



**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



Межведомственный сборник научных трудов



Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1979

Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, сборн.7, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1979.

В сборнике помещены статьи, в которых дано обобщение работ, проделанных в Латвийском ун-те по атомно-атомным и молекулярно-атомным столкновениям, и обобщение работ, выполненных в Ленинградском ун-те по фотосенсибилизированной ионизации. Дан обзор литературы по диссоциативному возбуждению при столкновении молекул с возбуждёнными атомами. Описано экспериментальное исследование и приведены различные теоретические расчёты по смесям паров $Hg^{*}-Tl$, $Hg^{*}-Na$, $Cd^{*}-Cs$, $Ca^{*}-K$ и щелочных металлов, а также по изучению паров Te и Pb в импульсном фотоллизе. Публикуются статьи о генераторе с термостатом для возбуждения в/ч ламп, термостабилизации монохроматора SPМ-2 и др. Работы выполнены в Латвийском и Ленинградском ун-тах, ИЗМИРАН, НИИАЭ им. И.В.Курчатова, ИТПМ СО АН СССР.

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. - 20, иллюстр. - 54, библиограф. - 170 назв.

Статьи сборника закончены и поданы в научную часть ЛГУ им.П.Стучки в октябре 1978 года.

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 25 мая 1979 года

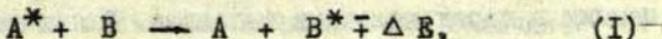
С 20402-072у рез.-79
М 812(II)-79

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, ©1979

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПАРАХ
 МЕТАЛЛОВ

(Обзорный доклад на заседании, посвященном памяти проф. С.Э. Фриша, на 6 Международной конференции по атомной физике в г. Риге, 1978 г.)

Одним из вопросов, которым интересовался проф. С.Э. Фриш, был вопрос о так называемых ударах второго рода, т.е. процессом, который схематически можно написать в следующем виде:



где возбуждённые атомы А при столкновении с невозбуждёнными атомами В передают последним свою энергию. В результате этого высвечиваются атомы В, а атомы А переходят в основное состояние. ΔE выражает разность энергии возбуждённых состояний атомов А и В. В зависимости от взаимного расположения уровней обозначим дефект энергии ΔE знаком "-", когда возбуждённый уровень атома В лежит выше уровня A^* , а знаком "+", когда возбуждённый уровень В лежит ниже уровня A^* (рис.1). Процесс (I) еще называют сенсibilизированной флуоресценцией.

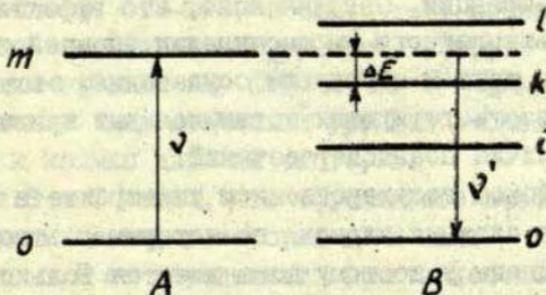


Рис.1. Схематическое расположение энергетических уровней атомов А и В

Первые эксперименты по сенсibilизированной флуоресценции были проведены в 20-е годы. Эти эксперименты подтвердили, что такое явление наблюдается. Однако количественные исследования долгие годы отсутствовали. С. Э. Фриш был первым, кто ещё в конце сороковых годов предлагал более подробно изучить сенсibilизированную флуоресценцию в парах металлов. Первые новые исследования появились в 50-х годах, а систематические работы развернулись только в 60-х годах, когда стала актуальна проблема получения инверсной заселённости в атомных системах. В эти годы широко распространились исследования по низкотемпературной плазме и астрофизике, для понимания которых были также необходимы знания о взаимодействии атомных частиц.

Сейчас имеется много работ по экспериментальному и теоретическому исследованию сенсibilизированной флуоресценции в парах щелочных металлов. В них даны сечения передачи энергии возбуждения между компонентами тонкой структуры $P_{1/2}$ и $P_{3/2}$ при столкновении атомов щелочных металлов между собой или при столкновении их с атомами инертных газов. Больше всего экспериментов по этому вопросу проведено в Канаде под руководством Л.Краузе /1,2 и др./, а теоретические работы сделаны в Москве Е.Никитиным с сотрудниками /3-6 и др./. Интересные работы по изