) = \sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(r) \varphi_m(r') \exp(-\lambda_m t) \quad (6)$$

где φ_m и λ_m - собственные функции и собственные значения одномерного аналога уравнения (I)

$$\tau_0 \frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = -n(r, t) + \int_0^1 D(r, r') n(r', t) r' dr' \quad (7)$$

Для ядра $D(r, r')$ можно получить удобное для вычисления разложение в ряд по оптической плотности:

$$D(r, r') = \kappa_0 \alpha_0 L + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\kappa_0}{2}\right)^{2m+1}}{(2m+1)(m!)^2} x$$

$$x \left[\left(U_m - \frac{S_m}{2m+1} - S_m \Psi(m+1) \right) \alpha_{2m+1} + S_m b_{2m+1} \right], \quad (8)$$

В этой формуле K_0 - коэффициент поглощения в центре линии, $\Psi(m+1)$ - логарифмическая производная гамма функции.

$$L = \begin{cases} \frac{1}{z} \cdot K(z/z'); & z > z' \\ \frac{1}{z'} \cdot K(z/z'); & z < z' \end{cases}, \quad (9)$$

$K(x)$ - полный эллиптический интеграл I рода, α_m и b_m определяются формулой линии

$$\alpha_m = \frac{1}{H} \int_0^{\infty} \varphi(\nu) \left(\frac{\varphi(\nu)}{K_0} \right)^{m+1} d\nu; \quad b_m = \frac{1}{H} \int_0^{\infty} \varphi(\nu) \left(\frac{\varphi(\nu)}{K_0} \right)^{m+1} \ln \frac{\varphi(\nu)}{z} d\nu, \quad (10)$$

и для дисперсионного и доплеровского профилей они вычисляются в конечном виде / 5 /. Для S_m и U_m существуют простые, но весьма громоздкие рекуррентные соотношения / 5 /, которые мы здесь приводить не будем.

Интегральное уравнение (5) - уравнение Фредгольма первого рода и является некорректным. Для его решения использовался метод регуляризации, предложенный Крыневым / 6 /. Заранее ясно, что успех восстановления $n(r, 0)$ зависит от точности, с которой нам известна $n(r, t)$, и от величины времени t . Очевидно, что ошибка восстановления возрастает с ростом этих величин. На рис. 1 и 2 приведены примеры расчета в случае дисперсионного контура линии и $K_0 = 5$. Сплошной линией показано начальное распределение $n(r, 0)$; крестики - результат расчета по формуле (5); кружочки - дискретная версия $n(r, t)$ с набросом ошибки 2%. Время t в первом случае было равно $1.5 T$, а во втором $1 T$. T - это эффективное время высвечивания объема газа ($\tau = \frac{T_0}{\lambda}$); оно является удобным временным масштабом задачи.

Таким образом, принципиальная возможность решения обратной задачи радиационной кинетики в приближении Холстейна может считаться подтвержденной.

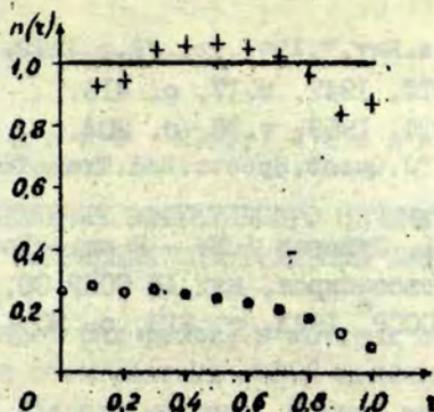


Рис. 1. Восстановление плотности возбуждённых атомов. — истинная плотность, ++ восстановленная плотность, oo — плотность возбуждённых атомов через время 1.5τ .

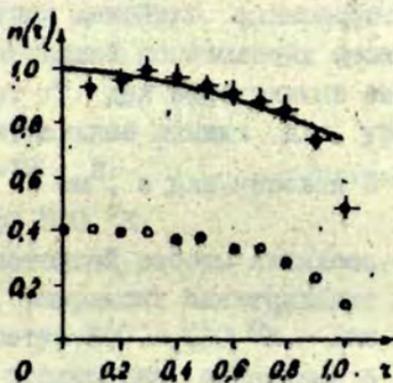


Рис. 2. Восстановление плотности возбуждённых атомов. — истинная плотность, ++ восстановленная плотность, oo — плотность возбуждённых атомов через время $t = 1 \tau$.

Л и т е р а т у р а

1. Holstein T. - "Phys.Rev.", 1947, vol.72, p.1212.
2. Биберман Л.М. - ЭТФ, 1947, т.17, с. 416.
3. Векленко Б.А. - ЭТФ, 1959, т.36, с. 204.
4. Pham Duc Wnong. - "J.Quant.Spectr.Rad.Transfer", 1975, vol.15, p.1107.
5. Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. - В кн.: Вопросы газодинамики, вып.5, Новосибирск, изд.АН СССР СО, 1975, с.43.
6. Крянев А.В. - ДАН СССР, 1973, т. 210, с. 20.

Армане М.С., Лепкаула М.А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СЕЧЕНИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ, УШИРЯЮЩИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ НАТРИЯ

Существует ряд работ, в которых определены резонансные уширения спектральных линий щелочных металлов /1 - 6/, в том числе /3/ для натрия. Методы измерения в этих работах основываются на том, что если резонансное уширение является доминирующим эффектом, тогда при низких концентрациях атомов линия имеет лоренцовскую форму с полушириной $\Delta \nu_{LH}$, пропорциональной концентрации атомов в основном состоянии. К. Ватанабе /3/ определил резонансные уширения, используя измерения контура линии поглощения в районе крыльев и получил линейную зависимость между полушириной линии и концентрацией поглощающих атомов. Исходя из данных /3/, Р. Зейверт /7/ дал эффективные сечения столкновений, уширяющих спектральные линии: для уровня натрия $3^2P_{1/2}$ равно $2,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$, а для уровня $3^2P_{3/2}$ - $3,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ при температуре 500°К .

Целью настоящей работы являлось определение сечения столкновений, уширяющих спектральные линии натрия, в интервале температур $500 - 600^\circ \text{К}$. Для этого использовался метод полного поглощения, описанный в /8,13,14/.

Пары натрия находились в стеклянной трубке длиной 15 см, диаметром 1,5 см с сапфировыми окошками. Трубка помещалась в печь с двойными стенками. Температура печи менялась в интервале $500 - 600^\circ \text{К}$, что соответствовало концентрации атомов натрия $5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ /9/. Надо отметить, что в последние годы появилось несколько работ, в которых определена концентрация атомов натрия в зависимости

от температуры разными методами /10 - 12/. Измерения в /10 - 12/ сделаны при температурах значительно меньших, чем в наших экспериментах, и кривые, которые изображены на рис. I, получены путем экстраполяции. Хотя при измерении концентрации в работах /10, 12/ используется один и тот же метод, но при температурах 500 - 600 °К лучше согласуются результаты работ /9, 12/ или /9, 10/, нежели /10, 12/. Это определяло наш выбор в пользу результатов работы /9/.

Источником непрерывного спектра служила вольфрамовая лампа с точечной нитью накала. Для снижения искажающего влияния рассеянного света был использован стеклянный фильтр ОС-II, срезавший всю коротковолновую область спектра до 530,0 нм. В более длинноволновой части спектра чувствительность фотокатода (ФЭУ-39) быстро спадала, и не было необходимости в фильтре, задерживающем эту область спектра.

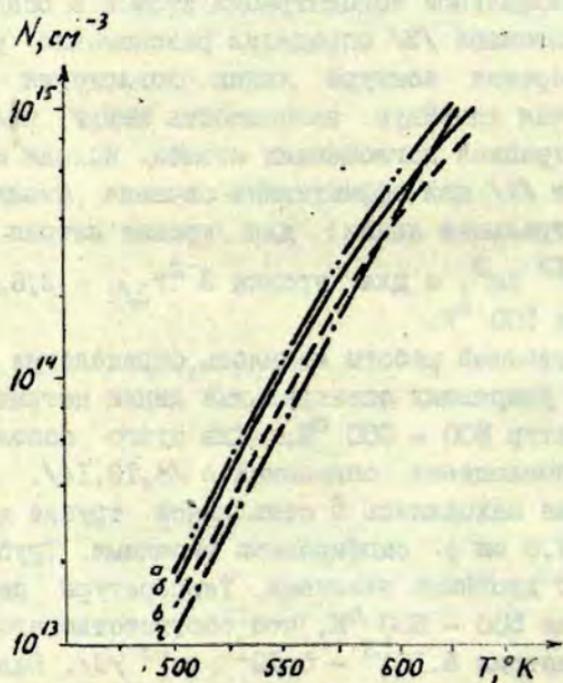


Рис. I. Зависимость концентрации атомов натрия от температуры, определенная различными авторами: а - /11/, б - /12/, в - /9/, г - /10/.

Таким образом выделялся узкий участок спектра вокруг резонансных линий натрия.

Использовался двойной монохроматор ДФС-12 с обратной дисперсией 0,5 нм/мм, ширина щели измерялась измерительным микроскопом МИР-1М. Регистрация спектра производилась фотопластинками.

Если световой поток падает на однородный поглощающий слой толщиной l , тогда полное поглощение выражается интегралом от глубины линии поглощения, взятом в пределах всей линии $\Delta\nu$:

$$A_{\nu} = \int_0^{\infty} \frac{\Phi_0(\nu) - \Phi_l(\nu)}{\Phi_0(\nu)} \cdot d\nu, \quad (1)$$

где $\Phi_0(\nu)$ - световой поток, падающий на поглощающий слой l , $\Phi_l(\nu)$ - световой поток, вышедший из поглощающего слоя. Принимая во внимание, что в пределах интегрирования $\Phi_0(\nu) = const$, и используя закон Бугера-Ламберта

$$\Phi_l(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot \exp(-\epsilon_{\nu} l), \quad (2)$$

из формулы (1) получаем следующее:

$$A_{\nu} = \int_0^{\infty} (1 - \exp(-\epsilon_{\nu} l)) d\nu. \quad (3)$$

Экспериментально полное поглощение может быть определено следующим образом:

$$A_{\nu} = \Delta\nu \frac{\int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} \Phi_{\nu} d\nu - \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} \Phi_{\nu} d\nu}{\int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} \Phi_{\nu} d\nu} = \Delta\nu \frac{J_1 - J_2}{J_1}, \quad (4)$$

где J_1 - полученный из ФЭУ сигнал, вызванный излучением участка спектра $\Delta\nu$ в отсутствие поглощающего слоя l . J_2 - сигнал, полученный при наличии поглощающего слоя l .

Если задан контур линии поглощения, тогда по формуле (3) можно вычислить интеграл, который связывает полное поглощение с параметрами, характеризующими линию. В общем случае линия поглощения имеет смешанный контур, который

В случае наложения доплеровского и лоренцовского контуров описывается выражением Фойгта:

$$\alpha_{\nu}(\nu) = \alpha_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{y^2}}{a^2 + (\omega - y)^2} d\omega, \quad (5)$$

где $a = \Delta \nu_L / \Delta \nu_D \cdot \sqrt{\ln 2} / |4|$.

Полное поглощение A_{ν} для линии со смешанным контуром вычисляется по формуле

$$A_{\nu} = \frac{I}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - \exp(-\alpha_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{y^2}}{a^2 + (\omega - y)^2} dy)) d\omega. \quad (6)$$

Используя расчёты по формуле (6) в интервале значений $\alpha_0 I = I - 10^6$, $a = 0,01 - 10$ и расчёты кривых роста Ван-дер-Гельда с учетом сверхтонкой структуры для натрия, определили значение параметра "а" для измеренного поглощения A_{ν} и вычислили значения сечения столкновений σ^2 , уширяющих спектральные линии натрия, по формуле

$$\sigma^2 = \frac{2 \sqrt{2 \pi} \cdot \nu^2}{c} \cdot \frac{a}{N}. \quad (7)$$

Полученные результаты изображены на рис. 2а и 3а.

Если резонансное уширение является доминирующим эффектом, то при низких концентрациях атомов линия имеет лоренцовскую форму с полушириной, пропорциональной плотности N , тогда полное поглощение A_{ν} выражается следующим образом [6]:

$$A_{\nu} = \left(\frac{2 \pi}{m e^3} \right) \frac{I}{2} \cdot e \cdot \lambda_0^2 \cdot \left(\frac{\Delta \nu_{cr} \cdot f}{N} \right)^{1/2} \cdot N \cdot l^{1/2}, \quad (8)$$

где $\Delta \nu_{cr}$ - столкновительная полуширина, f - сила осцилляторов линии поглощения, N - концентрация атомов, l - длина поглощающего столба.

Столкновительная полуширина линии пропорциональна концентрации атомов в газе, т.е. величина $\Delta \nu_{cr} f / N = const$, если естественным уширением можно пренебречь ($\Delta \nu_{cr} \gg \Delta \nu_{ест}$).

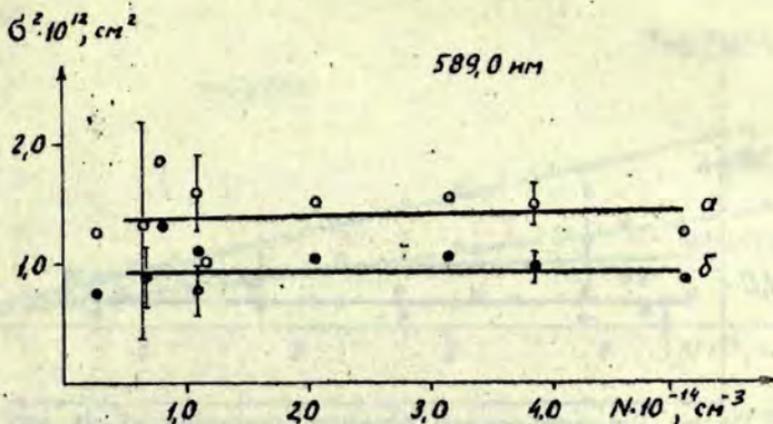


Рис. 2. Сечение столкновений, уширяющих линию натрия 589,0 нм в зависимости от концентрации атомов натрия: а) \circ - сечения определены при использовании фойгтовского контура, \bullet - сечения определены при использовании лоренцовского контура. Прямые рассчитаны методом наименьших квадратов.

При изображении графически $A_{\nu} (N / \lambda^2)$ при разных концентрациях атомов и длинах столба получается прямая [6]. В случае натрия естественное уширение $\Delta \nu_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Резонансное уширение $\Delta \nu_{\text{ст}}$ можно оценить по формуле (9) [15], которая получена из полуклассической ударной теории:

$$\gamma = 5,48 \left(\frac{g_a}{g_c} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2 f_a}{2m \omega_0} \cdot N, \quad (9)$$

γ - постоянная затухания (полная полуширина $\Delta \nu_{\text{ст}}$), g_a и g_c - статистические веса основного и возбуждённого состояния соответственно, f_a - сила осцилляторов линии поглощения, N - концентрация атомов. $\Delta \nu_{\text{ст}}$ в интервале концентраций $5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для резонансных линий натрия получается $0,5 - 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ для $\lambda = 589,0 \text{ нм}$ и $0,35 - 3,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ для $\lambda = 589,6 \text{ нм}$. Из результатов вытекает, что условие $\Delta \nu_{\text{ст}} \gg \Delta \nu_{\text{ст}}$ в нашем случае не выполняется. Об

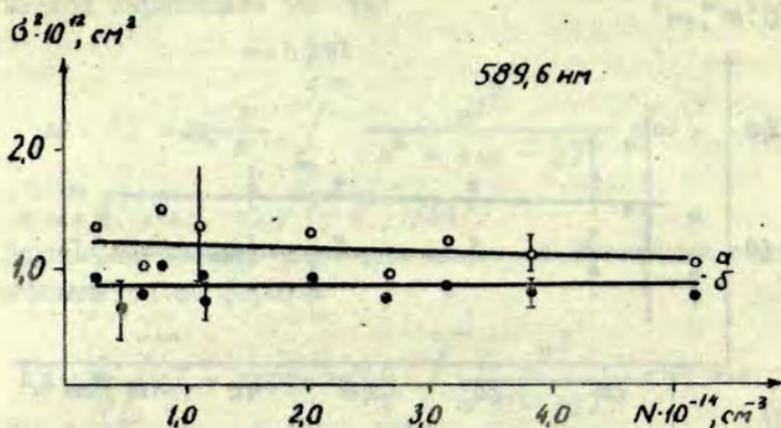


Рис. 3. Сечение столкновений, уширяющих линию натрия 589,6 нм в зависимости от концентрации атомов натрия: а) \circ - сечения определены при использовании фойгтовского контура, \bullet - сечения определены при использовании лоренцовского контура. Прямые рассчитаны методом наименьших квадратов.

этом свидетельствует и тот факт, что хотя зависимость $\Delta \nu$ от $N \cdot t^{1/2}$ дает прямую, но эта прямая пересекает ось ординат на некотором расстоянии от нулевой точки (рис. 4). Это расстояние соответствует поглощению $\Delta \nu_0$, определяемому естественным и доплеровским уширениями.

Лоренцовская ширина линии, как известно, определяется

$$\Delta \nu_L = 4 \sigma^2 N \sqrt{\frac{RT}{\pi \mu}} \quad (10)$$

где σ^2 - эффективное сечение столкновений, μ - молекулярный вес. Используя формулы (8) и (10), можно вычислить сечение столкновений, вызывающих уширение линии, принимая во внимание, что из полного поглощения $\Delta \nu$ надо вычесть $\Delta \nu_0$. Результаты показаны на рис. 2б и 3б.

Как видно из рис. 2 и 3, сечение столкновений, вызывающих уширения линий, принимают разные значения в зависимо-

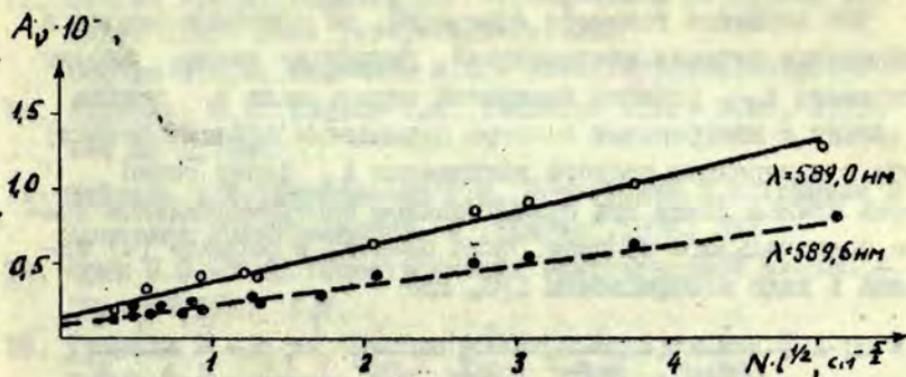


Рис. 4. Зависимость полного поглощения A_v от $N l^{1/2}$ для резонансных линий натрия 589,0 нм и 589,6 нм.

сти от способа определения. Так как σ^2 является функцией, слабо меняющейся от концентрации атомов, и ошибка измерений большая, то в интервале температур 500 - 600 °К можно допустить, что сечение столкновений является константой и принимает следующие значения для уровней натрия: $3^2P_{1/2}$ - $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$, $3^2P_{3/2}$ - $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ при условии, что контур линии поглощения фойгтовский и $3^2P_{1/2}$ - $0,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$, $3^2P_{3/2}$ - $0,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ при условии, что контур лоренцовский.

Различие в результатах показывает, что в данных экспериментальных условиях нельзя считать контур линии поглощения чисто лоренцовским, а что свою роль играет доплеровский контур. Очевидно, оптическая плотность среды в наших экспериментальных условиях принимает средние значения, при которых $A_v(Nfl)$ не может быть выражена аналитически и определяется путем численного интегрирования.

Если сравнить эти результаты с результатами Зейверта [7], то получается хорошее согласие. Надо учесть, что Зейверт вычислял $\pi \sigma^2$, и если это принимать во внимание, то для σ^2 натрия получаются следующие значения: $3^2P_{1/2}$ - $0,73 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ и $3^2P_{3/2}$ - $1,15 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ при тем-

температуре 500 °К.

Что касается точности измерений, то основную ошибку в определении сечения столкновений, уширяющих линии, вносит поглощение A_{ν} (ошибка измерений ширины щели и ошибка от занная с измерениями спектра поглощения дублета натрия). Чтобы в измерениях полного поглощения A_{ν} более точно учесть крылья линии при прямоугольном инструментальном контуре спектрального прибора, была введена в формуле (4) поправка в виде коэффициента I/C , где

$$C = I - \frac{I}{2\sqrt{k}} \left[1 - \frac{I}{24\sqrt{k}} + \frac{I}{6} l^2 + \frac{I}{15} l^4 \right], \quad k = \frac{I}{2} \frac{J_1}{J_1 - J_2},$$

$l = 2 \Delta S' / \Delta S$. Здесь J_1 - сигнал, полученный при отсутствии поглощающего слоя, J_2 - сигнал, полученный при наличии поглощающего слоя, ΔS - ширина выходной щели, $\Delta S'$ - ширина входной щели, при условиях, что $k > 1,5$, $l \leq 1/3$ /16/. Неучёт крыльев линии, а также отступление от условий относительно k и l могут привести к дополнительным ошибкам (до 20 % и более) при определении A_{ν} .

Авторы благодарны А.Э.Лездиню за консультацию.

Л и т е р а т у р а

1. Hughes D., Lloyd P. - "Phys. Rev.", 1937, vol. 52, p. 1215.
2. Shang-Yi C. - "Phys. Rev.", 1940, vol. 58, p. 884.
3. Watanabe K. - "Phys. Rev.", 1941, vol. 59, p. 151.
4. Gregory C. - "Phys. Rev.", 1942, vol. 61, p. 465.
5. Jensen A.D., Pollock D.H. - "J. Appl. Phys.", 1965, vol. 36, p. 3184.
6. Chen C.L., Phelps A.V. - "Phys. Rev.", 1968, vol. 62, p. 173.
7. Seiwert R. Unelastische Stöße zwischen angeregten und unangeregten Atomen. Berlin, Techn. Univ., 1965. 359 S.
8. Митчелл А., Земанский М. Резонансное излучение и возбуждённые атомы. М., ОНТИ, 1937. 285 с.
9. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., изд. АН СССР, 1961. 392 с.
10. Ioli N., Strumia F. - JOSA, 1971, vol. 61, p. 1251.

11. Coolen F.C.M., Baghuis L.C.J., Hagedoorn H.L., van der Heide J.A. - JOSA, 1974, vol. 64, p. 482.
Coolen F.C.M., Hagedoorn H.L. - JOSA, 1975, vol. 65, p. 952.
12. Fairbank W.M., Hünsch T.W., Schawlow A.L. - JOSA, 1975, vol. 65, p. 199.
13. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М., "Наука", 1976. 392 с.
14. Фриш С.Э. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Д., "Наука", 1970. с. 7.
15. Травинг Г. - В кн.: Методы исследования плазмы. Под. ред. Лохте-Кольтгревена В.М., "Мир", 1971, с. 98.
16. Островский Ю.И.; Пенкин Н.П. - "Опт. и спектр.", 1961, т. II, с. 3.

Горчаков Л.В., Преображенский Н.Г.

ДИАГРАММНАЯ ТЕХНИКА В РАСЧЕТАХ ШТАРКОВСКИХ КОНСТАНТ СЛОЖНЫХ АТОМОВ

В области последовательной квантовой теории Штарк-эффекта для сложных атомов (а тем более — ионов и молекул) до сих пор сохраняется значительный пробел. Между тем потребность в точных и надежных значениях штарковских констант ощущается все сильнее как в теоретической атомной спектроскопии, так и в ее многочисленных приложениях. Говоря о теории, в качестве примеров следует упомянуть задачи по обнаружению новых уровней и классификации переходов, уточнению типа связи угловых моментов, анализу конфигурационного смешивания и др. В области применений можно указать еще более обширный перечень задач, начиная от традиционных методов определения ионных и электронных концентраций в плазме; а также оценок параметров ее турбулентности и кончая новейшими приемами лазерной спектроскопии и исследованиями передачи возбуждения в атомных столкновениях.

В большинстве известных работ, посвященных расчетам штарковских констант сложных атомов, делается крен либо в сторону чрезмерного огрубления схемы вычислений, что в конечном счете приводит к неприемлемым по точности значениям сдвигов, либо, наоборот, в сторону неоправданно большой строгости в исходной постановке задачи, что лишает возможности выполнить систематические расчеты для разнообразных атомов и совокупности уровней. На наш взгляд, разумный компромисс достигается схемой, использующей приближение центрального поля и формализм неприводимых тензорных операторов Рака. В рамках этого формализма можно либо аналитически, либо графически явно выразить зависимость метричных эле-

ментов от угловых квантовых чисел. Аналитический подход достаточно подробно описан и проиллюстрирован на конкретных примерах в ряде работ (см., например /1-6/), где рассматривались конфигурации, включающие до трех открытых оболочек. Общий случай произвольного числа открытых оболочек рассмотрен в /7,8/.

Возможности диаграммной техники применительно к алгебре Рака были впервые обстоятельно рассмотрены в работе /9/. В дальнейшем Эль-Баз и Кастель /10/ ввели в употребление и широко популяризовали графический метод, который в идейном отношении совпадает с изложенным ранее в /9/, но заметно упрощает понимание соответствующих правил преобразований. Благодаря достигнутой таким образом большей прозрачности и компактности, диаграммная техника Эль-База - Кастеля приобрела значение для расчетов, связанных с преобразованиями сумм коэффициентов Клебша-Гордана и матриц вращения, которое сравнимо с ролью фейнмановских диаграмм для квантовой электродинамики.

Проиллюстрируем особенности применения диаграмм Эль-База - Кастеля на примере расчета константы Штарка $C_{4,k}$:

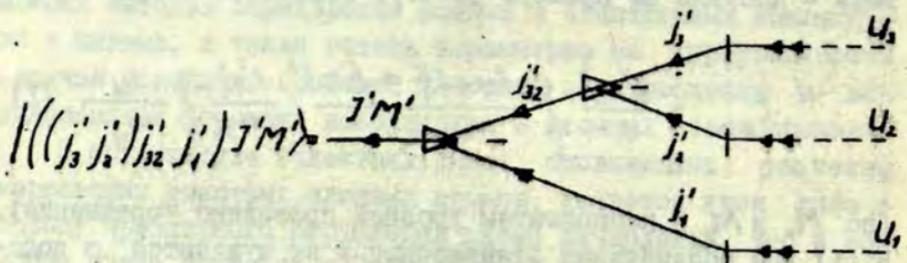
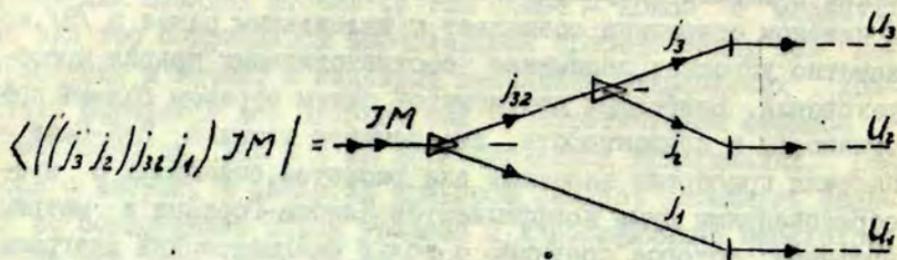
$$C_{4,k} = \frac{Z^2 e^4}{k^2} \int \frac{|\langle \kappa | F_i z_i | j \rangle|^2}{\omega_{kj}} \frac{Z^2 e^4}{3k^4 g_k} \int \frac{S_{kj}}{\omega_{kj}} \quad (I)$$

(по M_k и M_j - компонентам уровней проведено усреднение). В (I) все обозначения стандартные и не нуждаются в пояснениях (для справок см. хотя бы /11/). Отметим, что в качестве исходной формулы следует, вообще говоря, рассматривать лишь первое равенство в (I), ибо включение в сумму силы линии J_k требует очевидных дополнительных допущений.

Графическое представление матричного элемента согласно /10/ обычно приводит к сложной связанной диаграмме, дальнейшее расчленение которой производится в соответствии с формальными правилами, следующими из свойств известных аналитических выражений.

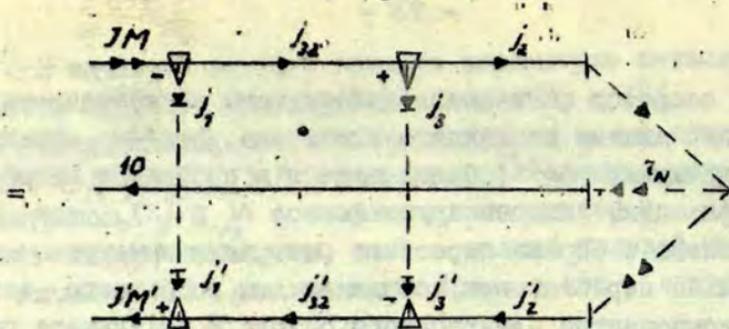
В качестве первого примера рассмотрим вычисление матричного элемента для перехода типа $l^n l_1 - l^n l_2$.

Предположим, что обе конфигурации можно описать типом связи $((j_3 j_2) j_{32} j_1) J$, где j_3 характеризует остов из l^n электронов, j_1, j_2 - моменты, относящиеся к валентному (оптическому) электрону, и J - полный угловой момент. Тогда согласно /10/ для исходных бра- и кет- векторов имеем:



Представим оператор $\xi_i \bar{\xi}_i$ в виде $\xi_i \tau_i (C'_0)_i$ и используем операторное равенство /12/:

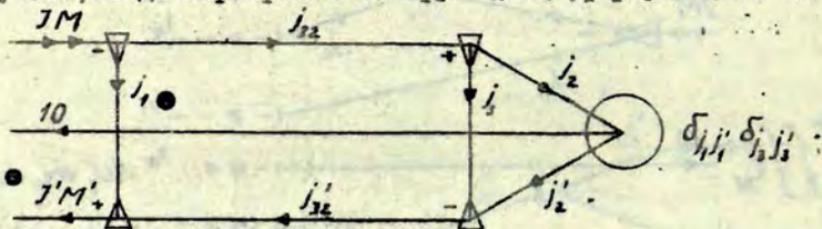
$$\sum_{i=1}^N \tau_i (C'_0)_i = N \tau_N (C'_0)_N \quad (2)$$



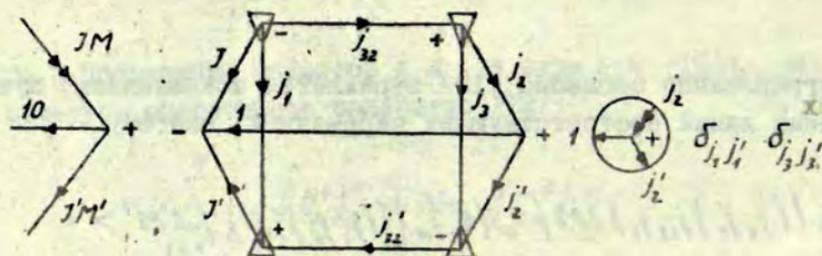
При этом учтено, что допустима непрерывная трансформация диаграммы. Отметим, что в данном случае необходимо следить за знаками узлов: два правых узла меняют знак при перенесении линии, так как изменяется направление обхода моментов. Поскольку

$$\alpha \dashrightarrow \rho = \alpha \rho = \alpha \delta_{\alpha\rho}$$

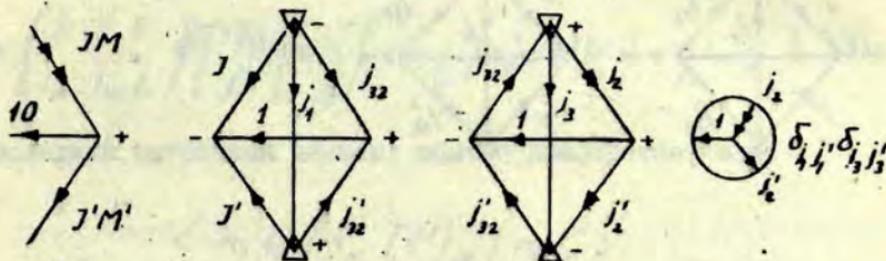
получаем, вводя маркировочный круг (/10/, формула (9.4.3)):



К этой диаграмме можно применить правило разрезания по трем линиям (/10/, формула (4.4.8)), что в данном случае эквивалентно использованию теоремы Вигнера-Экарта.



К средней диаграмме вновь может быть применено правило разрезания по трем линиям (/IO/, формула (4.2.14)), в результате чего получаем



Таким образом, сложная связанная диаграмма сведена к произведению четырех простых диаграмм, для которых остается найти соответствующие им аналитические выражения. Первая из диаграмм является просто $3j$ -символом:

$$\begin{array}{c} JM \\ IO \\ J'M' \end{array} \text{ vertex} = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & I & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix}$$

В двух следующих нетрудно узнать несколько видоизмененные $6j$ -символы, стандартное определение для которых таково:

$$\text{Diamond diagram} = \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}$$

Покажем, как привести диаграммы к этому виду, для чего используем следующие преобразования:

- а) переход от коэффициентов Клебша-Гордана к $3j$ -символам (/IO/, формулы (2.7.1) и (2.7.2));
- б) изменение направления линии, соединяющей два узла (/IO/, формула (2.5.15));

в) смену знака узла (/IO/, формула (2.5.2)).

В соответствии со сказанным первая из диаграмм преобразуется так:

$$\begin{aligned}
 & - \begin{array}{c} \text{Diagram 1: Diamond with top node } \ominus, \text{ bottom node } \oplus. \text{ Edges: } j \text{ (top-left), } j_{32} \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j' \text{ (bottom-left), } j'_{32} \text{ (bottom-right).} \end{array} + = - \begin{array}{c} \text{Diagram 2: Diamond with top node } \ominus, \text{ bottom node } \oplus. \text{ Edges: } j \text{ (top-left), } j_{32} \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j' \text{ (bottom-left), } j'_{32} \text{ (bottom-right).} \end{array} + (-1)^{2j+2j'_{32}} = \\
 & = - \begin{array}{c} \text{Diagram 3: Diamond with top node } \oplus, \text{ bottom node } \ominus. \text{ Edges: } j \text{ (top-left), } j_{32} \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j' \text{ (bottom-left), } j'_{32} \text{ (bottom-right).} \end{array} + [j, j'] (-1)^{2j+4j'_{32}+2j_1} = + \begin{array}{c} \text{Diagram 4: Diamond with top node } \ominus, \text{ bottom node } \oplus. \text{ Edges: } j \text{ (top-left), } j_{32} \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j' \text{ (bottom-left), } j'_{32} \text{ (bottom-right).} \end{array} +
 \end{aligned}$$

$$\times [j, j'] (-1)^{2j+2j_1} (-1)^{2j'} (-1)^{j+j_1+1} (-1)^{j+j_1+j'_{32}} = \begin{Bmatrix} j & j' & 1 \\ j'_{32} & j_{32} & j_1 \end{Bmatrix} [j, j'] (-1)^{3j+2j'_{32}+1}$$

Аналогично для второй диаграммы получаем:

$$\begin{aligned}
 & - \begin{array}{c} \text{Diagram 5: Diamond with top node } \oplus, \text{ bottom node } \ominus. \text{ Edges: } j_{32} \text{ (top-left), } j_2 \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j'_{32} \text{ (bottom-left), } j'_2 \text{ (bottom-right).} \end{array} + = - \begin{array}{c} \text{Diagram 6: Diamond with top node } \ominus, \text{ bottom node } \oplus. \text{ Edges: } j_{32} \text{ (top-left), } j_2 \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j'_{32} \text{ (bottom-left), } j'_2 \text{ (bottom-right).} \end{array} + [j_{32}, j'_{32}] (-1)^{2j_2+2j_3} = \\
 & = + \begin{array}{c} \text{Diagram 7: Diamond with top node } \oplus, \text{ bottom node } \ominus. \text{ Edges: } j_{32} \text{ (top-left), } j_2 \text{ (top-right), } j_1 \text{ (vertical), } j'_{32} \text{ (bottom-left), } j'_2 \text{ (bottom-right).} \end{array} + (-1)^{2j_2+2j_3+2j'_{32}} (-1)^{j_{32}+j'_{32}+1} (-1)^{j'_{32}+j_2+j'_2}
 \end{aligned}$$

Объединяя все эти результаты, приходим к искомой формуле

$$\langle \alpha JM / r_N (C')_N / \alpha' J' M' \rangle = (-1)^{J-M+j_3-j_1-j_2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \times$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} J & J' & 1 \\ j_3' & j_3 & j_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_3' & 1 \\ j_2 & j_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \langle \alpha j_2 / r_N (C')_N / \alpha' j_2' \rangle. \quad (3).$$

Последний матричный элемент обычно приобретает вид

$$\langle n_1 l_1 / r_N (C')_N / n_2 l_2 \rangle$$

и может быть далее преобразован следующим образом [13]:

$$\langle n_1 l_1 / r_N (C')_N / n_2 l_2 \rangle = \langle l_1 \| C' \| l_2 \rangle \int_0^{\infty} R(n_1 l_1) r R(n_2 l_2) dr =$$

$$= (-1)^{\frac{1}{2}(l_1 - l_2 + 1)} \sqrt{l_2} \int_0^{\infty} R(n_1 l_1) r R(n_2 l_2) dr.$$

Наконец, вычисление оставшегося радиального интеграла производится тем или иным численным способом. Например, в кулоновском приближении [14] интеграл может быть записан в виде

$$\int_0^{\infty} R(n_1 l_1) r R(n_2 l_2) dr = (-1)^{n_1 + l_1 + n_2 + l_2} [n_1^{*2} \Gamma(n_1^* + l_1 + 1) \Gamma(n_1^* - l_1)]^{-\frac{1}{2}} \times$$

$$\times [n_2^{*2} \Gamma(n_2^* + l_2 + 1) \Gamma(n_2^* - l_2)]^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} dr r \exp\left(-\frac{r}{n_1^*}\right) \left(2 \frac{r}{n_2^*}\right)^{n_2^*} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \sum_{t=1}^{[n_1^* - 1]} \frac{a_t^{(1)}}{r^t} \right\} \exp\left(-\frac{r}{n_2^*}\right) \left(2 \frac{r}{n_2^*}\right)^{n_2^*} \left\{ 1 + \sum_{t=1}^{[n_2^* - 1]} \frac{a_t^{(2)}}{r^t} \right\}, \quad (4)$$

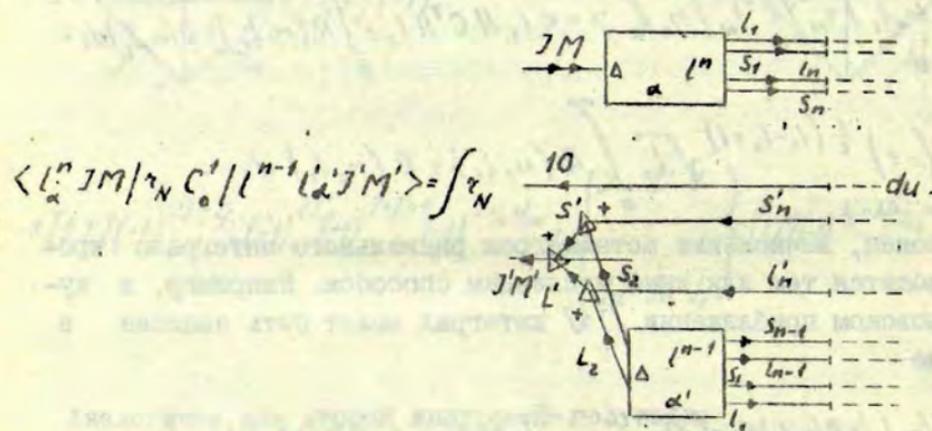
где Γ - символ гамма-функции, $n^* = \epsilon^{-1/2}$,

$$a_1^{(l_2)} = n_{l_2}^* [l_{l_2}(l_{l_2} + 1) - n_{l_2}^*(n_{l_2}^* - 1)],$$

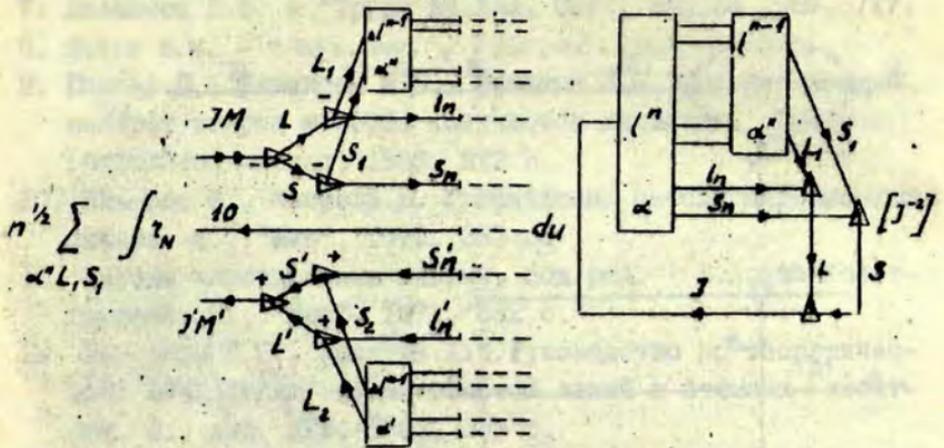
$$a_2^{(l_2)} = \alpha_{t-1}^{(l_2)} \left\{ \frac{n_{l_2}^*}{2t} [l_{l_2}(l_{l_2} + 1) - (n_{l_2}^* - t)(n_{l_2}^* - t + 1)] \right\},$$

ϵ - энергия уровня в ридбергах, $[n_{l_2}^* - 1]$ - в верхнем пределе суммирования - целая часть от $n_{l_2}^* - 1$.

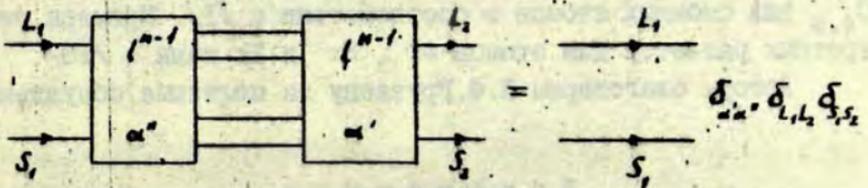
В качестве второго примера рассмотрим матричный элемент для перехода типа $l^n - l^{n-1} l_2$. Здесь исходная диаграмма имеет вид



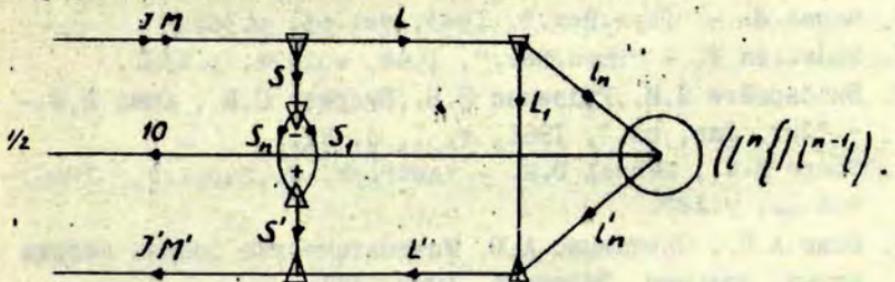
В левой волновой функции необходимо произвести выделение одного из эквивалентных электронов с помощью генеалогического коэффициента. В случае LS-связи для оболочки это графически изобразится в виде



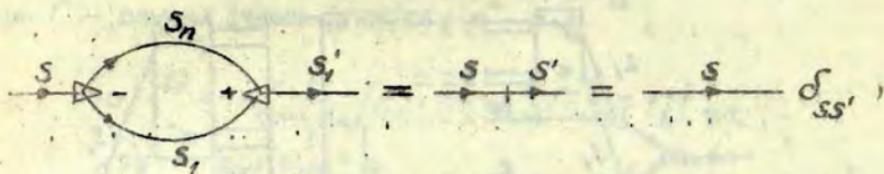
причем последняя диаграмма представляет собой генеалогический коэффициент $(l^n s l / l^{n-1} (s, L,) / s l)$. Производя интегрирование указанным выше способом и учитывая, что



получим



Поскольку (/10/, формула (2.3.1))



находим:



Таким образом, мы возвращаемся к уже разобранным выше диаграммному варианту.

Совокупность полученных выше графических и аналитических выражений позволяет находить штарковские постоянные $S_{4,K}$ для сложных атомов в соответствии с /I/. Примеры конкретных расчетов для атомов Ag, Kг и Хе даны в /15/.

Авторы благодарны П.Ф.Груздеву за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

1. Racah G. - "Phys.Rev.", 1943, vol.63, p.367.
2. Rohrlich F. - "Phys.Rev.", 1948, vol.74, p.1381.
3. Визбарайте Я.И., Рудзикас З.Б., Будрите С.Б., Юцис А.П. - "Лит. физ. сб.", 1961, т. I, с. 21.
4. Shore V.W., Menzel D.H. - "Astroph. J., Suppl.", 1965, vol.12, p.187.
5. Юцис А.П., Савукина А.Ю. Математические основы теории атома. Вильнюс, "Минтис", 1973. 480 с.
6. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., "Наука", 1975, 439 с.

7. Левинсон И.Б. - "Труды АН Лит. ССР", сер.Б4,1957,с.17.
8. Shore B.W. - "Phys.Rev.", 1963,vol.139A, p.1042.
9. Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ванагас Б.В. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс, Госполитнаучиздат, 1960. 212 с.
10. Эль-Баз Э., Кастель Б. Графические методы алгебры спинов. М., "Мир", 1974. 353 с.
11. Методы исследования плазмы, под ред. В.Лохте-Хольтгревена. М., "Мир", 1971. 552 с.
12. Левинсон И.Б., Никитин А.А.Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. Л., изд. ЛГУ, 1962. 359 с.
13. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y., 1965. 310 p.
14. Bates D., Damgaard. - "Phil. Trans. Roy. Soc.", 1949, vol.242 A, p.101.
15. Горчаков Л.В., Груздев П.Ф. - "Опт. и спектр.",1973, т.35, с.387, 592.

К р у г л е в с к и й В.А.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ ПРИ СРЕДНИХ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЯХ

В настоящее время, несмотря на возрастающее число неэмпирических расчетов потенциальных кривых двухатомных молекул, широкое применение находят различные приближенные методы построения молекулярных термов. Целью данной работы, которая продолжает /1/, является распространение асимптотического метода, предложенного Уманским и Никитиным /2/, для расчета межатомных взаимодействий на более близких межъядерных расстояниях.

Согласно /2/ для построения молекулярных термов необходимо диагонализировать матрицу оператора Гамильтона, который имеет вид:

$$H = H_a + H_b + H_{\text{кул.}} + H_{\text{обм.}} + H_{\text{дисп.}},$$

где H_a и H_b - гамильтонианы изолированных атомов, $H_{\text{кул.}}$ - оператор кулоновского взаимодействия и $H_{\text{обм.}}$ - оператор обменного взаимодействия, $H_{\text{дисп.}}$ - оператор дисперсионного взаимодействия. В качестве базисных функций используются функции

$$\langle S M_s M_L, M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle = \\ = \hat{A} \sum_{M_s, M_{s_2}} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{s_1} & M_{s_2} & M_s \end{bmatrix} \langle S_1 L_1 \gamma_1 W_1 M_{s_1} M_{L_1} / a \rangle \langle S_2 L_2 \gamma_2 W_2 M_{s_2} M_{L_2} / b \rangle,$$

где $\langle S_1 L_1 \gamma_1 W_1 M_{s_1} M_{L_1} / a \rangle, \langle S_2 L_2 \gamma_2 W_2 M_{s_2} M_{L_2} / b \rangle$ волновые функции атомов "a" и "b", соответствующие определенным

значениям спинов S_1 и S_2 орбитальных моментов L_1 и L_2 , их проекций M_{S_1} и M_{S_2} , M_{L_1} , M_{L_2} на ось молекулы и чётностей w_1 и w_2 . $\begin{bmatrix} S_1 & S_2 \\ M_{S_1} & M_{S_2} \\ M_{L_1} & M_{L_2} \\ M_S \end{bmatrix}$ - коэффициенты Клебша-Гордана. При расчёте матричных элементов учитываются только члены, соответствующие перестановкам электронов внутри атомов и однократным перестановкам электронов между атомами.

Модель атома определяется следующими приближениями:

- 1) справедливо приближение LS - связи;
- 2) в волновых функциях учитываются только электроны внешней оболочки, электроны внутренних оболочек можно учесть введением эффективного потенциала, например, /3,4/;
- 3) в качестве волновых функций внешних электронов могут быть использованы либо решение уравнений Хартри-Фока, либо решения радиального уравнения Шредингера с соответствующим эффективным потенциалом.

Условия 2) и 3) модифицированы по сравнению с /2/ для более точного учёта взаимодействия атомов при их сближении.

В случае эквивалентных электронов волновая функция может быть представлена в виде $\langle S L M_S M_L l^n | =$

$$= \sum_{S'L'} G \frac{S L}{S'L'} \sum_{M'_S M_S} \sum_{M'_L M_L} \begin{bmatrix} S' & \frac{1}{2} & S \\ M'_S & m_S & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L' & l & L \\ M'_L & m & M_L \end{bmatrix} \times \\ \times \langle S' L' M'_S M'_L l^{n-1} | \varphi_{lm}(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_S}(\sigma) \rangle$$

В случае возбуждённого атома волновая функция берётся в виде $\langle S L M_S M_L [S' L'] l^{n-1} l | =$

$$= \sum_{M'_S M_S} \sum_{M'_L M_L} \begin{bmatrix} S' & \frac{1}{2} & S \\ M'_S & m_S & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L' & l & L \\ M'_L & m & M_L \end{bmatrix} \langle S' L' M'_S M'_L l^{n-1} | \varphi_{lm}(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_S}(\sigma) \rangle$$

Большинство матричных элементов гамильтониана, необходимых при расчёте, дано в /2/. Кроме матричных элементов, приведённых в /1,2/, используются матричные элементы оператора потенциальной энергии притяжения электрона к чужому ядру, экранированному остовом, например,

$$\langle S M_S M_L M_{L_2} l^m S_1 L_1 l^m S_2 L_2 | \hat{H}_{\text{яд.}}(1) | S^* M_S^* M_L^* M_{L_2}^{*} l^{m^*} S_1^* L_1^* l^{m^*} S_2^* L_2^* \rangle =$$

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

$$\times \sum_{m_1 m_1^*} \begin{bmatrix} L_1 & l & L_1 \\ M_{L_1} - m_1 & m_1 & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1^* & l & L_1^* \\ M_{L_1}^* - m_1^* & m_1^* & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \delta_{M_L - m_1, M_L^* - m_1^*} \times$$

$$\times K(l, m_1, l^*, m_1^*)$$

и

$$\langle S M_S M_L M_{L_2} l^m S_1 L_1 l^m S_2 L_2 | \hat{H}_{\text{одн.}}(1) | S^* M_S^* M_L^* M_{L_2}^{*} l^{m^*} S_1^* L_1^* l^{m^*} S_2^* L_2^* \rangle =$$

$$= -\delta_{SS^*} \delta_{M_S M_S^*} \sum_{S_1' L_1'} G_{S_1 L_1}^{S_1' L_1'} G_{S_1' L_1'}^{S_1^* L_1^*} \left[\frac{1}{2} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} + \right.$$

$$\left. + (-1)^{S_1' + S_2' + S_1 + 1 - S_1^* - S_1} 3 \sqrt{(2S_1 + 1)(2S_1^* + 1)(2S_2 + 1)(2S_2^* + 1)} \times \right.$$

$$\times \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S_1^* & S_2^* & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_1 & S_1' \\ S_1^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_2 & S_2' \\ S_2^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \delta_{L_1 L_1^*} \delta_{M_{L_2} M_{L_2}^*} \times$$

$$\times \sum_{m_1 m_1^*} \begin{bmatrix} L_1 & l & L_1 \\ M_{L_1} - m_1 & m_1 & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1^* & l & L_1^* \\ M_{L_1}^* - m_1^* & m_1^* & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \delta_{M_L - m_1, M_L^* - m_1^*} \times$$

$$\times I(l, m_1, l^*, m_1^*),$$

где $K(l_1 m_1, l_1^* m_1^*)$ и $I(l_1 m_1, l_1^* m_1^*)$ соответственно кулоновский и обменный двухцентровые одноэлектронные интегралы.

Все двухцентровые интегралы вычисляются при помощи разложения атомных радиальных функций на гауссовы составляющие с использованием формул /5/.

Расчёт взаимодействия атомов лития и натрия в основном состоянии проводится без учёта возбуждённых состояний. На рис. I сравниваются результаты расчётов потенциальных кривых ${}^1\Sigma$ и ${}^3\Sigma$ с эмпирическими расчётами Бертончини, Даса и Валя /6/.

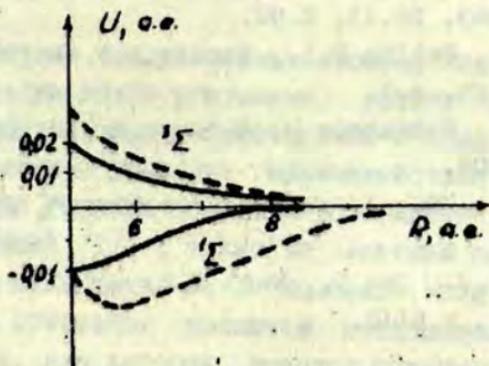


Рис. I. Термы системы $\text{Li}(2s^2S) + \text{Na}(3s^2S)$.

Сплошные кривые - приближенный расчёт по /1,2/.

Пунктирные кривые - эмпирический расчёт /6/.

Энергия диссоциации состояния ${}^1\Sigma$, естественно, значительно меньше, чем при точном расчёте. Однако, учитывая другие молекулярные состояния той же симметрии при диагонализации матрицы Гамильтониана, возможно повышение точности расчёта.

Результаты позволяют надеяться, что в случае более тяжёлых атомов, для которых получение эмпирических кривых затруднительно, изложенный метод поможет выяснить характер поведения термов при средних межъядерных расстоя-

ЯНИЯХ.

Автор благодарен С.Я.Уманскому за обсуждение работы

Л и т е р а т у р а

1. Круглевский В.А. - "Учен. зап. Латв. ун-та" ,1975, т. 232.Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 105.
2. Umanskij S.Ja., Nikitin E.E. - "Theoret.Chim. Acta. (Berl.)", 1969, Bd.I3, S.91.
3. Green A.E.S., Sellin D.L., Zachor A.S. - "Phys.Rev.", 1969, vol.184, p.1.
4. Stewart J.C., Rotenberg M. - "Phys.Rev.", 1965, vol. A 140, p. 1508.
5. Huzinaga S. - "Suppl.Prog.Theoret.Phys.", 1967,vol.40, p.52.
6. Bertoncini P.J., Das G., Wahl A.C. - "J.Chem. Phys.", 1970, vol.52, p.5112.

Гордеев Е.А., Грушецкий В.В.,
Никитин Е.Е., Шушин А.И.

НЕАДИАБАТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ТРЕМЯ СОСТОЯНИЯМИ -
- ПРИЛОЖЕНИЕ К СИСТЕМЕ ДВУХ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие тождественных атомов, один из которых находится в возбужденном состоянии, оптически связанном с основным, является дальнедействующим и спадает по закону $1/R^3$. Столь медленное убывание взаимодействия ответственно за очень большие сечения передачи возбуждения и уширение спектральных линий /1/, а также за заметные сечения внутримультиметного смешивания /2/. Наиболее подробно исследованными в этом отношении являются столкновения атомов щелочных металлов; для которых имеется обширный экспериментальный материал в области термических энергий /2/, а также и подробный теоретический анализ /3/ возможных процессов. В частности, оценки показывают, что для термических скоростей процессы столкновений в отношении переходов между непересекающимися молекулярными термами в области дипольного взаимодействия ($R > 30 - 60$ а.е.) являются почти адиабатическими даже при очень малых дефектах резонанса $\Delta E \approx 17 \text{ см}^{-1}$ (такое расщепление в $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ в Na^*) /4/. Это, конечно, сильно упрощает исследование динамики и позволяет ограничиться разделением исследованием резонансной передачи возбуждения и внутримультиметного смешивания, причем последнее обязано пересечению молекулярных термов /5/.

Ситуация, однако, существенно меняется при увеличении энергии до нескольких эВ над порогом возбуждения. Неади-

блательная связь возрастает, и возникает необходимость учитывать переходы между непересекающимися термами. При этом области переходов между молекулярными термами, положения которых определяются общим критерием изменения типа связи α по Гунду в тип связи σ , остаются достаточно отдаленными от других областей, и потому могут быть рассмотрены независимо. В этой работе вычислены вероятности неадиабатических переходов между тремя термами симметрии 1_u и 1_g системы двух атомов щелочных металлов. Интерес к этой задаче стимулирован недавними исследованиями зависимости сечений возбуждения калия в обе компоненты тонкой структуры резонансного состояния при столкновении с калием и натрием / 6 /, а также оценкой возможных неадиабатических эффектов, которыми сопровождается фотодиссоциация димеров щелочных металлов при возбуждении состояния $B^1\Pi_u$ / 7 /. Возможное приложение расчетов к указанным процессам кратко комментируется в последнем разделе статьи.

Термы димеров щелочных металлов на больших расстояниях и уравнения неадиабатической связи.

Из атомных состояний $M(^2S) + M(^2P_j)$ возникают следующие молекулярные термы, классифицируемые в схеме связи σ по Гунду как $2_u, 2_g, 0_u^+ - 0_u^+, 0_u^- - 0_u^-, 0_g^+ - 0_g^+, 0_g^- - 0_g^-, 1_u - 1_u - 1_u, 1_g - 1_g - 1_g$ / 5 /. Группами указаны термы одинаковой симметрии, для расчета которых при больших расстояниях (т.е. при условии малого взаимодействия состояний $^2S \times ^2P_j$ с другими состояниями пары) следует решать задачу на собственные значения соответствующего порядка. При решении динамической задачи о столкновении радиальное движение осуществляет связь между термами одинаковой симметрии, а вращение между термами с $\Delta\Omega = 1$. Простые оценки показывают, что вращение существенно менее эффективно в индуцировании переходов, чем радиальное движение / 5 /. Это тем более так в интересующем нас случае малых прицельных параметров b (по сравнению с характерным расстоянием R_0 , где происходит переход), поэтому вращательной кориолисовой связью в дальнейшем мы пренебрежем.

Расчет термов 0_g^+ , а также вероятностей переходов меж-

ду ними не представляет труда, так как они могут быть в области неадиабатической связи смоделированы экспоненциальными функциями расстояния, для которых известно точное решение задачи / 3 /. Поэтому эти термы далее не обсуждаются.

Система термов $I_u - I_g$ требует для расчета диагонализации матрицы третьего порядка:

$$H_w(u) = \begin{pmatrix} wu & 1 & -1 \\ 1 & 2wu & 1 \\ -1 & 1 & -wu \end{pmatrix} \quad (1)$$

где u - безразмерная энергия взаимодействия, $u = 3c^2/R^2 \Delta E(c)^2$ - квадрат матричного элемента перехода $M(^2P) - M(^2S)$, ΔE - тонкое расщепление, и $w = +1$ или -1 для четных и нечетных термов. Эти термы, а также их корреляции с молекулярными термами в схеме связи α по Гунду, показаны на рис. 1.

Полуклассические уравнения неадиабатической связи для амплитуд $a^{(w)}$ разложения полной функции Ψ симметрии I_w по молекулярным функциям, соответствующим типу связи "а" по Гунду, имеют вид

$$i\dot{a}^{(w)} = \frac{\Delta E}{3} H_w(u(t)) a^{(w)} \quad (2)$$

где явный вид $u(t)$ определяется классической траекторией атомов. В качестве таковой мы выбирали траекторию прямолинейного движения с нулевым прицельным параметром. Тем самым мы ограничиваемся прицельными параметрами δ , малыми по сравнению с характерным размером $R_0 = (3d^2/\Delta E)^{1/2} \approx 50 \text{ a.e.}$, где происходят неадиабатические переходы. Оценку возникающей при этом ошибки нетрудно сделать, заменив скорость v радиальной скоростью $v(1 - \delta^2/R_0^2)^{1/2}$. Полагая $R = vt$ и вводя безразмерный параметр $\tau_0 = (\frac{\Delta E}{3\hbar v}) \cdot (\frac{3d^2}{\Delta E})^{1/2}$, получаем следующую систему уравнений в безразмерном времени

$$i \frac{da^{(w)}}{d\tau} = H_w \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^2 \right] a^{(w)} \quad (3)$$

Рис. 1. Термы $I_{g,u}$
($\Omega=1$) в безразмерных
параметрах $U, \left(\frac{\tau_0}{T}\right)^3$

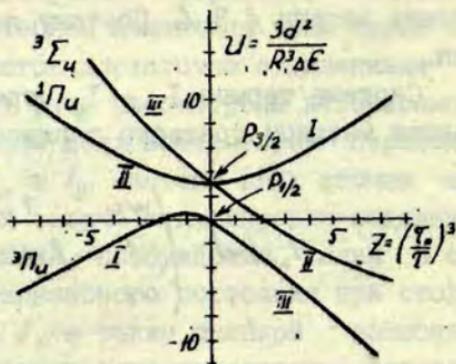
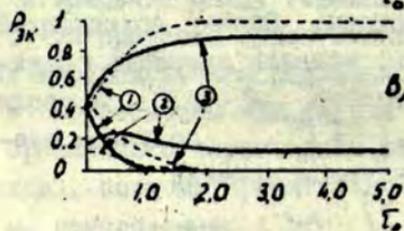
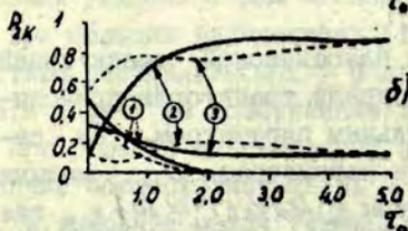
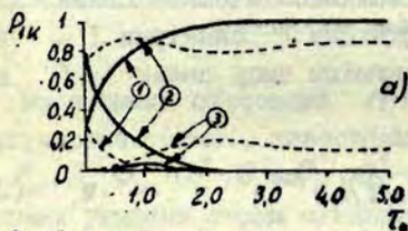


Рис. 2. Вероятности пе-
реходов из молекуляр-
ных состояний а) $I(3\Sigma)$,
б) $II(1\Pi)$, в) $III(3\Pi)$ в
атомные состояния в со-
ответствии с цифрами в
кружках:



- ① - $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle^*$
- ② - $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle^*$
- ③ - $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle^*$

зависящую от одного параметра τ_0 .

Решение этой системы из адиабатической области при $\tau_0/\tau \gg 1$ определит эволюцию состояния Ψ , возникающего на одном из термов при малых межатомных расстояниях. В результате фотовозбуждения из основного состояния $^1\Sigma_g^+$ или в результате неадиабатического перехода из разрыхляющего триплетного состояния $^3\Sigma_g^+$.

Вероятности неадиабатических переходов.

Численное решение системы уравнений (3) встречается с известными трудностями, связанными с сильной осцилляцией амплитуд a_K^N . В настоящей работе эта система решалась численно двумя независимыми методами с начальными условиями, позволяющими определить вероятность перехода P_{ik} из начального молекулярного состояния i при $\tau \ll \tau_0$ в конечное атомное состояние k при $\tau \gg \tau_0$. В одном случае система уравнений (3) решалась с различными начальными условиями и находилась полная матрица перехода $\{N_{ik}\}$. Для этого на последнем этапе расчёта необходимо спроектировать молекулярные состояния на атомные. Именно, амплитуды атомных состояний $\Psi_1 - |1/2, 1/2\rangle, |1/2, 3/2\rangle^*$, $\Psi_2 - |1/2, 1/2\rangle, |1/2, 3/2\rangle^*$,

$$\Psi_3 - |1/2, 1/2\rangle, |3/2, 3/2\rangle, \quad \text{где } |1/2, 1/2\rangle \text{ и } |j, m_j\rangle^*$$

обозначают функции атома М в основном и возбуждённом состояниях, выражаются через амплитуды $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ молекулярных состояний преобразованием

$$\vec{\Psi} = A \vec{\alpha}, \quad \text{где } A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Во втором случае расчёт был ограничен нахождением вероятностей переходов из молекулярного состояния $B^1 \Pi_u$ системы в атомные $2P_j \times 2S_{1/2}$ состояния, поскольку именно эти переходы представляли наибольший интерес для эксперимента. В этом случае вероятности соответствующих переходов могут быть найдены на основе рассмотрения временной эволюции волновой функции системы и условия её нормировки без вычисления полной матрицы перехода от атомного базиса к молекулярному. В результате получаются простые соотношения, связывающие вероятности переходов с асимптотикой решений системы уравнений (3). В границах точности расчётов оба метода приводят к одинаковым результатам.

Графики зависимости вероятности $P_{i,k}$ от τ_0 приведены на рис. 2 (а, б, в). В двух пределах, при $\tau_0 \ll 1$ и $\tau_0 \gg 1$ эти вероятности совпадают с результатом расчета $P_{i,k}$ методом проектировки и в адиабатическом пределе. В последнем случае, когда пренебрегается переходами между невырожденными термами, трехуровневая задача сводится к двухуровневой, в которой учитываются только взаимодействия между термами, вырожденными при $\tau \rightarrow \infty$.

При достаточно больших τ_0 вероятности переходов $P_{i,k}$ между невырожденными термами могут быть рассчитаны по теории почти адиабатических возмущений [8/

$$P_{i,k}^{(a)} = \left| \exp \left[-J_m \int_{L_{i,k}} \epsilon(\tau) d\tau \right] \right|^2 \quad (5)$$

где $\epsilon(\tau)$ — собственные значения матрицы $H_w \left[\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^3 \right]$ на трехлистной римановой плоскости τ , а контур $L_{i,k}$ выбран исходящим с действительной оси τ на ветви $\epsilon_i(\tau)$, и после обхода точки ветвления $\tau_{i,k}$ (или просто перехода через разрез) приходящим на действительную ось на ветви $\epsilon_k(\tau)$. Точки ветвления $\tau_{i,k}$ трехлистной функции $\epsilon(\tau)$, разрезы и контур интегрирования в (5) показан на рис. 3. Заметим, что оба случая — систем четных и нечетных термов, могут быть представлены на одном рисунке: им отвечают различные знаки ρ и τ .

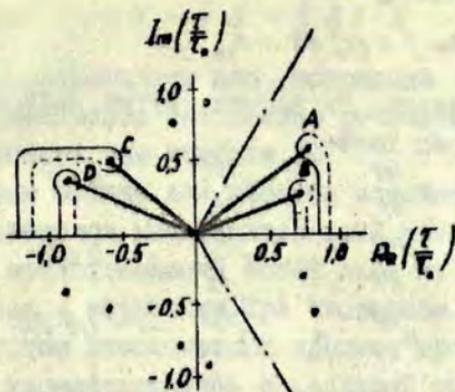


Рис. 3. Комплексная плоскость $\Gamma / \Gamma_0 = T$. Штрих-пунктиром показаны линии, разбивающие плоскость на три эквивалентных сектора. Здесь же показаны точки пересечения адиабатических поверхностей, невырожденных при $T \rightarrow \infty$. Точки А и В определяют адиабатическое поведение вероятностей переходов в системе I_u термов, а точки С и D - I_g термов.

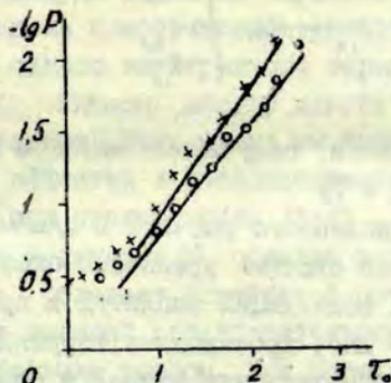


Рис. 4. Сравнение, точно численно рассчитанных вероятностей переходов с рассчитанными в адиабатическом приближении по формуле (5): точки $-P(I \rightarrow I)$ (I_u термы), кресты $-P(I \rightarrow 2)$ (I_u термы), кружки $-P(I \rightarrow 2)$ (I_g термы); соответствующие прямые - адиабатическое приближение.

Нетрудно видеть, что

$$\int_{L_{ik}} \varepsilon(\tau) d\tau = K_{ik} \tau_0 \quad (6)$$

где K_{ik} - константы. Их расчет путем интегрирования по указанным контурам дает

$$\begin{aligned} K_{II}^{(g)} &= K_{I\bar{II}}^{(g)} = 0,75 \\ K_{I\bar{I}}^{(u)} &= K_{I\bar{II}}^{(u)} = 0,85 \\ K_{I\bar{I}}^{(g)} &= K_{III\bar{I}}^{(g)} \approx 1,9-2,0 \\ K_{III\bar{I}}^{(u)} &= K_{I\bar{III}}^{(u)} \approx 1,95 \end{aligned} \quad (7)$$

Рис. 4 демонстрирует согласие теории почти адиабатических возмущений с результатом точного расчета ρ_{ik} . Видно, что вероятности довольно быстро выходят на адиабатическую асимптотику, причём область перехода, как и ожидалось на основании общих соображений, отвечает условию $\tau_0 \approx 1$. Из этого рисунка видно также, что для грубой оценки вероятностей переходов может быть использовано простое приближение:

$$\rho_{ik} = \min \begin{cases} \rho_{ik}^{(g)} \\ \rho_{ik}^{(u)} \end{cases} \quad (8)$$

где $\rho_{ik}^{(s)}$ - вероятности, полученные методом проектировки и равные $\rho_{21} = \rho_{12} \approx 1/3$

В процессе численного расчета в одном из использованных методов решения системы уравнений оказалось необходимым из-за сильных осцилляций амплитуд в процессе интегрирования на каждом шаге производить коррекцию получаемой S -матрицы по унитарности. Суть метода в следующем: на каждом последующем шаге интегрирования используется не S -матрица, найденная на предыдущем шаге, и не подчиняющаяся условию унитарности, а новая, унитарная S^{cor} связанная с S соотношением $S^{cor} = \alpha S$, где α - эрмитова матрица близкая к единичной $\alpha = E + \mu$ и $\|\mu\| \ll 1$. Из соотношения $S^{cor} S^{cor\dagger} = E$ в первом порядке по μ легко получить формулу

$$S^{cor} = \alpha S + \frac{3}{2} S - \frac{1}{2} S S^+ S \quad (9)$$

которая и использовалась для коррекции. С помощью такой подправки существенно повышается точность расчета. Как показывают оценки она порядка 10^{-2} .

Во втором методе для решения исходной системы уравнений использовался модифицированный метод Клиппингера-Джондейла, представляющий собой один из вариантов методов прогноза и коррекции. При численном решении системы (3) этим методом итерационный процесс продолжался до тех пор пока не удовлетворялись с заданной степенью точности критерии нормировки и сходимости решения. Оценка точности счёта проводилась путём решения исходной системы в обратном направлении и сравнения полученных таким образом начальных значений амплитуд $a_i^{(n)}$ с заданными.

Обсуждение результатов

Вероятности переходов $P_{ik}^{(n)}$ совпадают с величинами, вычисленными в так называемом классическом приближении [9], когда амплитуда перехода выражается через комплексное действие вдоль классической траектории, непрерывно переходящей с одного электронного термина на другой. Отличие $P_{ik}^{(n)}$ от P_{ik} обязано вкладу других путей, которыми обычно пренебрегают. Этот метод мы применим к оценке неадиабатических эффектов в фотодиссоциации димеров M_2 и в возбуждении M^* при столкновении $M+M$. Наиболее интенсивное поглощение в димерах M_2 обязано переходу $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$, причем терм $^1\Pi_u$ обладает неглубокой потенциальной ямой, отделенной от внешней отталкивательной части потенциальной кривой небольшим горбом. При переходе из колебательно возбужденных состояний $M_2(X^1\Sigma_g^+)$ возможно возникновение молекул $M_2^*(B^1\Pi_u)$ на внутренней отталкивательной части кривой, так что за возбуждением следует диссоциация, которая при адиабатическом процессе ведет к заселению только $^2P_{3/2}$ состояния дублета (см. таблицу I). Полагая, например, энергию над порогом фотодиссоциации равной $1.5B$, получаем для вероятности заселения P нижней компоненты

дублета величину $P(\text{Na}^{\text{K}}) = 0,13 (a^2 = 6,36 \text{ а. е.})$. $P(\text{K}^{\text{K}}) = 10^{-2}$ ($a^2 = 8,36 \text{ а. е.}$) Таким образом, отклонение от адиабатичности оказывается сравнительно небольшим и, по-видимому, не может быть ответственно за появление атомов в состоянии $^2P_{1/2}$ в первичном акте фотодиссоциации /7/.

Т а б л и ц а I

Вероятности переходов молекулярных состояний $^1\Pi_u$ и $^3\Pi_u$ в атомные (j, m_j) \equiv $^2P_{jm} \times ^2S_{1/2}$.

Переход	$P, \tau_0 \ll I$	$\ln \frac{P}{\tau_0} = \kappa^+$	$P, \tau_0 \gg I$
$^1\Pi_u \rightarrow (3/2, 3/2)$	1/2	-	0,87
$^1\Pi_u \rightarrow (3/2, 1/2)$	1/6	-	0,13
$^1\Pi_u \rightarrow (1/2, 1/2)$	1/3	0,85	-
$^3\Pi_u \rightarrow (3/2, 3/2)$	1/2	1,95 ⁺⁺	-
$^3\Pi_u \rightarrow (3/2, 1/2)$	1/6	0,85	-
$^3\Pi_u \rightarrow (1/2, 1/2)$	1/3	-	-

+) - вероятности перехода для невырожденных атомных состояний.

++) - вероятности перехода для вырожденных атомных состояний.

Возбуждение M^{K} в процессе $M + M \rightarrow M + M^{\text{K}}$ происходит, вероятно, в результате неадиабатического перехода $^3\Sigma_u^+ - ^3\Pi_u$ при тесном сближении атомов, за которым следует развитие

/6/. В последовательности неадиабатических переходов, осуществляемых за время разлета, последним является переход между молекулярными термами в области, где $U(R) \sim I$. Оценка вероятности такого перехода, приводящего к дополнительному по сравнению с другими каналами заселению термина ${}^2P_{3/2}$, при наивысшей экспериментально исследованной энергии 60 эВ для $M = K$ даёт $P = 0,4$. Вероятность достаточно велика и её следует учитывать при интерпретации экспериментальных данных по энергетической зависимости относительного заселения компонент дублета, которая обнаруживает заметную вариацию с энергией.

Л и т е р а т у р а

1. Вдовин Ю.А., Галицкий В.М., Якимец В.В., - В кн.: Вопросы теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1970. 168 с.
2. Krause L. - In: The Excited State in Chemical Physics ed. by W. McGowen John Wiley and Sons, New-York, 1975, p.267.
3. Nikitin E.E. - In: The Excited State in Chemical Physics ed. by McGowen J.W. and Sons, New-York, 1975, p.267.
4. Овчинникова М.Я. - ТЭХ, 1965, т. I, с. 22.
5. Dashevskaya E.I., Nikitin E.E., Voronin A.I. - "Can. J. Phys.", 1969, vol. 47, p. 1237.
6. Kempter V., Koch W., Kubler B., Mecklenbrauck W., Schmidt. - "Chem. Phys. Lett.", 1974, vol. 24, p. 597.
7. Папернов С.М., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 71.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963, с. 225.
9. Miller W.H., George T.F. - "J. Chem. Phys.", 1972, vol. 56, p. 5637.

Папернов С.М., Хоффманн К.,
Янсон М.Л.

ЗАСЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЙ $6^2P_{1/2}$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ
ВОЗБУЖДЕНИИ ПАРОВ ЦЕЗИЯ

В данной работе исследовалось заселение резонансных уровней $6^2P_{1/2}$ атомарного цезия при возбуждении паров цезия линией 632,8 нм He-Ne лазера. В спектре флуоресценции наблюдались слабые молекулярные переходы в полосе $6^1\Pi_u - 4^1\Sigma_g^+$ и интенсивные атомные линии 852,1 нм ($6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$) и 894,3 нм ($6^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$).

Возбуждение атомных линий можно объяснить фотодиссоциацией молекулы цезия в результате поглощения лазерного кванта или преддиссоциацией $6^1\Pi_u$ -состояния Cs_2 . Поскольку конечным итогом обоих этих процессов является диссоциация молекулы Cs_2 , то представляется важным решение вопроса, через какие электронные состояния происходит распад возбуждённых молекул и какую роль играют переходы между электронными состояниями при увеличении расстояния между атомами распадающейся молекулы.

Если рассмотреть систему термов щелочной двухатомной молекулы, то можно выделить целое семейство потенциальных кривых, возникающих при сближении атома в резонансном $6^2P_{1/2}$ -состоянии с атомом в основном состоянии $6^2S_{1/2}$ (рис.1).

Следовательно, распределение атомов по возбуждённым состояниям $6^2P_{3/2}$ и $6^2P_{1/2}$ зависит от того, на какую потенциальную кривую попадает распадающаяся молекула и от эффективности неадиабатических переходов между электронными состояниями на больших межъядерных расстояниях R .

Экспериментально исследовалось отношение интенсивностей компонент резонансного дублета цезия $I_{852,1\text{нм}}/I_{894,3\text{нм}}$

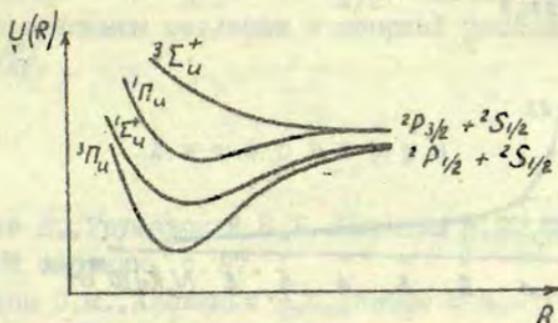


Рис. 1. Схематическое изображение потенциальных кривых щелочной двухатомной молекулы, возникающей при сближении атомов в $2P_j$ и $2S_{1/2}$ состояниях.

в широком диапазоне концентраций нормальных атомов цезия, $N_0(\text{Cs}) = 3 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Измерения проводились с использованием системы счёта квантов на базе ФФУ-83, что позволило работать в области низких концентраций атомов цезия ($N_0(\text{Cs}) = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), где столкновительное перемешивание между компонентами тонкой структуры $6^2P_{3/2} \rightleftharpoons 6^2P_{1/2}$ незначительно. Величина $I_{852,1 \text{ нм}} / I_{894,3 \text{ нм}}$, зависимость которой от концентрации нормальных атомов изображена на рис. 2, достигает значения 22 при $N_0(\text{Cs}) = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Полученное отношение интенсивностей, при отсутствии перемешивания $6^2P_{3/2} \rightleftharpoons 6^2P_{1/2}$, соответствует отношению населённостей на резонансных уровнях цезия, заселяемых в результате диссоциации возбуждённой молекулы Cs_2 , т. е. $I_{852,1 \text{ нм}} / I_{894,3 \text{ нм}} = N(6^2P_{3/2}) / N(6^2P_{1/2})$.

Как показывает теоретический расчёт [1], если молекула Cs_2 после процесса фотодиссоциации или преддиссоциации

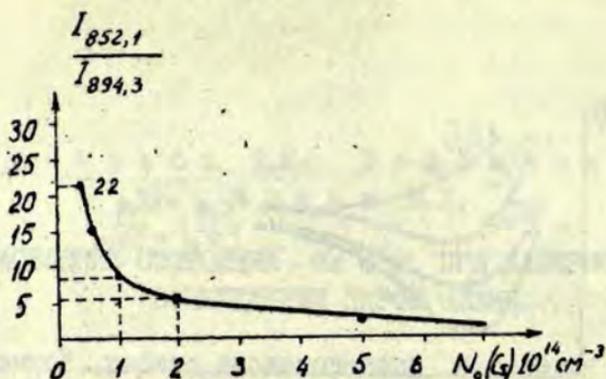


Рис.2. Относительная интенсивность компонент резонансного дублета цезия $I_{852,1} \text{ нм} / I_{894,3} \text{ нм}$ как функция от концентрации нормальных атомов цезия $N_0(\text{Cs})$.

ции начинает "двигаться" по отталкивательной ветви кривой $V^1\Pi_u$ -состояния в сторону больших R , то вероятность появления атома в $6^2P_{I/2}$ - состоянии в результате распада молекулы составляет лишь 4 %. Это хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Столь низкая вероятность заселения уровня $6^2P_{I/2}$ объясняется тем, что состояние $V^1\Pi_u$ коррелирует с $6^2P_{3/2} + 6^2S_{I/2}$ при $R \rightarrow \infty$ и выход атомов в состоянии $6^2P_{I/2}$ возможен лишь в результате неадиабатических переходов между термом $V^1\Pi_u$ и термами, которые коррелируют с $6^2P_{I/2} + 6^2S_{I/2}$ при $R \rightarrow \infty$. Поскольку вероятность этих переходов в случае цезия оказывается малой из-за большого спин-орбитального расщепления в атомах цезия, то малой оказывается и заселённость состояния $6^2P_{I/2}$.

Процесс распада молекулы Kb_2 с $I\Pi_u$ с последующим излучением резонансных линий атомов рубидия изучался ранее при возбуждении паров рубидия линией $488,0 \text{ нм}$ Ar^+ лазера и при концентрации атомов рубидия $7 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ /2/ /3/. Измерения, проведённые в условиях, когда столкнови-

тельное перемешивание $Rb\ 5\ 2P_{3/2} \rightleftharpoons Rb\ 5\ 2P_{1/2}$ становится несущественным ($N_0(Rb) = 2 \cdot 10^{13}\ \text{см}^{-3}$), дали отношение населенностей $N(5^2P_{3/2})/N(5^2P_{1/2}) = 10,5$, что находится в удовлетворительном согласии с теорией распада возбужденных молекул /1/.

Л и т е р а т у р а

1. Гордеев Е., Грушевский В.Б., Никитин Е.Е., Шушин А.И. - Настоящий сборник, с. 87.
2. Папернов С.М., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.5, с.71.
3. Вром I.M., Broida H.P. - "J.Chem.Phys.": 1974, vol.61, p. 982.

Папернов С.М., Шляпников Г.В.,
Янсон М.Л.

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

При температуре газа больше или порядка энергии колебательного кванта молекулы возбуждённые колебательные состояния молекул заселены достаточно сильно и активно участвуют в процессе фотодиссоциации под действием внешнего излучения. Такая ситуация имеет место для щелочных металлов уже при температуре $T \geq 200^\circ\text{K}$. В настоящей работе исследована фотодиссоциация двухатомных молекул из высоковозбуждённых колебательных состояний. Показано, что в широкой области частот поглощаемых фотонов фотораспад именно этих состояний определяет концентрации образующихся атомов. Найдена теоретическая зависимость сечения фотодиссоциации от частоты. Для молекулы Na_2 проведен расчёт в интервале частот $21000 - 21500 \text{ см}^{-1}$ и температур $600 - 700^\circ\text{K}$.

I. Рассмотрим процесс фотодиссоциации двухатомной молекулы с высоковозбуждённого колебательного уровня в рамках классической модели. Нижнее и верхнее электронные состояния квазимолекулы обозначим индексами 1 и 2. Согласно законам классической механики время, в течение которого молекула находится в области межъядерных расстояний от R до $R+dR$, равно $|I|$:

$$dt = \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} \frac{dR}{\sqrt{E_1 - U_1(R)}}$$

где \mathcal{E}_i и $U_I(R)$ - полная энергия и потенциальная энергия молекулы в нижнем электронном состоянии; μ - приведенная масса атомов.

Разделив это время на величину полупериода колебаний молекулы в потенциальной яме

$$T = \int_{R_0}^{R_1} \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{dR}{\sqrt{\mathcal{E}_i - U_I(R)}},$$

(R_I и R_0 - точки поворота на потенциальной кривой $U_I(R)$ (см. рис. I)), получим вероятность нахождения атомов на расстояниях R , $R+dR$ друг от друга.

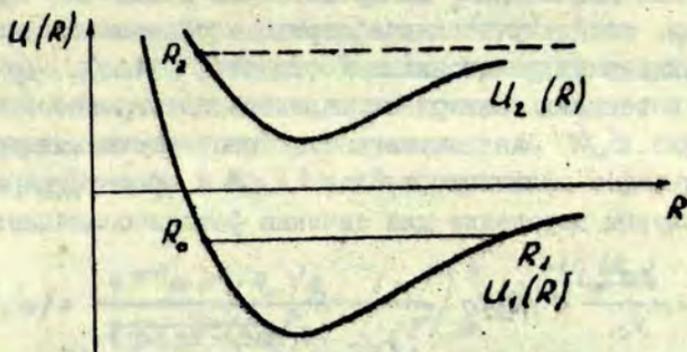


Рис. I. Потенциальные кривые электронных термов квази-молекулы: R - меядерное расстояние, $U_I(R)$ и $U_2(R)$ - потенциальные кривые нижнего и верхнего электронных термов, R_0 и R_I - точки поворота на кривой $U_I(R)$, R_2 - точка поворота на кривой $U_2(R)$.

Сечение фотодиссоциации молекулы определим как отноше-

ние вероятности ее излучательного перехода из состояния 1 в состояние 2 к плотности потока фотонов. При этом энергия молекулы в конечном состоянии должна отвечать свободным атомам. Сечение фотодиссоциации при межъядерном расстоянии R запишем в виде /2,3/:

$$\sigma(R) = \omega \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \mathcal{S}(\omega - \omega(R)). \quad (I)$$

Здесь ω - частота поглощаемого фотона, $\omega = \frac{4\omega^2 d^2(R)}{3\hbar c^3} g_2$ - вероятность спонтанного излучения, c - скорость света, $d(R)$ - дипольный момент электронного перехода, g_2 - статистический вес верхнего электронного терма. Форму "спектральной линии поглощения" мы представили в виде \mathcal{S} - функции, считая, что излучательные переходы совершаются только при межъядерных расстояниях R , где $\hbar\omega = \hbar\omega(R) = U_2(R) - U_1(R)$ ($U_2(R)$ - потенциальная кривая верхнего электронного терма). Умножив $\sigma(R)$ на вероятность того, что межъядерное расстояние имеет величину от R до $R + dR$ и проинтегрировав по dR , получим выражение для сечения фотодиссоциации:

$$\sigma(\epsilon, \omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3c} d^2(R_\omega) g_2 \frac{1}{\Delta F(R_\omega) \int_{R_0}^{R_1} \sqrt{\frac{\epsilon_1 - U_2(R_\omega)}{\epsilon_1 - U_1(R)}} dR}. \quad (2)$$

$\Delta F(R) = \left| \frac{d}{dR} (U_2(R) - U_1(R)) \right|$ - разность наклонов потенциальных кривых электронных термов. Точка R_ω определяется из соотношения:

$$U_2(R_\omega) - U_1(R_\omega) = \hbar\omega. \quad (3)$$

Если в классически доступной области межъядерных расстояний имеется несколько точек R_ω , для которых выполняется соотношение (3), то $\sigma(\epsilon, \omega)$ в формуле (2) необходимо просуммировать по всем значениям R_ω .

Практический интерес представляет величина сечения фотодиссоциации, усредненная по колебательным состояниям основного электронного терма. Прделаем эту опе-

рацию, считая функцию распределения бoльцмановской. Будем рассматривать такие температуры, когда разность энергий соседних колебательных уровней $\Delta \epsilon \ll T$ (T - температура газа), а энергия диссоциации $D \gg T$. Среднее сечение фотодиссоциации определим из формулы:

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{\int_{\epsilon_{min}}^D g(\epsilon_1) b(\epsilon_1, \omega) e^{-\frac{\epsilon_1}{T}} d\epsilon_1}{\beta}, \quad (4)$$

где энергия ϵ_1 отсчитывается от дна потенциальной ямы, $\beta = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{i1}}{T}}$ - статистическая сумма колебательных состояний нижнего электронного терма. Здесь мы от суммирования по связанным колебательным состояниям перешли к интегрированию. Плотность этих состояний $g(\epsilon)$ определим из правила квантования Бора-Зоммерфельда [4,5]. Если $U_2(R_w) > U_2(\infty)$, то к фотодиссоциации приводят излучательные переходы со всех колебательных уровней нижнего электронного терма, энергия которых превышает $U_1(R_w)$. В этом случае $\epsilon_{min} = U_1(R_w)$, и интегрирование в формуле (4) даёт:

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega d^2(R_w) g_2}{3\hbar c \Delta F(R_w) \beta} \left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{U_1(R_w)}{T}}. \quad (5)$$

Если же $U_2(R_w) < U_2(\infty)$, то к фотодиссоциации приводят лишь переходы с уровней, энергия которых $\epsilon_1 \geq U_1(R_w)$, где $U_2(R_w) = U_2(\infty)$. Интегрируя в формуле (4) по области энергий $U_1(R_w) \leq \epsilon \leq D$, получим:

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega d^2(R_w) g_2}{3\hbar c \Delta F(R_w) \beta} \left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \text{erfc} \sqrt{\frac{U_1(R_w) - U_2(R_w)}{T}} e^{-\frac{U_1(R_w)}{T}}. \quad (6)$$

Характер зависимости среднего сечения фотодиссоциации от частоты в формулах (5), (6) определяется формой потенциальных кривых $U_1(R)$ и $U_2(R)$. В частности, если верхний электронный терм является отталкивательным, то всегда $U_2(R_w) > U_2(\infty)$. В этом случае в широком диапазоне частот $\bar{\sigma}(\omega)$ монотонно убывает с увеличением частоты.

В проведенном расчете не учитывалось вращение моле-

кулы. Этот учет однако не дает ничего нового. В сечении фотодиссоциации из состояния с энергией ϵ , входит величина $\sqrt{\epsilon - U_1(R)}$. А она практически одинакова на всех вращательных уровнях данного колебательного состояния, поскольку с учетом вращения и к ϵ , и к $U_1(R)$ добавляется вращательная энергия молекулы. Поэтому сечение фотодиссоциации зависит лишь от колебательного состояния молекулы, и его значение, усредненное по вращению молекулы, совпадает с результатом формулы (2).

Формула (5) справедлива в области частот, где $U_1(R_w) \gg T$. Именно здесь основной вклад в $\bar{\sigma}(\omega)$ вносят высоковозбужденные колебательные состояния. Фотодиссоциация же с нижних колебательных уровней существенна лишь при таких частотах внешнего излучения, когда значение R_w лежит в области дна потенциальной ямы, /6/, то есть $U_1(R_w) \lesssim T$. Аналогичным образом формула (6) оправдана при $U_1(R_w) \gg T$.

2. Формулы (5) и (6) можно использовать только тогда, когда имеются точки, в которых $\Delta\omega = U_2(R) - U_1(R)$, а разность наклонов потенциальных кривых ΔF в этих точках достаточно велика. Для более подробного анализа процесса фотодиссоциации проведем квантовомеханический расчет. Сечение фотодиссоциации двухатомной молекулы с разлетом ядер в элемент телесного угла $d\Omega$ определяется выражением /2,3/:

$$d\sigma = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \left| \vec{U}_p \cdot \vec{D}_{12} \right|^2 g_{кон} \quad (7)$$

Здесь \vec{U}_p - единичный вектор, характеризующий направление поляризации фотона, $\vec{D}_{12} = \int \psi_1^* \vec{D} \psi_2 d\vec{r}_1 d\vec{R}$ - матричный элемент оператора дипольного момента молекулы \vec{D} , $\psi_1(\vec{r}_1, \vec{R})$ и $\psi_2(\vec{r}_1, \vec{R})$ - нормированные на единицу волновые функции начального и конечного состояний, \vec{r}_1 - координаты электронов молекулы, \vec{R} - межъядерное расстояние. Плотность конечных состояний равна:

$$g_{кон} = \frac{\Omega g^2 dq d\Omega}{(2\pi)^3 d\epsilon} \quad g_2 = \frac{\Omega \mu g d\Omega}{(2\pi)^3 \hbar^2} g_2$$

где Ω - объем, в который заключена система, $\hbar \vec{q}$ и $\epsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}$ - импульс и кинетическая энергия относительного движения разлетающихся атомов на бесконечности.

Будем использовать волновые функции квазимолекулы в приближении Борна-Оппенгеймера /4,7/, что соответствует разделению движения молекулы на электронное и ядерное

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \Psi_{20}(\vec{r}_i, R) \Psi_{20}(\vec{R}).$$

Пренебрегая колебательно-вращательным взаимодействием, представим ядерную волновую функцию начального состояния молекулы в виде произведения волновых функций колебательного и вращательного движений. Волновую функцию движения ядер в конечном состоянии используем в виде искаженной плоской волны. Усредняя по направлениям поляризации фотона и углам разлета ядер, получим выражение для сечения фотодиссоциации /8/:

$$\sigma(\epsilon, \omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3c} g_2 \sum_{j_0=j_1-1}^{j_0=j_1+1} (2j_0+1) \begin{pmatrix} j_0 & 1 & j_1 \\ -\Lambda_2 & q & \Lambda_1 \end{pmatrix} C_{\epsilon \epsilon, j_0 j_1}^2. \quad (8)$$

Здесь j_0 - вращательный момент молекулы, Λ_1 и Λ_2 - проекции электронного момента на ось молекулы в начальном и конечном состояниях, $q = \Lambda_2 - \Lambda_1$, $\begin{pmatrix} j_0 & 1 & j_1 \\ -\Lambda_2 & q & \Lambda_1 \end{pmatrix}$ - 3-j символ.

$$C_{\epsilon \epsilon, j_0 j_1} = \int \Psi_{\epsilon, j_0}(R) d^{(2)}(R) \Psi_{\epsilon, j_1}(R) dR \quad (9)$$

где волновые функции $\Psi_{\epsilon, j_0}(R)$ и $\Psi_{\epsilon, j_1}(R)$ являются решениями уравнения Шредингера в полях $U_1(R) + \hbar^2 j_0(j_0+1)/2\mu R^2$ и $U_2(R) + \hbar^2 j_1(j_1+1)/2\mu R^2$. При этом волновая функция $\Psi_{\epsilon, j_0}(R)$ нормирована на единицу, а волновая функция $\Psi_{\epsilon, j_1}(R)$ - на d - функцию от энергии. $d^{(2)}(R)$ - сферическая компонента вектора $d(R) = \int \Psi_{200}^*(\vec{r}_i, R) \vec{D} \Psi_{200}(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i$ - дипольного момента электронного перехода в системе координат, жестко связанной с молекулой.

Вычислим сечение фотодиссоциации с высоковозбужденных колебательных уровней нижнего электронного терма. Для волновых функций $\Psi_{\epsilon, j_1}(R)$ и $\Psi_{\epsilon, j_2}(R)$ вдали от точек поворота R_0, R_1 и R_2 (рис. 1) в классически доступной области используем квазиклассическое приближение /4,5/:

$$\Psi_{\epsilon, j_1} = \sqrt{\frac{2}{\int_{R_0}^{R_1} \frac{dR}{P_1(R)}}} \frac{1}{\sqrt{P_1(R)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^R P_1(R') dR' + \frac{\pi}{4}\right)$$

$$\Psi_{\epsilon, j_2} = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar P_2(R)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_2}^R P_2(R') dR' + \frac{\pi}{4}\right)$$

$$P_1(R) = \sqrt{2\mu (\epsilon_i - U_1(R) - \frac{\hbar^2 j_1(j_1+1)}{2\mu R^2})}$$
(10)

и

$$P_2(R) = \sqrt{2\mu (\epsilon - U_2(R) - \frac{\hbar^2 j_2(j_2+1)}{2\mu R^2})}$$

классические импульсы относительного движения ядер в начальном и конечном состояниях. Вблизи точек поворота воспользуемся волновыми функциями вида /4,5/:

$$\Psi_{\epsilon, j_1}(R) = \left(\frac{4}{\mu \hbar |F_1|}\right)^{1/6} \frac{1}{\sqrt{\int_{R_0}^{R_1} \frac{dR}{P_1(R)}}} \times$$

$$\times \Phi \left[\left(\frac{2\mu F_1}{\hbar^2}\right)^{1/3} \left[R - R_w - \frac{1}{F_1} \left(\epsilon_i - U_1(R_w) - \frac{\hbar^2 j_1(j_1+1)}{2\mu R_w^2} \right) \right] \right]$$

$$\Psi_{\epsilon, j_2}(R) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3} \frac{1}{\pi^{1/2} |F_2|^{1/6}} \times$$

$$\times \Phi \left[\left(\frac{2\mu F_2}{\hbar^2} \right)^{1/3} \left[R - R_\omega - \frac{1}{F_2} \left(\epsilon - U_2(R_\omega) - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_\omega^2} \right) \right] \right] \quad (II)$$

$F_I(R) = dU_I(R)/dR$ и $F_2(R) = dU_2(R)/dR$ - наклоны потенциальных кривых, $\Phi(z) = (I/\sqrt{\pi}) \int_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + uz\right) du$ - функция

Эйри. При этом будем считать, что характерное расстояние ΔR , на котором заметно меняются наклоны потенциальных кривых F_I и F_2 , значительно больше периода осциллирующих волновых функций (II), то есть выполнено соотношение:

$$\left(\hbar^2 / 2\mu |F_{I,2}| \right)^{1/3} \ll \Delta R.$$

Анализ подынтегрального выражения в формуле (9) показывает, что основной вклад в интеграл вносит область межъядерных расстояний $R \sim R_\omega$, где $U_2(R_\omega) - U_I(R_\omega) = \hbar\omega$. В зависимости от того, лежит точка R_ω вдали от точек поворота, либо вблизи их, при вычислении этого интеграла используем волновые функции (I0) или (II). В первом случае результат нетрудно получить с помощью метода перевала [5, 9]. Суммируя затем в формуле (8) по j и усредняя сечение фотодиссоциации по связанным состояниям нижнего электронного терма, получаем для его средней величины формулы (5) и (6) при условии

$$\left(\frac{T\hbar^2}{\mu} \right)^{1/6} \frac{\Delta F'^{2/3}(R_\omega)}{\Delta F(R_\omega)} \ll 1 \quad (I2)$$

$(\Delta F'(R) = \left| \frac{d^2}{dR^2} (U_2(R) - U_I(R)) \right|)$. В обратном предельном случае имеем:

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{8\pi^2 \omega d^2(R_\omega) g_2 T^{1/3}}{9B(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}) c\beta} \left(\frac{3\mu}{\hbar^2 \Delta F'(R_\omega)} \right)^{2/3} e^{-\frac{U_1(R_\omega)}{T}} \quad (I3)$$

при $U_2(R_\omega) > U_2(\infty)$, и

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{8\pi^2 \omega d^2(R_\omega) g_2 T^{1/3}}{9B(\frac{2}{3}; \frac{2}{3}) c \beta} \left(\frac{3\mu}{\hbar^2 \Delta F'(R_\omega)} \right)^{2/3} A \left(\frac{U_1(R_0) - U_1(R_\omega)}{T} \right) e^{-\frac{U_1(R_\omega)}{T}} \quad (I4)$$

при $U_2(R_\omega) < U_2(\infty)$. Функция A имеет вид:

$$A(z) = \frac{1}{\Gamma(1/3)} \int_0^\infty x^{-2/3} e^{-x} dx.$$

Квантомеханический расчёт даёт результат и в том случае, когда энергия поглощаемого фотона превышает максимальную разность энергий электронных термов. Соответствующие формулы получаются при

$$3\hbar \Delta \omega F^2(R_\omega) / \beta T^2 \Delta F'(R_\omega) \ll 1$$

умножением (I3) на

$$\frac{3^{4/3} \Gamma^2(\frac{2}{3})}{\pi \Gamma(\frac{1}{3})} \int_0^\infty x^{-2/3} e^{-x} \Phi^2\left(\frac{\alpha \Delta \omega}{x^{1/3}}\right) dx$$

и заменой в (I4) $A\left(\frac{U_1(R_0) - U_1(R_\omega)}{T}\right)$

на $\frac{3^{4/3} \Gamma^2(\frac{2}{3})}{\pi \Gamma(\frac{1}{3})} \int_0^\infty x^{-2/3} e^{-x} \Phi^2\left(\frac{\alpha \Delta \omega}{x^{1/3}}\right) dx$.

Здесь $\hbar \Delta \omega$ - разность энергии поглощаемого фотона и максимального расщепления электронных термов, F - наклон потенциальных кривых в точке, где достигается это максимальное расщепление, параметр

$$\alpha = \left(\frac{\mu \hbar}{\Delta F' T} \right)^{1/3}.$$

Сечение фотодиссоциации для перехода $X'\Sigma_g^+ \rightarrow B'\Pi_u$ молекулы Na_2 в области частот 21000-21500 cm^{-1} , вычисленное с помощью формул (5), (6), (13) и (14) при температурах $T = 700^\circ K - 600^\circ K$ представлено на рис. 2.

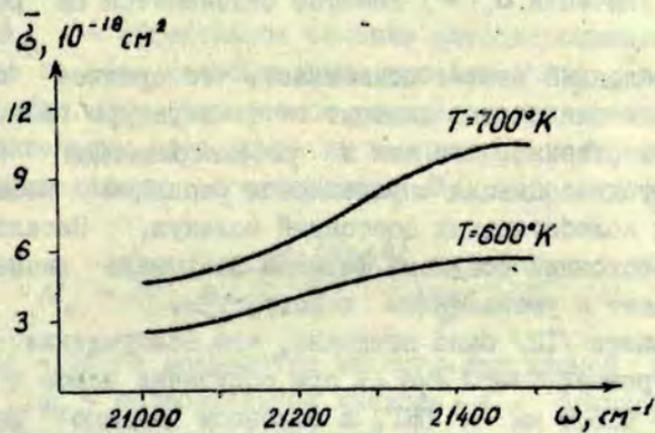


Рис.2. Зависимость сечения фотодиссоциации молекулы Na_2 от частоты; $T = 700^\circ K - 600^\circ K$.

Сечение отнесено к концентрации молекул на колебательных уровнях, с которых энергетически возможна фотодиссоциация. В рассматриваемом случае это молекулы с колебательными квантовыми числами $V_{min} \geq 9$. Приведенная величина сечения получается из $\bar{\sigma}(\omega)$ в формулах (5), (6), (13) и (14) умножением на $e \frac{h \omega_0 V_{min}}{T}$.

Сечение фотодиссоциации за счет перехода $X'\Sigma_g^+ \rightarrow A'\Sigma_u^+$ на этих частотах значительно меньше. Потенциальные кривые, использованные при расчете, взяты из /10/; величина дипольного момента электронного перехода вычислена на основе данных работ /11/.

Точность результата, получаемого для $\bar{\sigma}(\omega)$, зависит от точности, с которой известны потенциальные кривые электронных термов. В проведенном выше расчете для моле-

кулы N_{a_2} она составляет 30 - 40%. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, поскольку наклоны потенциальных кривых F_1 и F_2 близки по величине, их разность ΔF (а тем более $\Delta F'$) известна с ограниченной точностью. Во-вторых, в показатель экспоненты в формулах (5), (6), (13) и (14) входит большая величина $\frac{U_1(R)}{T}$. Поэтому небольшая ошибка в значении $U_1(R)$ заметно сказывается на результате.

Проведенный расчет показывает, что среднее сечение фотодиссоциации сильно зависит от температуры газа. Это вполне естественно, так как в рассматриваемой области частот фотодиссоциация определяется распадом высоковозбужденных колебательных состояний молекул. Заселенность же этих состояний согласно формуле Больцмана экспоненциально падает с уменьшением температуры.

В работе [12] было показано, что возбуждение резонансных уровней $Na\ 3^2P_{1/2, 3/2}$ при облучении паров натрия линией $\lambda\ 465,8$ нм A^1_2 ОКГ, в основном вызвано фотодиссоциацией молекул $Na_2(X^1\Sigma_g^+)$ с термически возбужденных колебательных уровней $V'' \geq 9$. Фотодиссоциация осуществляется как связанно-свободный переход с $Na_2(X^1\Sigma_g^+, V'' \geq 9)$ на отталкивательную часть термина $B^1\Pi_u$, который коррелирует с резонансным состоянием $Na\ 3^2P_{3/2}$..

При заселении атомных резонансных состояний в результате фотодиссоциации квантовый поток атомной флуоресценции может быть представлен следующим образом:

$$\sum N(P_{1/2, 3/2})A = n_\varphi \sum_{V \geq V_{min}} N_V \delta_V, \quad (15)$$

где $\sum N(P_{1/2, 3/2})A$ - суммарный квантовый поток излучения D - линий, A - вероятность спонтанного излучения, $N(P_{1/2, 3/2})$ - концентрация атомов на уровнях $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, n_φ - плотность фотонного потока лазерного излучения ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), N_V - концентрация молекул в основном состоянии с квантовым колебательным числом V , δ_V - сечение фотодиссоциации с уровня V .

Усредняя эффективное сечение фотодиссоциации $\bar{\sigma}_V$ по всем колебательным состояниям $V \geq V_{min}$, получим вместо (15):

$$\sum N(\rho_{1/2, 3/2}) A = n_{\phi} \bar{\sigma}_{\phi g} \sum_{V \geq V_{min}}^{\infty} N_V, \quad (16)$$

где $\bar{\sigma}_{\phi g}$ - эффективное сечение фотодиссоциации, усредненное по всем колебательным уровням $V \geq V_{min}$ основного состояния. При равновесном распределении молекул по колебательным состояниям их концентрация N_V на уровне V определялась соотношением n/n :

$$N_V = N_M e^{-\frac{\omega_e (V+1/2)}{kT}} \cdot \frac{1}{\beta}, \quad (17)$$

где N_M - общее количество молекул при данной температуре T , ω_e - колебательная частота, β - статистическая сумма колебательных состояний, которая запишется:

$$\beta = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-\frac{\omega_e (V+1/2)}{kT}} = \frac{e^{-1/2}}{1 - e^{-\frac{\omega_e}{kT}}}$$

Таким образом (17) можно выразить:

$$N_V = N_M e^{1/2} e^{-\frac{\omega_e (V+1/2)}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\omega_e}{kT}}\right). \quad (18)$$

Общее количество молекул, которое способно фотодиссоциировать при облучении соответствующим лазерным излучением, можно получить, если просуммировать (18) от $V = V_{min}$ до $V = \infty$.

$$\sum_{V_{min}}^{\infty} N_V = \sum_{V_{min}}^{\infty} N_M e^{-\frac{\omega_e (V+1/2)}{kT}} \cdot \frac{1}{\beta} = N_M e^{-\frac{\omega_e}{kT} V_{min}} \quad (19)$$

Экспериментально эффективное сечение фотодиссоци-

ации определялось при возбуждении паров натрия . линией 441,6 нм (22645 см^{-1}) сд ОКГ. Возбуждение линией 465,8 нм (21468 см^{-1}) Ar^+ ОКГ также приводит к фотодиссоциации молекул Na_2 . Однако расчёт эффективного сечения на основе экспериментальных данных в этом случае затруднен, поскольку происходит дополнительное, сверх термического заселение высоковозбуждённых колебательных уровней $X^1\Sigma_g^+$ состояния Na_2 в результате молекулярных излучательных переходов, возбуждаемых в полосе $V^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ линией 465,8 нм /10/.

В случае возбуждения линией 441,6 нм экспериментальная установка, методика измерений абсолютных интенсивностей были аналогичными работе /12/. Мощность возбуждения измерялась непрерывно в процессе эксперимента и равнялась $4 \cdot 10^{17}$ фотонов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Температура отростка с металлом и температура ячейки флуоресценции изменялись в интервале 616 - 639 $^\circ\text{K}$ и 630 - 650 $^\circ\text{K}$ соответственно. Концентрация молекул определялась по упругости паров при соответствующей температуре отростка с металлом /13/. В этих экспериментальных условиях получено $\bar{\delta}_{\text{фг}} \sim 10^{-17} \text{ см}^2$. Однако, при такой длине волны возбуждающего излучения развитая выше теория не дает результата, так как справедлива лишь при наличии или вблизи точек стационарной фазы, т.е. когда существует межъядерные расстояния, при которых $U_2(R) - U_1(R) = \hbar\omega$. Дальнейшее развитие теории процесса фотодиссоциации позволит получить зависимость $\bar{\delta}(\omega)$ в более широком диапазоне частот.

Л и т е р а т у р а

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М., "Наука", 1965, 204 с.
2. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М., ИЛ., 1956. с. 209.

3. Смирнов Б.М. Физика слабоионизированного газа. М., "Наука", 1972. 416 с.
4. Давыдов А.С. Квантовая механика. М., Физматгиз., 1963. 744 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматгиз., 1963. 702 с.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., Шляпников Г.В. - "Оптика и спектр.", 1974, т. 36, с. 1075.
7. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ., 1949. 280 с.
8. Смирнов Б.М., Шляпников Г.В. Химия плазмы. Сборник статей. Под ред. Б.М.Смирнова. М., Атомиздат, 1976. 250 с.
9. Мигдал А.Б. Качественные методы в квантовой теории. М., "Наука", 1975. 336 с.
10. Demtröder W., Stock M. - "J.Mol.Spectr.", 1975, vol. 55, p. 476.
11. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. - "Z.Physik", 1970, Bd.232, S.462.
12. Копейкина Э.К., Янсон М.Л. - "Оптика и спектр.", 1976, т.41, с. 378.
13. Несмеянов А.К. Давление паров химических элементов. М.-Л., АН СССР, 1961. 392 с.

Т а м а н и с М.Я., Ф е р б е р Р.С.,
Ш м и т О.А.

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНО-ВОЗ-
БУЖДЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Оптической накачкой принято называть по А.Кастлеру/1/ метод создания нетермического распределения заселенностей энергетических состояний атомов под действием светового излучения. Чаще всего под этим подразумевается нетермическая заселенность по зеemanовским подуровням M или уровням сверхтонкой структуры (СТС). В дальнейшем изложении рассматривается оптическая накачка по подуровням M момента \vec{J} основного электронного состояния. Для слабых магнитных полей интервалы между M -подуровнями значительно меньше термической энергии kT , и термическое распределение их заселенностей n_M'' ^{+) соответствует изотропному. Нетермическое распределение может быть создано двумя способами. Первый из них состоит в облучении системы циркулярно поляризованным светом. При этом положительные и отрицательные значения проекций M момента \vec{J} на ось квантования OZ , которая выбрана вдоль направления облучения, имеют разные заселенности n_M'' . Это показано, например, на рис. I, в (более подробно рис. I обсуждается ниже). В этом случае говорят об оптической ориентации. Она возникает при передаче части углового момента фотонов поглощающей системе. В про-}

^{+) Обозначение, двумя штрихами означает принадлежность к основному состоянию.}

стейшем варианте, когда $J = 1/2$, что соответствует основному $^2S_{1/2}$ - состоянию щелочного атома без учета СТС, ориентация означает $n_{1/2}'' \neq n_{-1/2}''$. Для количественного описания вводится понятие степени ориентации

$$V_{J=1/2} = (n_{1/2}'' - n_{-1/2}'') / (n_{1/2}'' + n_{-1/2}'').$$

В общем случае произвольных J степень ориентации определяется как

$$V = \frac{\sum_{M=-J}^J n_M'' M}{J \cdot \sum n_M''} = \frac{\langle M \rangle}{J} \quad (I)$$

Оптическая ориентация приводит к появлению отличной от нуля проекции на ось OZ магнитного момента единицы объема $M_z = \mu V$, где μ - магнитный момент атома.

Во втором случае нет разницы между заселенностями положительных и отрицательных подуровней с одинаковыми $|M|$, то есть $n_M'' = n_{-M}''$, и тогда говорят об оптическом выстраивании, рис. 1 а, б. Выстраивание достигается, в частности, при облучении направленным пучком линейно поляризованного света. Ось квантования выбрана вдоль вектора \vec{E} возбуждающего луча. Объемный магнитный момент системы при этом не создается.

К настоящему времени разработано много вариантов создания, наблюдения и применения метода оптической накачки различных атомных систем /1-3/. Этот метод весьма эффективен для получения информации как о магнитных свойствах частиц и их сверхтонкой структуре, так и о процессах релаксации и имеет ряд практических применений /4/.

Естественный интерес представляет распространение метода на двухатомные молекулы. Здесь особое значение имеет возможность изучения основного электронного Σ - состояния как наиболее труднодоступного для других оптических методов. Впервые оптическая накачка основного состояния двухатомных молекул рассмотрена и реализована в работе /5/ в 1969 году для димеров натрия. В качестве света накачки использовалось линейно поляризованное излучение $\lambda 488,0$ нм Ar^+ - лазера, возбуждающее переход $X^1\Sigma_g^+(v''=3, J''=43) \rightarrow B^1\Pi_u(v''=6, J''=43)$.

Так как спонтанные переходы с возбужденного v', J' - уровня происходят на большое (порядка нескольких десятков) число колебательно-вращательных уровней основного состояния, то вероятность возврата на уровень $v'' = 3, J'' = 43$ излучательным путем мала, и данный уровень оказывается опустошенным по сравнению с соседними. Но поскольку поглощение селективно по M , то появляется выстраивание этого уровня, которое становится заметным, если скорость поглощения $B \cdot \rho, c^{-1}$, сравнима со скоростью безызлучательной релаксации α, c^{-1} , заселенностей n_M'' , приводящей к изотропному распределению $n_M'' = n_0''$. Здесь ρ - плотность мощности лазерного излучения, B - коэффициент, характеризующий вероятность поглощения. Следовательно, стационарное распределение заселенностей n_M'' магнитных подуровней уровня $v'' = 3, J'' = 43$ становится анизотропным, а заселенность всего уровня $n_{v'', J''} = \sum_{M''} n_M''$ или, иначе говоря, концентрация молекул в данном состоянии меньше термически равновесной. Итак, при линейно поляризованном облучении данный молекулярный ансамбль в $v'' = 3, J'' = 43$ состоянии "выстроен опустошением". Отметим, что для ${}^1\Sigma$ - состояний без учета спина ядер полный момент молекулы \bar{J} равен вращательному моменту и имеет квантовое число J'' . Эффект проявляется, в частности, в уменьшении степени поляризации линий серии флуоресценции $V^1\Pi_u(v' = 6, J' = 43) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v'', J'' = 43)$ молекул Na_2 , что и наблюдалось авторами /5/.

В настоящей работе получены выражения для степени поляризации и циркулярности флуоресценции двухатомных молекул при наличии эффекта оптической накачки для различных типов переходов. По экспериментальным измерениям степени констатировалась оптическая накачка основного состояния; исследовалась релаксация накачки Na_2 при столкновениях с атомами. Обнаружена зависимость изменения степени поляризации флуоресценции J_2 , связанного с оптической накачкой, от величины статического магнитного поля.

Выражения для заселенностей и степеней
поляризации флуоресценции.

Пусть возбуждение происходит с уровня v'', J'' основного состояния на уровень v', J' возбуждённого состояния. Запишем уравнение баланса для заселенности n_M'' подуровня M состояния v'', J'' в виде

$$\frac{dn_M''}{dt} = -V_p C_{M+\Delta M, J'}^{M, J''} n_M'' + \alpha (n_0'' - n_M'') + V_p C_{M, J''}^{M+\Delta M, J'} n_{M+\Delta M}' + A_s \int v' v'' \left(C_{M, J''}^{M, J'} n_M' + C_{M, J''}^{M+1, J'} n_{M+1}' + C_{M, J''}^{M-1, J'} n_{M-1}' \right). \quad (2)$$

Здесь первый член описывает опустошение M -ого уровня при поглощении, второй - его заселение в процессах безызлучательной релаксации, а третий и четвертый - заселение при вынужденных и спонтанных переходах. Последние характеризуются скоростью спонтанного распада A_s верхнего v', J' - состояния, α^{-1} , и фактором Франка-Кондона $r_{v'v''}$ перехода $v' \rightarrow v''$. Коэффициенты типа $C_{M+\Delta M, J'}^{M, J''}$ дают вероятности дипольных переходов $M, J'' \rightarrow M+\Delta M, J'$. Они пропорциональны квадратам соответствующих коэффициентов Клебша-Гордана [6,7]. Значения $\Delta M = 0$ или $\Delta M = \pm 1$ соответствуют Π либо σ переходам. Напомним, что случай $J' = J''$ соответствует Q -типу перехода (обозначается $Q\downarrow$ для возбуждения и $Q\uparrow$ для излучения), случай $J' = J'' - 1$ или $J' = J'' + 1$ соответствуют P или R -типу переходов. При достаточно больших $J' \approx J'' > 10$ и учитывая также, что в большинстве интересующих нас случаев основной вклад вносят, как будет показано ниже, первые два члена уравнения (2), можно принять $n_{M+1}' \approx n_{M-1}' \approx n_M'$ для заселенностей v', J' -состояния. Тогда при нормировке суммы коэффициентов в скобках при последнем члене на единицу, которая отвечает феноменологическому введению скоростей V_p, A_s, α , уравнение (2) вместе с уравнением баланса заселенностей n_M'' возбужденного состояния образует следующую систему

$$\frac{dn''_M}{dt} = -B\rho C_{M+AM, J''}^{M, J''} n''_M + \alpha (n''_0 - n''_M) + B\rho C_{M, J''}^{M+AM, J''} n''_M + A_s f_{v''v''} n''_M,$$

$$\frac{dn''_M}{dt} = -An''_M - B\rho C_{M+AM, J''}^{M, J''} n''_M + B\rho C_{M, J''}^{M+AM, J''} n''_M. \quad (3)$$

Заметим, что во втором уравнении A есть суммарная скорость распада, т.е. включает также безызлучательную релаксацию. Стационарное решение системы (3) имеет вид

$$n''_M = \frac{n''_0}{1 + \frac{B\rho}{\alpha} C_{M+AM, J''}^{M, J''} \left[1 - \beta(\rho) - \frac{A_s f_{v''v''} \beta(\rho)}{B\rho C_{M, J''}^{M+AM, J''}} \right]}, \quad (4)$$

где

$$\beta(\rho) = \frac{B\rho C_{M+AM, J''}^{M, J''}}{A + B\rho C_{M+AM, J''}^{M, J''}}.$$

Проанализируем выражение (4). Пусть $A_s \gg B\rho$. Тогда вынужденными переходами можно пренебречь ($\beta(\rho) \sim \frac{B\rho}{A} \ll 1$), и (4) переходит в уравнение:

$$n''_M = \frac{n''_0}{1 + \frac{B\rho}{\alpha} C_{M+AM, J''}^{M, J''} (1 - f_{v''v''})}, \quad (5)$$

которое для $f_{v''v''} \ll 1$, что часто имеет место, полностью совпадает с выражением из /5/ для $Q \uparrow$ - перехода при линейно поляризованном возбуждении. Безразмерное отношение $B\rho/\alpha$ обозначено авторами /5/ через γ^{-2} и названо параметром оптической накачки. Легко увидеть, что неравновесная (анизотропная) заселенность M -подуровней основного v'', J'' -состояния начинает заметно проявляться, когда $\gamma^{-2} \sim 1$, т.е. $B\rho \sim \alpha$, а отсюда сохранение случая $A_s \gg B\rho$ в условиях накачки сводится к $A_s \gg \alpha$. Практически последнее неравенство имеет место для $X \leftrightarrow B$, $X \leftrightarrow A$ полос щелочных димеров Na_2 и K_2 , где $A \geq 10^8 \text{ с}^{-1}/8$, а константа α имеет порядок $10^5 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ по данным

/9, II/ для Na_2 и /12/ для K_2 при давлениях паров менее 0,1 мм рт.ст. Можно, однако, предположить, что в случае оптической накачки молекул иода J_2 , которая наблюдалась авторами /13/ при возбуждении λ 514,5 нм Ar^+ - лазера, величины α и A уже сравнимы, т.к. $A_s \approx 4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ по данным /14/, особенно если учесть давление $p = 0,23$ мм рт.ст. в эксперименте /13/. Тогда требуемое для накачки условие $V_p \sim \alpha$ приводит к $V_p \sim A$; в этом случае уже нельзя пренебречь вынужденными переходами, $\beta(\rho)$ в (4) сравнимо с единицей, и уменьшение заселенности испытывает насыщение. Экспериментально насыщение эффекта обеднения заселенности уровней $J'' = 13$ и 15 , $v'' = 0$ при накачке молекул иода J_2 линией 514,5 нм наблюдалось в /15/ методом внутривибрационной спектроскопии.

Ограничимся в дальнейшем случае (5), считая, что множитель $(1 - \rho_{v', v''})$ включен в α . Выражения для n_M'' при различных состояниях поляризации возбуждающего света и типах переходов приведены в табл. I. Результаты иллюстрируются на рис. I. Видно, что в случае (а) векторы \vec{J} имеют преимущественно направление, перпендикулярное \vec{E} - вектору возбуждающего излучения, вдоль которого при отсутствии внешнего магнитного поля направлена ось квантования момента \vec{J} . В случае (б) преимущественное направление параллельно оси квантования.

Оба этих случая соответствуют оптическому выстраиванию, т.к. $n_M'' = n_{-M}''$. В случае (в) векторы \vec{J} имеют преимущественную ориентацию вдоль положительного направления оси квантования. В данном случае ось квантования является направлением распространения возбуждающего светового луча. Здесь $n_M'' \neq n_{-M}''$, система оптически ориентирована и приобретает отличную от нуля проекцию объемного магнитного момента /16/.

Перейдем к выражениям для степеней поляризации и циркулярности молекулярной флуоресценции с уровня v', J' , возбуждаемой накачивающим переходом. Выражения справедливы для любых линий серии переходов на $v'' = 0, 1, 2, \dots$, при-

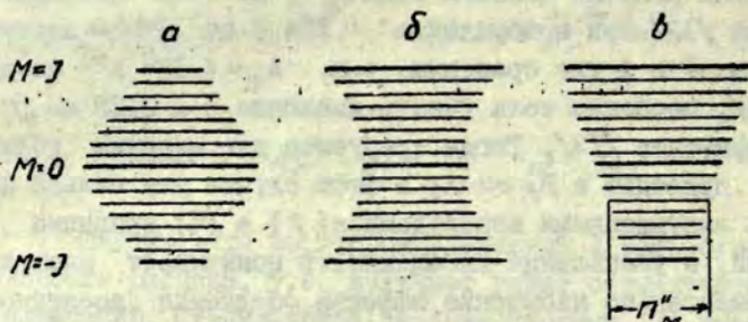


Рис. 1. Распределение заселенностей магнитных подуровней основного состояния n_M'' для $J=10, \gamma^{-2}=2$, рассчитанное по формулам из табл. I; а - линейно поляризованное возбуждение, $Q \uparrow$; б - линейно поляризованное возбуждение, $P \uparrow$; в - циркулярно поляризованное возбуждение, $P \uparrow$. Длина горизонтальных отрезков пропорциональна n_M'' .

чем предполагается, что выбранная линия серии не совпадает с возбуждающей лазерной линией; значит, вынужденные переходы не наблюдаются. Степень линейной поляризации P определяется как $(I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow}) = (I_{\pi} - I_{\sigma}) / (I_{\pi} + I_{\sigma})$, где I_{π}, I_{σ} - интенсивности флуоресценции с $\Delta M=0$ или $\Delta M=\mp 1$. Интенсивность I_{π} , например, для случая (б), $P \uparrow, P \downarrow$ переход, выражается формулой вида /6/:

$$I_{\pi} = \sum_{m=-J}^J C_{m, J-1}^{m, J} \cdot C_{m, J-1}^{m, J} \cdot n_m'' \quad (6)$$

Результаты сведены в табл. I. Так как n_M'' зависит от γ^{-2} по (5), то и степень поляризации также зависит от γ^{-2} . При $\gamma^{-2} = 0$ значения степени совпадают с формулами /6/. Рассчитанные на ЭВМ значения P (γ^{-2}) приведены на рис. 2 для $P \uparrow, P \downarrow$ (переход $J \rightarrow J-1 \rightarrow J$) и $P \uparrow, P \downarrow$ ($J \rightarrow J-1 \rightarrow J-2$) типов перехода. Интересно отметить, что при значениях па-

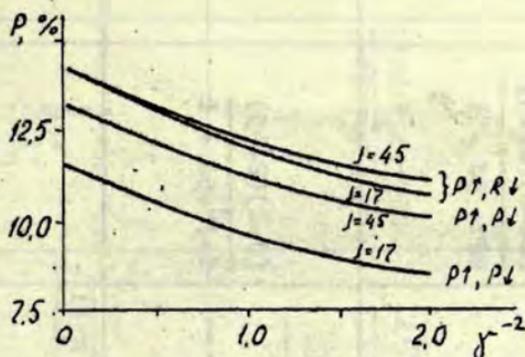


Рис. 2. Зависимость степени линейной поляризации P от параметра γ^{-2} , рассчитанная по формулам табл. I, б.

параметра накачки $\gamma^{-2} = 0$ даже для довольно больших квантовых чисел $J = 17$ степень $P_{P\uparrow P\uparrow} = 0,12$, что заметно меньше "классического" предельного значения $1/7 \approx 0,143$ (крайний правый столбец табл. I) для $J \rightarrow \infty$. Следовательно, для такого типа флуоресценции использование классического выражения $P(\gamma^{-2})/13$ вносит заметную ошибку. Это, на наш взгляд, может объяснить экспериментальное значение степени, меньшее $1/7$, которое получили и не могли объяснить авторы $/13/$ для $J'' = 13$ и 15 молекулы иода J_2 . Для $q\uparrow, q\downarrow$ переходов классические выражения вполне применимы уже для $J > 5/5/$.

Для случая (в), табл. I, при продольном наблюдении (по направлению возбуждающего луча) определяется степень циркулярности $C = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \frac{I_{q\uparrow} - I_{q\downarrow}}{I_{q\uparrow} + I_{q\downarrow}}$. Зависимость

$C_{P\uparrow P\uparrow}$ от γ^{-2} приведена на рис. 3. Пунктирная кривая изображает зависимость степени ориентации V , определяемой по (I), от $\gamma^{-2}/16/$.

Часто экспериментально удобнее поперечное наблюдение,

Таблица I.

Тип возб.	ρ_M''	Степень поляризации P или циркулярности C		
		$\gamma^{-2} \neq 0$	$\gamma^{-2} = 0$	$\gamma^{-2} = 0$
а) QI; линейно поляризовано (π)	$\frac{\rho_0''}{I + \gamma^{-2} \frac{M^2}{J(J+1)}}$	набл. поперечное $P_{QI, QI} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{3M^4 - J(J+1)M^2}{I + \gamma^{-2} \frac{M^2}{J(J+1)}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{M^4 + J(J+1)M^2}{I + \gamma^{-2} \frac{M^2}{J(J+1)}}}$	$\frac{(2J-1)(2J+3)}{8J^2 + 8J - 1}$	$J \rightarrow \infty$ $\frac{I}{K}$
б) PI; линейно поляризованное (π)	$\frac{\rho_0''}{I + \gamma^{-2} \frac{J^2 - M^2}{2J^2 - J}}$	наблюдение поперечное $P_{PI, PI} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-3M^2 + J^2 - J)}{I + \gamma^{-2} \frac{J^2 - M^2}{2J^2 - J}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-M^2 + 3J^2 + J)}{I + \gamma^{-2} \frac{J^2 - M^2}{2J^2 - J}}}$	$\frac{(J-1)(2J-3)}{14J^2 + 5J + 1}$	$\frac{I}{K}$
		$P_{PI, RI} = \frac{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)(-3M^2 + J^2 - J)}{I + \gamma^{-2} \frac{J^2 - M^2}{2J^2 - J}}}{\sum_{M=-J}^J \frac{(J^2 - M^2)[-M^2 + (3J-4)(J-1)]}{I + \gamma^{-2} \frac{J^2 - M^2}{2J^2 - J}}}$	$\frac{I}{7}$	$\frac{I}{7}$

в) P ⁺ ; циркулярно поляризованное (6 ⁺).	n_o''	набл. продольное	$C_{P^+, R^+} = \frac{\sum_{m=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-I)(2J-3)(M+I)}{I + \gamma^{-2} \frac{(J-M)(J-M-I)}{2(2J^2 - J)}}}{\sum_{m=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-I) / ((J-I)(J-2) + (M+I)^2 J)}{I + \gamma^{-2} \frac{(J-M)(J-M-I)}{2(2J^2 - J)}}$	$-\frac{5}{7}$	$-\frac{5}{7}$
	$I + \gamma^{-2} \frac{(J-M)(J-M-I)}{2(2J^2 - J)}$	набл. поперечное	$P_{P^+, R^+} = \frac{\sum_{m=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-I) 3(M+I)^2 - J(J-I)}{I + \gamma^{-2} \frac{(J-M)(J-M-I)}{2(2J^2 - J)}}}{\sum_{m=-J}^J \frac{(J-M)(J-M-I) / (-(M+I)^2 + 3J^2 + JJ)}{I + \gamma^{-2} \frac{(J-M)(J-M-I)}{2(2J^2 - J)}}$	$\frac{4J^3 - 15J^2 + 11J - 3}{52J^3 + 4J^2 - 17J + 1}$	$\frac{1}{13}$

Таблица I. Выражения для степеней поляризации и циркулярности флуоресценции.

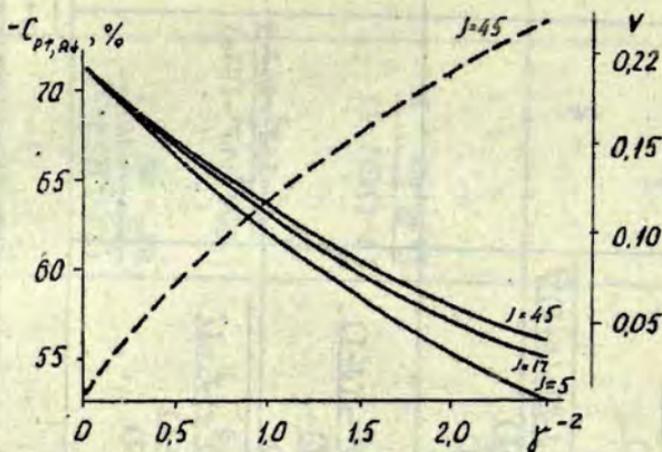


Рис. 3. Зависимость степени циркулярности $C_{P1, R1}$ от γ^{-2} (табл. I, в). Штриховая линия соответствует значениям степени ориентации V по формуле (I).

в котором измеряется степень "линейной" поляризации при циркулярно поляризованном возбуждении

$$P = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} = \frac{I_{\perp} - I_{\pi}}{I_{\perp} + I_{\pi}}, \text{ где } I_{\perp} = I_{\perp} - \text{интенсивность, поляризованная перпендикулярно направлению распространения возбуждающего луча, } I_{\parallel} = I_{\pi} - \text{параллельно.}$$

Зависимость приведена в нижней строке табл. I и позволяет по изменениям в степени "линейной" поляризации судить об оптической ориентации системы. "Классический" предел здесь $P = I/I_3$.

Отметим, что для Q^+ - возбуждения циркулярно поляризованным светом при больших J степень циркулярности стремится к нулю [6], и можно показать, что в этом случае оптическая ориентация не возникает.

Экспериментальные измерения поляризации и интенсивности флуоресценции.

Как уже упоминалось, экспериментально уменьшение степени поляризации с ростом плотности мощности ρ линейно поляризованного лазерного излучения зарегистрировано для Na_2 /5,9-II/, для K_2 /12,17/ и для J_2 /13/.

При циркулярно поляризованном возбуждении уменьшение степени циркулярности, связанное с оптической ориентацией основного состояния, наблюдалось для Na_2 /12,16/ и в настоящей работе для J_2 . Экспериментальные значения $C_{P\uparrow, R\uparrow}$ флуоресценции молекул Na_2 , возбуждаемой переходом $(v''=2, J''=45) X^1\Sigma_g^+ \rightarrow (v'=14, J'=44) A^1\Sigma_u^+$ при облучении G^+ -компонентой λ 632,8 нм He-Ne лазера /16/ приведены на рис.4. Измерения производились на линии R_7 , наблюдение продольное. Сплошная кривая соответствует расчёту по формуле из табл. I. Параметр V/α подбирался методом наименьших квадратов.

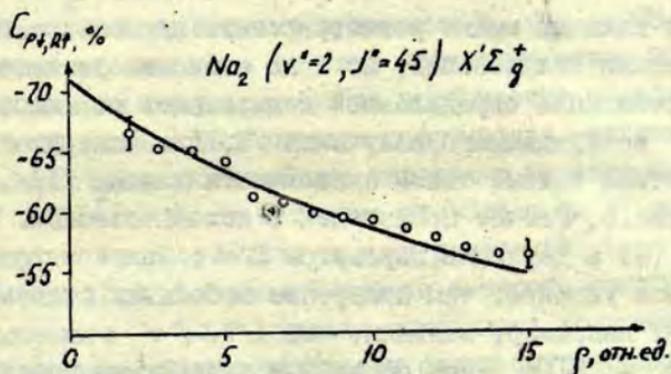


Рис.4. Экспериментальные значения $C_{P\uparrow, R\uparrow}$ для $A \rightarrow X$ флуоресценции Na_2 при различных плотностях мощности ρ лазерного возбуждения линией 632,8 нм; $T = 633$ °К. Сплошная кривая рассчитана согласно табл. I, в.

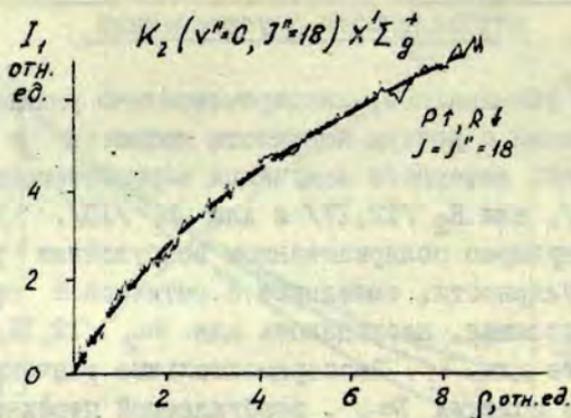


Рис.5. Экспериментальная и расчётная (штриховая линия) кривые зависимости I_1 - компоненты интенсивности В → Х флуоресценции K_2 от ρ лазера. Возбуждение линейно поляризованной линией 632,8 нм, флуоресценция регистрировалась на линии R_7 ; $T=523$ °К.

Эффект накачки можно регистрировать не только по изменению степени поляризации, но и по зависимости интенсивности флуоресценции определённой поляризации от плотности мощности ρ возбуждающего излучения [5, II]. Экспериментальная и расчётная кривые такой зависимости для K_2 [12] приведены на рис.5. Расчёт произведен с использованием выражения типа (6) и вариации параметра V/α . Такой метод может оказаться удобнее, чем измерение небольших степеней поляризации, например, меньших, чем 1/7.

Из рис. 4, 5, а также по данным цитируемых работ следует, что экспериментальные зависимости в принципе соответствуют ходу расчётных кривых. Если допустить, что последние верно описывают процесс, то можно однозначно определить параметр оптической накачки ρ^{-2} по измеренным значениям степени поляризации, используя кривые $P(\rho^{-2})$ или $S(\rho^{-2})$, табл. I. Найти параметр накачки позволяет также экспериментальная зависимость $I(\rho)$, подобная рис.5.

Можно ожидать, что приведённые выражения справедливы (со сделанными ранее оговорками) при ρ^{-2} , которые не намного больше единицы, то есть для не слишком больших плотностей мощности лазерного излучения ρ .

Исследования столкновительной релаксации

Предположим, что все процессы релаксации списываются одной константой α , с^{-1} , не зависящей от M . Тогда можно перейти от параметра накачки ρ^{-2} к скорости релаксации α , если известна величина скорости поглощения $V\rho$ (напомним, что $\rho^2 = \alpha / V\rho$).

Авторы /9/ применяли такой способ измерения $V\rho$: используя модулированное прямоугольными импульсами излучение накачки, $V\rho$ определялось в качестве параметра из анализа формы переднего фронта импульса, следуя выражению, полученному из временного решения уравнения баланса. В результате экспериментов авторы /9/ определили сечения столкновительной релаксации выстраивания уровня ($v''=3, J''=43$) для $X^1\Sigma^+g$ -состояния Na_2 при столкновениях с примесными инертными газами, а также примесями H_2 , D_2 , CH_4 , N_2 .

Заметим, что если глубина модуляции около 90%, то при выключении импульса, когда возбуждение ослаблено примерно в 10 раз, можно ожидать практически экспоненциального возрастания остаточного сигнала с характерным временем $\Gamma = I/\alpha$. Такая методика позволила бы определить величину α в результате прямых измерений.

В /10-12, 17/ и данной работе скорость поглощения с определенного v'', J'' -уровня находилась по измерению суммарной абсолютной интенсивности серии флуоресценции, вызванной переходом с этого уровня. В работах изучалась релаксация оптически накаченных молекул щелочных металлов при столкновениях с собственными атомами, то есть в процессах типа $\text{Na}_2 - \text{Na}$ /10, 11/ и $\text{K}_2 - \text{K}$ /12, 17/. Дело в том, что в щелочных парах доля молекул обычно не превышает 1% от числа атомов, играющих роль теплового резервуара,

поэтому подобные столкновения всегда имеют место. Кроме того, помимо релаксации путем вызванных столкновениями переходов с других вращательных уровней, здесь возможен другой механизм релаксации - при химической реакции обмена атом-димер (сечение такой реакции в парах натрия и калия весьма велико - порядка 10^{-14} см² по данным /18,19/). Естественно, что описанная выше методика позволяет измерять суммарную величину α . Переход к сечениям осуществляется в предположении распределения Максвелла по скоростям. В /11/ оценено сечение $\sigma(\text{Na}_2 - \text{Na}) \sim 0,4 \cdot 10^{-14}$ см² для уровня $v''=3, J''=43$ состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы Na_2 . Сечение $\sigma(\text{K}_2 - \text{K}) = (2 \mp 1) \cdot 10^{-14}$ см² уровня ($v''=1, J''=72$) $X^1\Sigma_g^+$ - состояния K_2 определено в /12/. Выстраивание молекул K_2 осуществлялось линейно поляризованным излучением 632,8 нм He-Ne лазера ($Q \uparrow$ -переход). Большая погрешность в основном связана с определением величины V_f . Гораздо точнее можно определять отношения суммарных сечений релаксации с собственным атомом и примесным инертным газом /12/:

$$\sigma(\text{K}_2 - \text{He}) / \sigma(\text{K}_2 - \text{K}) = 0,16 \mp 0,02,$$

$$\sigma(\text{K}_2 - \text{Xe}) / \sigma(\text{K}_2 - \text{K}) = 0,36 \mp 0,07.$$

В /17/ приведены также теоретические оценки этих отношений, полученные исходя из сечений захвата.

В настоящей работе дополнительно исследовалось выстраивание ряда v'', J'' - уровней основного $X^1\Sigma_g^+$ - состояния Na_2 с другими, чем упомянутые выше, квантовыми числами v'' и J'' . На рис.6 приведены зависимости $\rho^1 = \alpha/V_f$ от концентрации атомов Na для трех колебательно-вращательных состояний. Уровень $v''=14, J''=49$ выстраивался при $Q \uparrow$ -поглощении линии 514,5 нм, а $v''=3, J''=43$ и $v''=2, J''=99$ - при $Q \uparrow$ - поглощении линии 488,0 нм Ar⁺ -лазера (идентификация уровней по /20/). Суммарные сечения релаксации

$\sigma(\text{Na}_2 - \text{Na})$ при столкновениях с атомами Na полученные из наклона прямых, имеют величину около 10^{-14} см². Возможно, что $\sigma(\text{Na}_2 - \text{Na})$ для $v''=14, J''=49$ несколько больше, чем для $v''=3, J''=43$, однако для детального выяснения зависимости сечений релаксации от квантовых чисел v'', J'' требуются дальнейшие эксперименты.

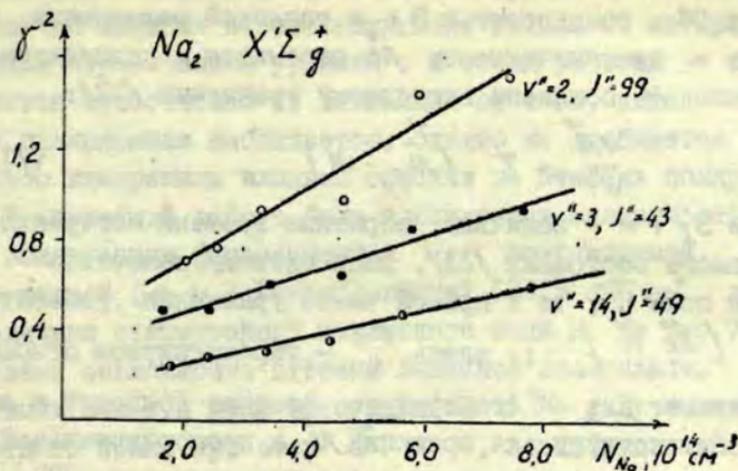


Рис.6. Зависимость параметра γ^2 для молекул Na₂ от концентрации атомов Na. Возбуждение неразделёнными линиями Ar⁺ - лазера; γ^2 определялось из измеренной степени поляризации с использованием зависимости табл. I, а.

Эффект Ханле

Аналогично эффекту Ханле на атомах и молекулах в возбуждённом состоянии, существуют изменения в характере поглощения, а, следовательно, и излучения света также и при пересечении зеемановских подуровней основного состояния в нулевом магнитном поле [21-23]. Эффект Ханле в основном состоянии атомов при оптической накачке уже достаточно хорошо изучен теоретически и экспериментально. Однако, до настоящего времени отсутствуют сообщения об экспериментальном наблюдении эффекта Ханле на основном состоянии молекул.

Весьма наглядно эффект Ханле оптически ориентированного основного состояния можно описать с помощью приближенной (для $J \neq I/2$) полуклассической модели прецессии вектора намагниченности \vec{M} , то есть магнитного момента единицы объёма [22, 23]. При одновременном действии оптической

накачки, в частности, циркулярно поляризованным светом вдоль оси OZ со скоростью V_p и тепловой релаксации со скоростью α намагниченность \vec{M} стремится к стационарному значению \vec{M}_0 согласно векторному уравнению /22/:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \tau^{-1} (\vec{M}_0 - \vec{M}) \quad (7)$$

где $\tau^{-1} = V_p + \alpha$ - величина, обратная времени когерентности основного состояния /21/. Если систему поместить в магнитное поле \vec{H} , то к правой части уравнения добавится член $\frac{\mu g}{\hbar} [\vec{M} \vec{H}]$; здесь $\frac{\mu g}{\hbar}$ - гиромангнитное отношение. В случае $\vec{H} \perp OZ$ стационарное решение приводит к Лоренцовскому контуру для проекции M_x и пропорциональной ей интенсивности поглощенного и излучаемого света /22/.

Данное явление должно проявляться и в рассмотренных выше случаях оптической ориентации, а в другом описании и в случаях оптического выстраивания основного состояния двухатомных молекул, приводя к увеличению интенсивности и степени поляризации флуоресценции, уменьшенной из-за оптической накачки. Ширина сигнала определяется магнитными свойствами Σ - состояния /24,25/, характеризуемыми в основном вращательным фактором g_J , который меньше ядерного магнетона, и ядерным g_I - фактором. Если принять согласно данным предыдущей главы, что $\tau^{-1} \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$, то при таких условиях ширина контура ожидается весьма большой - порядка нескольких килогаусс.

Авторы работ /26,27/ наблюдали рост интенсивности флуоресценции молекул кода J_2 при возбуждении линиями ($\rho \sim 1 - 10 \text{ Вт.см}^{-2}$) Ar^+ и Kr^+ лазеров во внешнем магнитном поле. Эффект исчезал при ослаблении возбуждающего излучения. Ширина сигнала составляла несколько килогаусс, причем увеличение интенсивности флуоресценции имело место при различных ориентациях вектора линейно поляризованного возбуждающего света относительно направления магнитного поля. При обсуждении результатов авторы /26,27/ считают, что данное явление не является эффектом Ханле возбужденного или основного состояния. В /27/, однако, эффект

связывается с основным состоянием и трактуется как предельный случай явления пересечения мод, названный авторами "нелинейным пересечением уровней". В обеих работах эффект считается существенно не зависящим от того, какая компонента поляризации наблюдается, однако не сообщается о каких-либо измерениях влияния эффекта на степень поляризации.

В настоящей работе была исследована зависимость степени поляризации флуоресценции J_2 , возбуждаемой достаточно мощной ($P > 1 \text{ Вт/см}^2$) линией 514,5 нм Ar^+ лазера, от величины статического магнитного поля H . На рис.7, (а) приведена зависимость степени линейной поляризации флуоресценции молекул иода возбуждённой σ^+ -излучением от магнитного поля. При этом $\vec{H} \parallel OX$, а возбуждающий луч направлен вдоль OZ , рис.8. Данная геометрия соответствует случаю поперечного наблюдения, табл. I, в. Изменение степени имеет характер резонанса при $H = 0$. Ширина сигнала

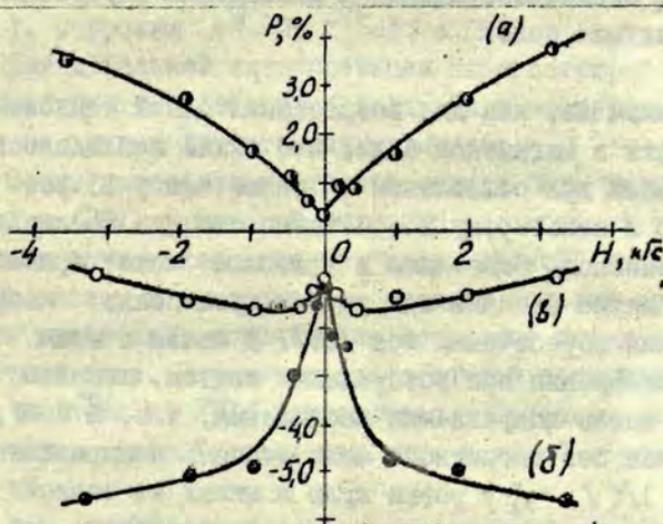


Рис.7. Изменения степени поляризации флуоресценции иода при наложении магнитного поля. Возбуждение линией 514,5 нм Ar^+ - лазера; $T = 263 \text{ }^\circ\text{K}$.

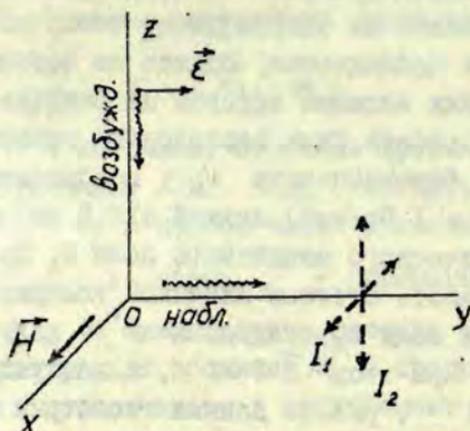


Рис.8. Схема возбуждения и наблюдения флуоресценции в магнитном поле.

примерно такая же, как для возрастания одной компоненты интенсивности в магнитном поле, что также наблюдалось. Эффекты исчезали при ослаблении ρ более чем в 10 раз.

Однако к некоторому возрастанию степени помимо эффекта Ханле основного состояния в принципе может привести и частичное снятие накачки при других процессах, например, из-за явления пересечения мод /28/. В связи с этим были проведены измерения при возбуждении светом, линейно поляризованным вдоль направления наблюдения, т.е. $\vec{E} \parallel OY$, рис.8. В этом случае без магнитного поля степень поляризации $P = (I_1 - I_2) / (I_1 + I_2)$ равна нулю и никак не зависит от ρ , т.е. от того, существует оптическое выстраивание или нет. Небольшое отличие P от нуля в точке $H = 0$, рис.7 (б) и (в), по-видимому, объясняется неточностью компенсации регистрирующей системы. Если плотность мощности возбуждающего света мала, $\rho \lesssim 0,3 \text{ Вт.см}^{-2}$, то при наложении поля $\vec{H} \parallel OY$ появляется отрицательная степень поляризации из-за эффекта Ханле возбуждённого состояния, т.к. $I_2(H) > I_1(H)$, рис. 7, (б). Ширина контура примерно соответствует данным /29/.

Случай (в), (рис.7) соответствует интенсивному возбуждению, $f \sim 5 \text{ Вт.см}^{-2}$, и, на наш взгляд, может быть объяснен конкуренцией двух процессов. Один из них - это эффект Ханле возбуждённого состояния, проявляющийся в тенденции к появлению отрицательной степени при небольших $H < 0,5 \text{ кГс}$. При больших H вступает в силу эффект Ханле основного состояния. Такой эффект, как это качественно следует из классического рассмотрения прецессии вокруг \vec{H} выстроенных вдоль \vec{E} (при Rf либо Rf типе поглощения) осциллирующих диполей, должен вызвать при данной геометрии появление также отличной от нуля, но положительной степени линейной поляризации P . Заметим, что если вычесть из точек рис.7, (в) соответствующие точки рис.7, (б) (хотя это и не вполне корректно), то получится контур, сходный с рис.7, (а). Полученные результаты, по нашему мнению, могут свидетельствовать о проявлении эффекта Ханле в оптически накачанном основном $X^1\Sigma_{og}^+$ состоянии J_2 , уровни $v''=0$, $J''=13$ и 15 .

Для детальной интерпретации зарегистрированных явлений планируется проведение дальнейших экспериментов, в том числе на других двухатомных молекулах.

После написания настоящей статьи была получена работа М.Дюклуа /30/, в которой подробно рассмотрена теоретически лазерная оптическая накачка "квазиширокой" линией молекулярных систем в классическом пределе больших моментов J и решены уравнения, описывающие поведение таких систем в магнитном поле. Выражения для степеней поляризации при наличии накачки из /30/ согласуются с приводимыми в настоящей статье, табл. I, если положить в них $J \rightarrow \infty$.

Л и т е р а т у р а

- I. Kastler A. New Directions in Atomic Physics, Yale University Press, New Haven-London, 1972, vol. 2, p. I.

2. Изюмова Т.Г., Скроцкий Г.В. - Уфн, 1961, т.73, с.423.
3. Harper W. - "Rev. Mod. Phys.", 1972, vol.44, p.169.
4. Померанцев Н.М., Рыжков Н.М., Скроцкий Г.В. Физические основы квантовой магнитометрии, М., "Наука", 1972. 448 с.
5. Drullinger R.E., Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 1969, vol.51, p.5532.
6. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., Физматгиз, 1959. 288 с.
7. Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 1966, vol.45, p.4510.
8. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. - "Z. Physik", 1970, Bd.232, S.462.
9. Drullinger R.E., Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 1973, vol.59, p.4225.
10. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - 7 Всесоюзная конференция по когерентной и нелинейной оптике. Ташкент, 1974.
11. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - "Изв. АН Латв. ССР", сер. физ. и техн. наук, 1975, № 4, с.33.
12. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - Тезисы 6 Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Тбилиси, изд. АН ГССР, 1975, с.202.
13. Wall L.S., Bartlett K.G., Edwards D.F. - "Chem. Phys. Lett.", 1973, vol.19, p.274.
14. Broeyer M., Lemann J.C., Vigue J. - "J. de Phys.", 1975, vol.36, p.235.
15. Белоконов М.В., Рубинов А.Н., Корда И.М. - "Квантовая электроника", 1975, т.2, с.2599.
16. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - "Опт. и спектр.", 1976, т.46, с.925.
17. Ferber R., Janson M., Kraulinya E., Schmit O. - Abstracts V Int. Conf. on Atomic Physics. Berkeley, 1976, p.146.
18. Kompitsas M., Weber H.G. - "Chem. Phys. Lett.", 1976, vol.35, p.277.
19. Kamke W. - "Phys. Lett.", 1975, vol.55A, p.15.
20. Demtröder W., McClintock M., Zare R.N. - "J. Chem. Phys.", 1969, vol.51, p.5495.
21. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л., Ленингр. ГУ, 1975, 191 с.

22. Показаньев В.Г., Скроцкий Г.В. - УФН, 1972, т. 107, с. 623.
23. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В., Соломахо Г.И. - УФН, 1974, т. 113, с. 597.
24. Herzberg G. Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, p. 299.
25. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия, М., ИЛ, 1959. 756 с.
26. Broyer M., Dalby F.W., Vigue J., Lehmann J.C. - "Can. J. Phys.," 1972, vol. 51, p. 226.
27. Solarz R., Levy D.H. - "Chem. Phys. Lett.," 1972, vol. 17, p. 35.
28. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии, М., "Наука", 1975. 279 с.
29. Broyer M., Lehmann J.C., Vigue J. - "J. de Phys.," 1975, vol. 36, p. 235.
30. Ducloy M. - "J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.," 1976, vol. 9, p. 357.

К р у м и н ь ш А.П., Л и е п а С.Я., О р л о в Р.В.
Я н с о н У.В.

УСТАНОВКА АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ КОНТУРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ.

Контуры спектральных линий являются богатым источником информации при исследованиях механизмов передачи энергии в элементарных соударениях атомных частиц, а также при решении разных вопросов оптической диагностики плазмы. В спектроскопии высокой разрешающей силы для сканирования интерференционной картины одним из наиболее удобных способов является изменение давления и, следовательно, изменение показателя преломления газа, заполняющего герметизированную камеру с интерферометром Фабри-Перо /1/. Для калибровки развертки интерференционной картины при небольших расстояниях между зеркалами необходимы измерения давления. Количество точек измерения даже для одного порядка интерференционной картины в зависимости от формы и структуры исследуемой линии может достигнуть нескольких десятков, так что время регистрации достигает нескольких часов и целесообразно процесс измерения автоматизировать. Дискретный способ получения информации о величине сигнала в отдельных точках контура облегчает анализ данных с применением ЭВМ.

Блок-схема автоматической установки регистрации контуров спектральных линий при слабых интенсивностях света представлена на рис.1. Свет от исследуемого источника света ИС фокусируется на интерферометр Фабри-Перо ФП, помещенный в барокамере с внешней юстировкой /2/. Барокамера присоединена к вакуумному насосу. Интерференционная картина сканируется вдоль входной диафрагмы монохроматора М

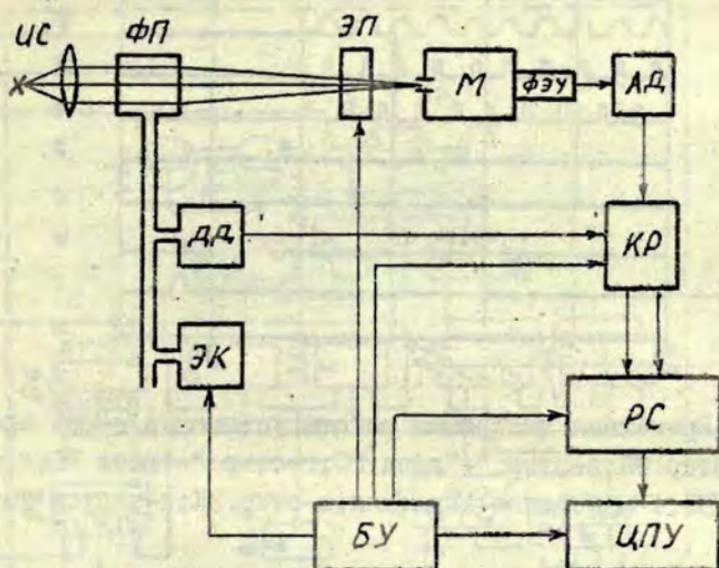


Рис.1. Блок-схема установки.

дискретным изменением давления воздуха в барокамере , при помощи электромагнитного клапана ЭК.

Для регистрации интерференционной картины применяется метод счёта фотонов, обеспечивающий наибольшую чувствительность /3/. Импульсы от анода фотоэлектронного умножителя ФЭУ поступают через амплитудный дискриминатор АД на ключ-распределитель КР, синхронизированный с электромагнитным прерывателем света ЭП.

При открытом ЭП импульсы поступают на суммирующий вход реверсивного счётчика РС. При закрытом ЭП импульсы поступают на вычитающий вход РС.

Последовательность работы отдельных узлов установки можно проследить по временной диаграмме (рис.2). Время измерения в отдельной точке контура 60 с. Из них 40 с измеряется интенсивность света (б, в, г), и результат выводится на цифropечатающее устройство ЦПУ (д). Во втором такте к РС подключается датчик давления ДД (е), измеряется давле-

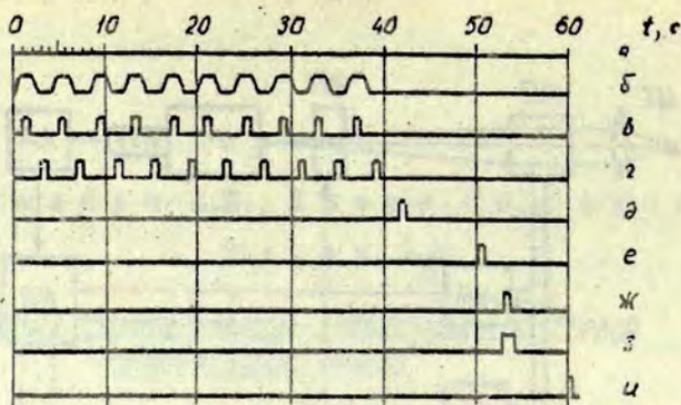


Рис.2. Временная диаграмма работы установки. а-ось времени; б-откр. ЭП; в-откр. "+"вход РС; г-откр. "-"вход РС; д, ж-запуск ЦПУ; е-измерение давления; з-откр. ЭК; и-запуск устан.

ние и также печатается на ЦПУ (ж), Потом на определенное время, соответствующее шагу сканирования, открывается ЭК (з), в ФП запускается новая порция воздуха и установка начинает измерять следующую точку контура (и). Блок управления БУ вырабатывает командные импульсы и синхронизирует работу всех узлов.

В качестве амплитудного дискриминатора использован высокочастотный компаратор 52I CA -2 (рис.3). Инвертирующий вход компаратора подключается непосредственно к аноду ФЭУ. Такой дискриминатор помехоустойчив и нечувствителен к изменениям напряжения питающей сети. Настройка дискриминатора заключается только в подборе резистора R^X для компенсации напряжения смещения нуля. Уровень дискриминации устанавливается изменением напряжения на неинвертирующем входе компаратора. Микросхема Д1 и транзисторы V4, V5 образуют усилитель мощности, согласующий выход дискриминатора с низкоомным кабелем.

Логические элементы Д3.2 и Д3.3 переключают суммирующий и вычитающий каналы РС синхронно с ЭП. На транзисторах V6, ... V9 построены согласующие усилители мощ-

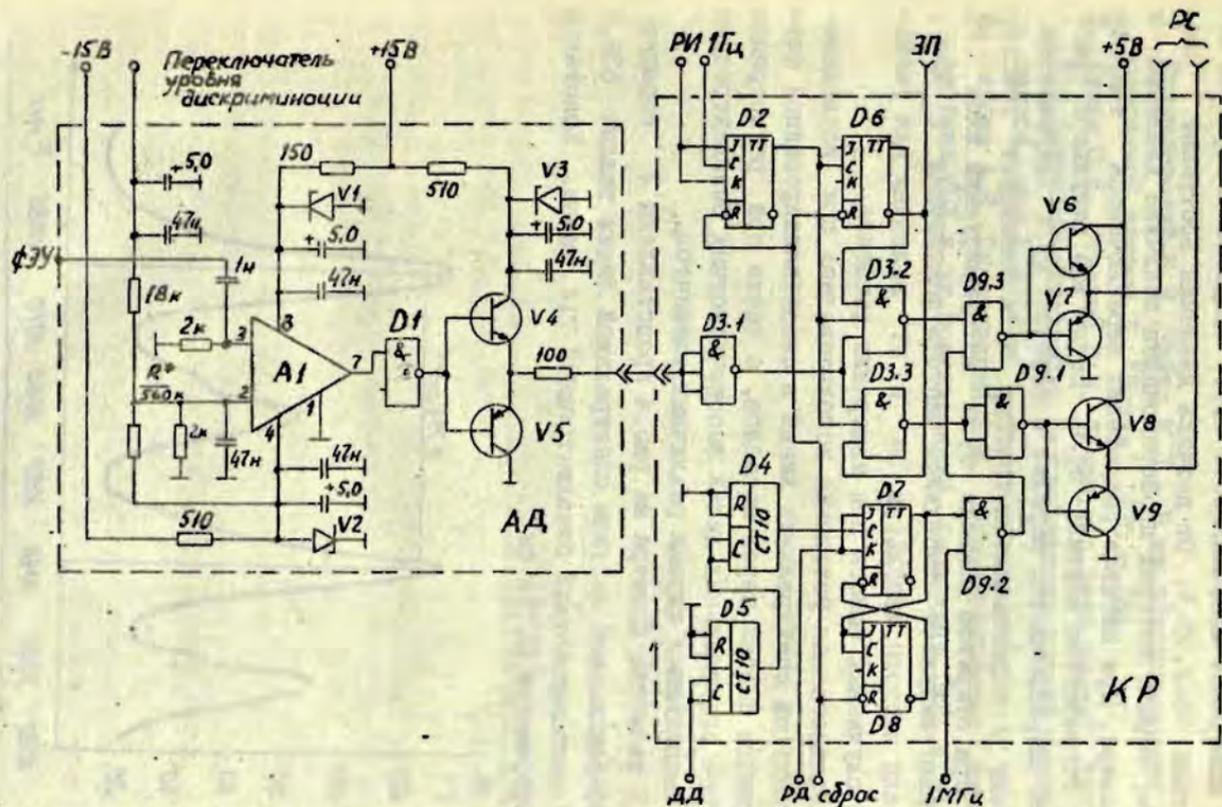


Рис. 3. Схема принципиальная электрическая КР и АД. А1 - 521СА2, V1 - D814В, V2, V3 - КС156А, V4, V6, V8 - ГТЗ11, V5, V7, V9, ГТЗ13, D1, D9 - КЛМБ551И, D2, D6 ... D8 - К1ТК551, D3 - КЛМБ554, D4, D5 - К1МБ551.

ности. Состоянием D3.2 и D3.3 управляют триггеры D2, D6. После измерения интенсивности света закрываются триггер D2 и вентили D3.2, D3.3. От датчика давления поступают импульсы, период которых пропорционален величине давления в барокамере. При сигнале разрешения переключается триггер D7 и открывается вентиль D9.2. После 100 импульсов триггер D7 переключается обратно и вентиль D9.2 закрывается. По входу J переключается триггер D8 и блокирует триггер D7. При открытом вентиле D9.2 на суммирующий вход PC поступают импульсы стабильной частоты повторения 1 МГц. Делители частоты импульсов D4 и D5 включены для уменьшения случайных ошибок при измерении давления.

Предлагаемая установка использовалась при исследовании контуров спектральных линий в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов, а также при регистрации контуров спектральных линий высокочастотных безэлектродных ламп, заполненных парами различных элементов.

В качестве примера на рис. 4 представлены 2 порядка интерференционной картины спектральной линии таллия 535,0 нм от высокочастотной безэлектродной ТЛJ лампы. Константа интерферометра $0,714 \text{ см}^{-1}$.

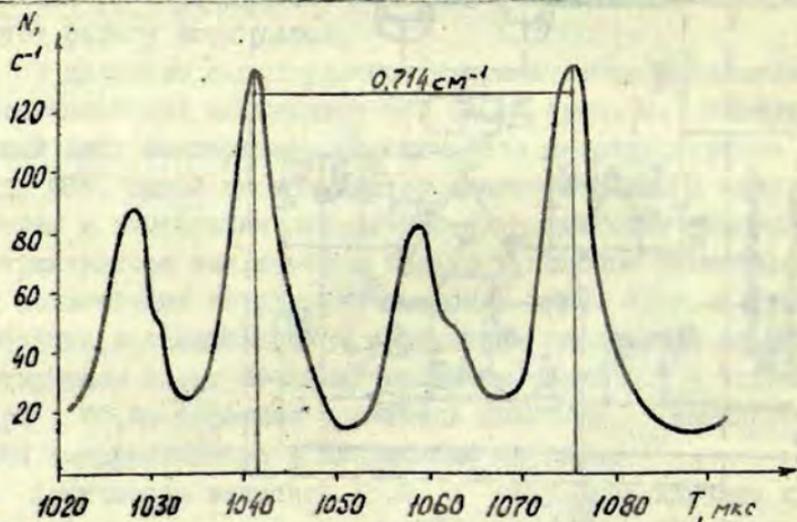


Рис. 4. Запись контура линии Tl 535,0 нм от лампы ТЛJ.

Л и т е р а т у р а

1. Калитеевский Н.И., Чайка М.П. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., "Наука", 1970, с. 160.
2. Лица С.Я., Страуме Ю.М. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 232. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, с. 121.
3. Перцев А.Н., Писаревский А.Н. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение. М., Атомиздат, 1971, с. 76.

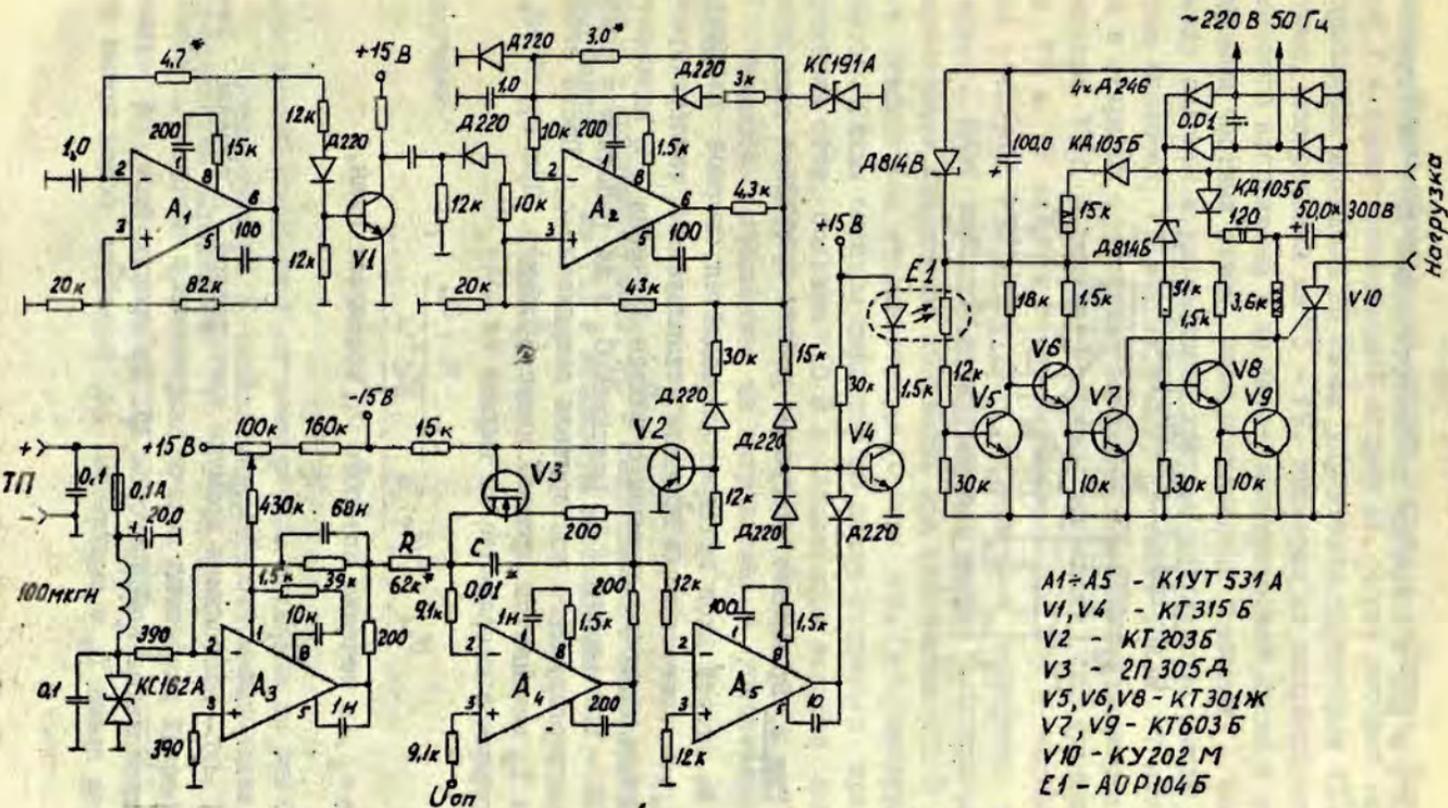
Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э.

ТЕРМОРЕГУЛЯТОР

Методы регулирования, используемые в большинстве регуляторов температуры с тиристорным переключающим элементом, создают большие коммутационные помехи. Наличие таких помех в лаборатории по соседству с чувствительными измерительными системами крайне нежелательно. Достаточно большие тепловые постоянные времени нагревателей и рабочих объемов позволяют использовать метод регулирования, основанный на переключении переменного напряжения сети в момент перехода его через нуль /1/. Напряжение на нагрузке в этом случае представляет собой пакеты полупериодов, причём длина пакетов меняется пропорционально подаваемой мощности в нагрузку - нагреватель. Принципиальная схема терморегулятора, работающего по этому методу, показана на рис. 1.

Мультивибратор на операционном усилителе А1 вырабатывает прямоугольное напряжение с периодом повторения T (рис. 2). Это время является периодом повторения пакетов полупериодов сетевого напряжения и выбирается в зависимости от инерционности нагревателя. Для предохранения маломощных нагревателей от сгорания во время начального ускоренного выхода на режим регулирования в течение части T необходимо запрещать подачу напряжения в нагрузку. Эта функция выполняется другим мультивибратором на А2, вырабатывающим импульс т.н. "мертвого" времени T_M .

Напряжение от термопары U_{Tn} , соответствующее реальной температуре объекта ϑ , усиливается входным усилите-



- A1-A5 - К1УТ 531 А
- V1, V4 - КТ315 Б
- V2 - КТ203Б
- V3 - 2П 305 А
- V5, V6, V8 - КТ301Ж
- V7, V9 - КТ603 Б
- V10 - КУ202 М
- Е1 - АОР104Б

Рис. I. Принципиальная схема терморегулятора.

лем А3 в К раз и подаётся на инвертирующий вход интегратора А4.

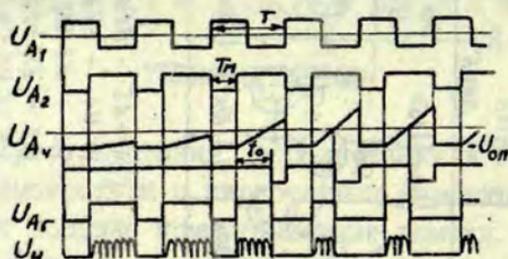


Рис.2. Временные диаграммы работы прибора.

На второй вход интегратора подаётся опорное напряжение U_{on} , соответствующее заранее установленной температуре θ . Импульсом мёртвого времени с выхода А2 через $V2$ включается МОП - транзистор $V3$, разряжая C , и А4 работает в режиме неинвертирующего повторителя напряжения U_{on} . После окончания T_M начинается процесс интегрирования. При $u_{rn} \cdot K > U_{on}$ пилообразное напряжение на выходе А4

$$U_{A4} = -U_{on} + \frac{u_{rn} \cdot K - U_{on}}{RC} \cdot t.$$

Время t_0 , в течение которого U_{A4} достигает нуля,

$$t_0 = \frac{T}{\frac{u_{rn} \cdot K}{U_{on}} - 1}, \quad (I)$$

где $T = RC$ - постоянная времени интегратора. В течение этого времени разрешена подача напряжения в нагрузку. Момент t_0 фиксируется компаратором А5. На транзисторе $V4$ суммируется время T_M с импульсом А4, формируя общее время за-

преда. Таким образом, $V4$ открыт только в течение t_0 . Нагрузкой $V4$ служит резисторный оптрон EI, через который сигнал управления подаётся на схему управления тиристором VI0. Эта схема, построенная на $V5 - V9$, питается от выпрямлённого сетевого напряжения и не имеет электрической связи с заземлёнными частями схемы. Этим устраняются взаимные помехи между силовой и управляющей частями регулятора. Когда оптрон выключен, $V5$ закрыт, в базу $V6$ течёт ток и $V7$ находится в открытом состоянии, блокируя управляющий электрод тиристора VI0. В течение t_0 оптрон открывает $V5$, транзисторы $V6$ и $V7$ закрыты и через резистор $3,6$ кОм и управляющий электрод VI0 течёт ток, приводящий к отпиранию последнего. Если тиристор не открылся в начале полупериода, то нарастающее напряжение полуволны при достижении ≈ 10 В через стабилитрон открывает транзисторы $V8, V9$, блокируя тиристор. Таким образом тиристор не может открыться при напряжении сети, большем ≈ 10 В и исключаются большие коммутационные помехи.

Мощность, подаваемая на нагреватель в установившемся режиме

$$P = \frac{U^2}{R_H} \cdot \frac{t_0}{T},$$

где U - напряжение сети, R_H - сопротивление нагревателя. Подставляя t_0 из (1) и используя соотношение

$$\frac{u_{TH} \cdot K}{U_{оп}} = \frac{\theta}{\theta_0}, \quad (2)$$

получаем

$$P = \frac{U^2 T}{R_H T} \cdot \frac{\theta_0}{\theta - \theta_0}. \quad (3)$$

Зависимость мощности P от температуры показана на рис. 3.

До температуры θ_0 подаваемая мощность максимальна и определяется выражением

$$P = \frac{U^2}{R_H} \cdot \frac{T - T_M}{T} = \frac{U^2}{R_H} \left(1 - \frac{T_M}{T} \right).$$

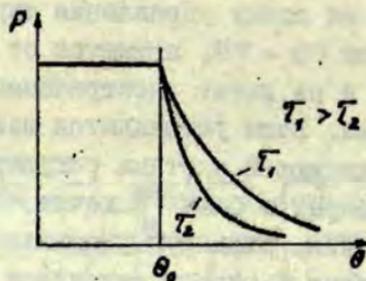


Рис.3. Зависимость подводимой мощности от температуры.

Выше θ_0 мощность определяется выражением (3), т.е. имеется обратная пропорциональность между P и θ . Крутизна кривой определяется параметром τ — постоянной времени интегратора. Из рис.3 видно, что при малых величинах τ достигается большая точность регулирования, но в этом случае из-за инерционности нагревателя система может перейти в режим позиционного регулирования. Таким образом, в зависимости от конструкции нагревателя существует оптимальная величина τ , обеспечивающая максимально достигаемую точность пропорционального регулирования.

Из (1), используя (2), можно найти статическую ошибку регулятора

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{u_{rn} \cdot K}{U_{on}} = 1 + \frac{\tau}{t_0},$$

которая при типичных величинах τ порядка 10^{-2} с и t_0 порядка 1 с даёт $\frac{\theta}{\theta_0} \approx 1,01$.

Регуляторы температуры использовались в экспериментах высокотемпературного газофазного импульсного фотолиза. Мощность нагревателей была 0,4 и 1,3 кВт. Датчиком температуры служила термопара хромель — алмель. Диапазон регулируемых температур от 0°C до 1100°C , что соответствует напряжению термопары $u_{rn} = 0 - 50$ мВ и опорному напряжению $U_{on} = 0 - -5$ В. Температура при 1100°C поддерживалась с точностью $\Delta\theta < \pm 1^\circ\text{C}$. Терморегулятор можно использовать и

с другими датчиками, соответственно меняя коэффициент усиления АЗ.

Л и т е р а т у р а

I. Тиристоры (Технический справочник). М., "Энергия", 1971.
560 с.

В и л е т о О.Е., В и н д ж а н о в А.Н.,
Я н с о н У.В.

СРЕДСТВА ЭЛЕКТРОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕТА.

При изучении процессов, связанных с возбуждением атомов и ионов электрическими разрядами в различных газообразных средах и в ряде других физических исследований в области спектроскопии, лазерной техники, физики плазмы и др., нередко применяются импульсные источники возбуждения света /1,2,3/.

В предлагаемой статье приводится описание электронных устройств, пригодных для схемотехнического решения отдельных функций при управлении и синхронизации в подобных источниках света.

Компаратор нулевых уровней переменного напряжения предназначен для формирования униполярных или разнополярных импульсов управления в моменты перехода входным переменным напряжением нулевого значения. Режимы работы данного компаратора позволяют формировать управляющие импульсы либо в начале только положительных или отрицательных полупериодов входного напряжения, либо в начале полупериодов обеих полярностей.

Компаратор нулевых уровней (рис.1) выполнен по схеме двухтактного формирователя импульсов с положительной трансформаторной обратной связью и построен на биполярных транзисторах $\nu 7$, $\nu 8$ и малогабаритном импульсном трансформаторе Т. Схема питается от накопительных конденсаторов С3 и С4, которые поочередно через цепи из резистора и диода R6, R3 и R 7, R 6 заряжаются входным напряжением. Режимы рабо-

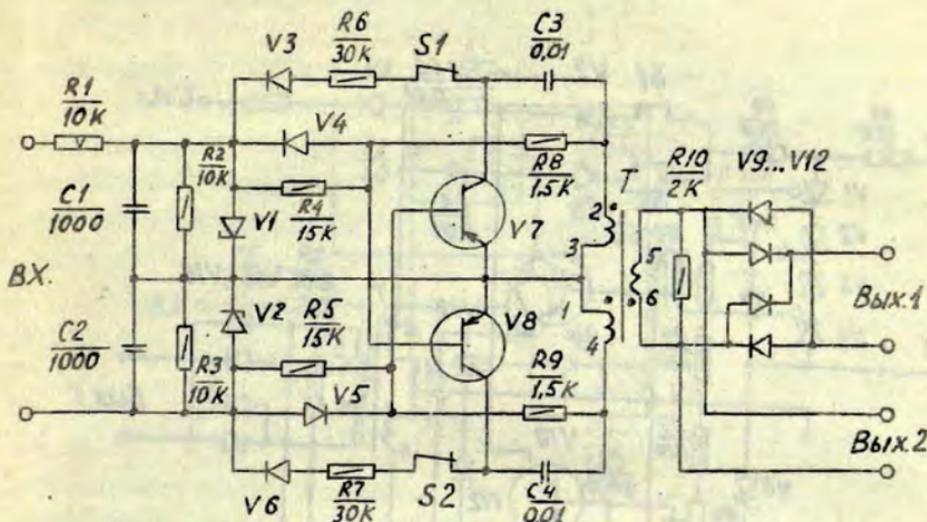


Рис.1. Компаратор нулевого уровня напряжения.

V1, V2 - Д814А, V3 ... V6 - Д9Ж, V7, V8 - МП20А, V9 ... V12 - Д9Ж, Т - МИТ - 4В.

ты компаратора выбираются переключателями S1 и S2. Униполярные выходные импульсы снимаются с выхода 1, разнополярные с выхода 2.

Компаратор уровней переменного напряжения позволяет формировать униполярные или разнополярные импульсы управления в моменты достижения заранее заданных уровней напряжения. При этом режимы работы данного компаратора обеспечивают формирование импульсов управления при компарировании уровней как положительных или отрицательных, так и поочередно обеих полярностей. Компаратор уровней напряжения также выполнен по схеме двухтактного формирователя импульсов с положительной трансформаторной обратной связью и построен на биполярных транзисторах V9, V10 с разной проводимостью и импульсном трансформаторе Т (рис.2).

В качестве опорных напряжений используются напряжения на стабилитронах V11, V12. Требуемый уровень напряжения компарации устанавливается переменными резисторами

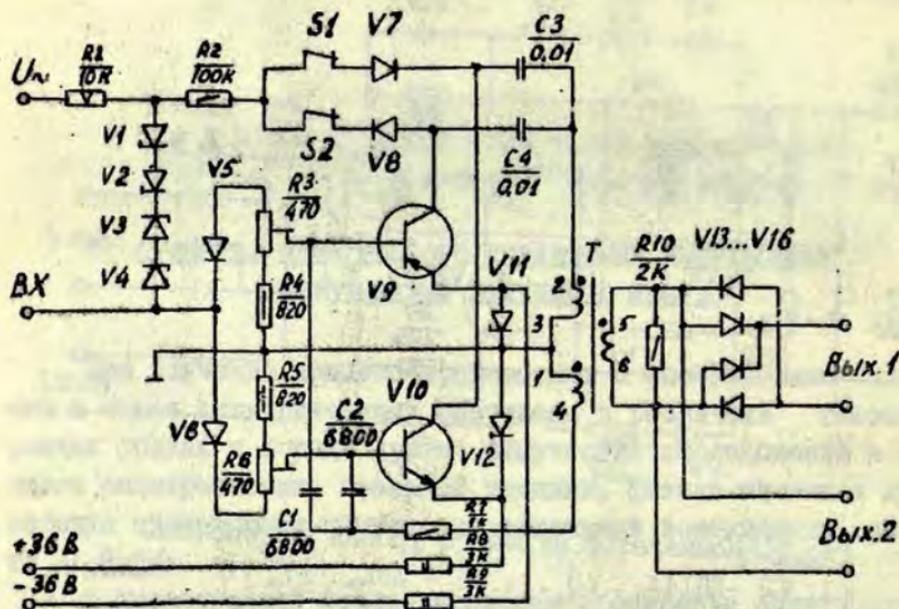


Рис. 2. Компаратор уровней напряжения. $V1 \dots V4$ - Д814А, $V5 \dots V8$ - Д223, $V9$ - МП20А, $V10$ - МП37Б, $V11 \dots V12$ - Д814А, $V13 \dots V16$ - Д9Ж, Т-МИТ-4В.

$R3$ и $R6$. Режимы работы компаратора выбираются переключателями $S1$ и $S2$ путем соответствующего подключения накопительных конденсаторов $C3$, $C4$ к цепям их питания. Выходные импульсы снимаются с выходов 1 и 2 так же, как в компараторе нулевого уровня.

Формирователь импульсов включения обеспечивает помехоустойчивое формирование импульсов необходимой мощности и формы для включения тиристоров. Данный формирователь может быть использован в системах питания и управления источниками света, создающих значительные послекоммутационные помехи. Работа схемы формирователя импульсов включения (рис. 3) основана на использовании разряда формирующего С1С звена через тиристор $V4$. В момент поступления отрицательного импульса управления на вход формирователя открывается транзистор $V2$ и включается тиристор $V4$. Следует разряд кон-

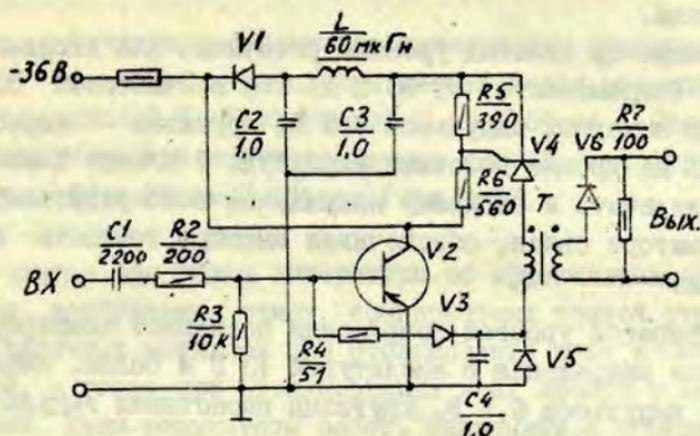


Рис.3. Формирователь импульсов включения. V1 - Д226, V2 - МП26Б, V3 - Д9Ж, V4 - КУ201Д, V5, V6 - Д226.

денсаторов C2 и C3, которые вместе с катушкой индуктивности образуют формирующее СЛС звено, через первичную обмотку импульсного трансформатора Т.

Непосредственно после формирования импульса включения обеспечивается на заданное время нечувствительность формирователя к новому импульсу управления, поступающему на вход. Упомянутое свойство формирователя достигается введением в цепь первичной обмотки трансформатора Т конденсатора C4. В ходе разряда конденсатора C4 через переход эмиттер-база транзистор V2 остается открытым и шунтирует цепь питания формирующего СЛС звена. Ток базы транзистора V2 ограничивается подключением параллельно конденсатору C4 диода V5, определяющего уровень напряжения заряда данного конденсатора. Таким образом на время разряда конденсатора C4 предотвращается опасность длительного пребывания тиристора V4 в открытом состоянии при питании формирователя от источника постоянного тока в условиях возможных сильных импульсных помех.

В заключение приводим основные технические характерис-

тики выперасмотренных устройств с приведёнными номиналами компонентов.

Компаратор нулевых уровней рассчитан для входного напряжения (переменного) от 90 В до 250 В, частотой 50 Гц. Амплитуда выходных импульсов 6,5 В, крутизна нарастания импульсов на уровне половины амплитуды 5 В/мкс. Компаратор можно подключать к входному напряжению непосредственно без трансформатора связи, обеспечивая высокую точность компарирования.

Компаратор уровней напряжения позволяет компарировать переменные напряжения с амплитудой 10 В и более. Амплитуда выходных импульсов 6,5 В, крутизна нарастания импульсов 5 В/мкс.

Формирователь импульсов включения пригоден для включения импульсных тиристоров средней и большой мощности. Управляется маломощными импульсами запуска напряжением 5 В. Длительность выходных импульсов 30 мкс. Время задержки чувствительности к следующему запуску 0,5 мс.

Л и т е р а т у р а

1. Янсон У.В., Вилитис О.Е., Гайлис А.К., Эрглис А.Э. - В кн.: Сенсублизованная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 4, Рига, Латв. ун-т., 1973, с. 127.
2. Вилитис О.Е., Гайлис А.К., Янсон У.В. Формирователь высоковольтных импульсов. Заявка на изобретение №2047593/21, положительное решение от 29.10.76.
3. Früngel F. Impulstechnik, Erzeugung und Anwendung von Kondensatorentladungen. Leipzig, 1960. 363 p.

УДК 539.186.1

Сечения передачи возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов, Краулина Э.К., Круглевский В.А., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

В статье дан обзор литературы об эффективных сечениях передачи возбуждения между компонентами тонкой структуры атомов щелочных металлов при столкновении этих атомов между собой, а также при столкновениях этих атомов с инертными газами. Даны результаты работ, связанных с определением эффективных сечений передачи энергии при атомных столкновениях с участием атомов II и III группы. Обзор касается работ 1973 - 1976 г.г.

Табл.- 9, иллюстр.- 3, библиогр.- 44 назв.

УДК 539.186.1

Импульсное исследование сенсibilизированной флуоресценции смесей Cd-Cs и Cd-Cs-N₂, Спигулис Я. А., Карташева Л.И., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им. П.Стучки, Рига, 1977.

При импульсном оптическом возбуждении состояния $sa5^3P_1$ измерены формы и относительные интенсивности импульсов линий флуоресценции с уровней Cs $n^2D_{5/2}$ ($n=7, II-15$), Cs $6^2P_{3/2}$ и Cd 5^3P_1 в смесях Cd-Cs и Cd-Cs-N₂. Обсуждаются механизмы заселения и дезактивации уровней цезия и кадмия в этих смесях.

Иллюстр.- 4, библиогр.- 17 назв.

УДК 539.186.1

Роль метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 в возбуждении атомов цезия при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров кадмия и цезия, Загребин С. Б., Карташева Л.И., 6 сборн., Сенсibilизированная

флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им. П.Стучки, Рига, 1977.

Методом ступенчатого возбуждения измерена концентрация атомов кадмия на уровнях 5^3P_0 и 5^3P_1 при оптическом возбуждении смеси кадмия и цезия. Определены эффективные сечения передачи энергии от атомов кадмия в состояниях 5^3P_0 и 5^3P_1 атомам цезия в состояниях $n^2D_{5/2,3/2}$ и $n^2F_{7/2,5/2}$.

Табл.- 1, иллюстр.- 6, библиогр.- 8 назв.

УДК 539.186.1

Расчёт контуров спектральных линий таллия в сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия, Лица С.Я., Лукс И.Ю., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Расчитаны контуры спектральных линий таллия при возбуждении в соударениях с оптически возбуждёнными атомами ртути. Получена зависимость отношений ширин линий при возбуждении уровней таллия в чистых ударах второго рода к термической энергии при температуре ячейки флуоресценции в зависимости от знака и величины дефекта энергии. Результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Табл.- 1, иллюстр.- 1, библиогр.- 9 назв.

УДК 535.33

Пленение резонансного излучения ртути при импульсном возбуждении флуоресценции, Спигулис Л.А., Озолиньш Д.А., Корн Д.Э., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

При импульсном оптическом возбуждении состояния $ng\ 6^3P_1$ исследована зависимость его эффективного времени жизни от концентрации атомов ртути в ячейке флуоресценции. Предложе-

но использовать такую зависимость для определения концентрации ртути в смесях паров Hg-X (X = Cd, Zn, Na и др.).

Иллюстр.- 3, библиогр.- 13 назв.

УДК 539.9

Задача Бибермана-Холстейна с обращением во времени, Будышев А.Е., Преображенский Н.Г., Суворов А.Е., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

В статье показана возможность решения уравнения Холстейна с обращением во времени. Приведены решения в случае цилиндрической геометрии для двух времен $t = 1,5 \tau$ и $t = \tau$, где τ - "эффективное" время высвечивания объема.

Иллюстр.- 2, библиогр.- 6.

УДК 539.186

Определение эффективного сечения столкновений, уширяющих спектральные линии натрия, Армане М.С. Лиспкаула М.А., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им. П. Стучки, Рига, 1977.

Определены сечения столкновений, уширяющих резонансные линии натрия в парах натрия, принимая, что контур линии поглощения фойгтовский.

Иллюстр.- 4, библиогр.- 16 назв.

УДК 539.184.01

Диаграммная техника в расчётах штарковских констант сложных атомов, Горчаков Л.В., Преображенский Н.Г., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Продемонстрирована эффективность применения диаграммной техники Эль-База-Кастеля в расчётах матричных элемен-

тов, определяющих константы Штарка для сложных атомов. Рассмотрены два характерных типа квантовых переходов.

Библиогр. - 15 назв.

УДК 539.186

Взаимодействие атомов лития и натрия в основном состоянии при средних межъядерных расстояниях, Круглевский В. А., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П. Стучки, Рига, 1977.

Метод, ранее предложенный Уманским и Никитиным для асимптотического расчёта электронных термов двухатомных молекул, модифицирован для выяснения относительного расположения потенциальных кривых при средних межъядерных расстояниях. В качестве примера приводится расчёт взаимодействия атомов лития и натрия в основном состоянии. Результаты сравниваются с неэмпирическим расчётом.

Иллюстр. - 1, библиогр. - 6 назв.

УДК 539.186.1

Неадиабатическая связь между тремя состояниями - приложение к системе двух атомов щелочных металлов, Гордеев Е. А., Грушевский В. Б., Никитин Е. Е., Щущин А. И., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв. ГУ им. П. Стучки, Рига, 1977.

Для систем двух атомов щелочных металлов M_2 рассчитаны вероятности неадиабатических переходов между тремя молекулярными термами симметрии I_u и I_g , коррелирующими с состояниями $M(^2S)$ и $M(^2P_j)$ свободных атомов. Показано, что приближение почти адиабатических возмущений справедливо при величинах соответствующего параметра Мессии ξ больших единицы. При $\xi < 1$ решение можно получить в приближении внезапных возмущений. Результат применён для оценки вероятностей неадиабатических эффектов при фотодиссоциации состо-

яния ν_{μ} и при возбуждении $M(^2P)$ в столкновении $M(^2S)+M(^2S)$,
Табл.- I, иллюстр.- 4, библиогр.- 9.

УДК 539.196.6

Заселение резонансных состояний $Cs\ 6^2P_j$ при лазерном возбуждении паров цезия, Папернов С.М., Хоффманн К., Янсон М.Л., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Исследовано заселение резонансных уровней $Cs\ 5^2P_j$ в результате распада молекулы Cs_2 при лазерном возбуждении паров цезия. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчётов.

Иллюстр.- 2, библиогр.- 3 назв.

УДК 535.338.43

Фотодиссоциация колебательно возбуждённых молекул, Папернов С.М., Шляпников Г.В., Янсон М.Л., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Исследование фотодиссоциации двухатомной молекулы из высоковозбуждённых колебательных состояний. Теория построена в рамках как классической, так и квантомеханической модели. Найдена теоретическая зависимость эффективного сечения фотодиссоциации от частоты возбуждающего излучения и температуры газа. Для молекулы Na_2 проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных.

Иллюстр.- 2, библиогр.- 13.

УДК 539.196

Изучение оптической накачки основного состояния двухатомных молекул по поляризации лазерно-возбужденной флуоресценции, Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Даны зависящие от J выражения для степени поляризации и циркулярности флуоресценции двухатомных молекул при эффекте оптической накачки. Экспериментальные измерения проведены для молекул натрия, калия, йода с использованием лазерного возбуждения. Исследовалась релаксация накачки трёх колебательно-вращательных подуровней Na_2 при столкновениях с атомами Na . Обнаружена зависимость изменения степени поляризации флуоресценции J_2 , связанного с оптической накачкой, от величины статического магнитного поля.

Табл.- 1, иллюстр.- 8, библиогр.- 30 назв.

УДК 535.853

Установка автоматической регистрации контуров спектральных линий при слабых интенсивностях света, Круминьш А.П., Лиєпа С.Я., Орлов Р.В., Янсон У.В., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Описана установка автоматической регистрации контуров спектральных линий при слабых интенсивностях света. В ней дискретно сканируемая интерференционная картина регистрируется фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счёта фотонов. Изменение давления в барокамере с интерферометром Фабри-Перо управляется автоматически. Данные о величине интенсивности и изменении давления в отдельной точке интерференционной картины регистрируется на цифровом устройстве.

Иллюстр.- 4, библиогр.- 3 назв.

УДК 536.581.3

Терморегулятор, Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э., 6 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Описан терморегулятор, не создающий коммутационных помех, для регуляции температуры кювет и резервуаров со сме-

сями паров металлов. Диапазон регулирования 0 - 1100 °С, погрешность при 1100 °С не превышает 1 °С.

Иллюстр.- 3, библиогр.- 1 назв.

УДК 621.375

Средства электронного управления импульсными источниками излучения света, Видитис О.Е., Винджанов А.Н., Янсон У.В., 6 сборн., Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов, Латв.ГУ им.П.Стучки, Рига, 1977.

Рассмотрены электронные схемы для управления и синхронизации импульсных источников возбуждения света. Компаратор нулевых уровней переменного напряжения от 90 В до 250 В частотой 50 Гц. Компаратор уровней переменного напряжения 10 В и выше. Формирователь импульсов включения импульсных тиристоров средней и большой мощности.

Иллюстр.- 3, библиогр.- 4 назв.

С о д е р ж а н и е

1. Краулия Э.К., Круглевский В.А., Сечения передачи возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов (из литературы 1973 - 1976 гг.)	3
2. Спигулис Я.А., Карташева Л.И., Импульсное исследование сенсibilизированной флуоресценции смесей Cd-Cs и Cd-Cs-N ₂	24
3. Загребин С.Б., Карташева Л.И., Роль метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 в возбуждении атомов цезия при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров кадмия и цезия	33
4. Лиепа С.Я., Лукс И.Ю., Расчет контуров спектральных линий таллия в сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия	44
5. Спигулис Я.А., Узолинъш Д.А., Корн Д.Э., Пленение резонансного излучения ртути при импульсном возбуждении флуоресценции	51
6. Булышев А.Е., Преображенский Н.Г., Суворов А.Е., Задача Бибермана-Холстейна с обращением во времени	56
7. Армане М.С., Лиепкаула М.А., Определение эффективного сечения столкновений, уширяющих спектральные линии натрия	61
8. Горчаков Л.В., Преображенский Н.Г., Диаграммная техника в расчётах штарковских констант сложных атомов	70
9. Круглевский В.А., Взаимодействие атомов лития и натрия в основном состоянии при средних межъядерных расстояниях	82
10. Гордеев Е.А., Грушевский В.Б., Никитин Е.Е., Шушин А.И., Неадиабатическая связь между тремя состояниями - приложение к	

	системе двух атомов щелочных металлов	87
II.	Папернов С.М., Хоффманн К., Янсон М.Л., Заселение состояний $5s6^2P_1$ при лазерном возбуждении паров цезия	98
12.	Папернов С.М., Шляпников Г.В., Янсон М.Л., Фотодиссоциация колебательно-возбужденных молекул	102
13.	Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Изучение оптической накачки основного состояния двухатомных молекул по поляризации лазерно возбужденной флуоресценции	116
14.	Круминьш А.П., Диепа С.Я., Орлов Р.В., Янсон У.В., Установка автоматической регистрации контуров спектральных линий	138
15.	Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э., Терморегулятор	144
16.	Вилитис О.Б., Винджанов А.Н., Янсон У.В., Средства электронного управления импульсными источниками излучения света	150

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СМЕСЕЙ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

Выпуск 6

Межвузовский сборник научных трудов

Редакторы: Э.Краулина, Р.Довгополова
Технический редактор М.Лиешкаула
Корректор М.Лиешкаула

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

Подписано к печати 22.04.1977. ЯТ I2II0 Зак. № 627.
Бумага М1.Ф/б 60x84/16. 10,5 физ.печ.л. 8,0 уч.-изд.л.
Тираж 600 экз. Цена 80 к.

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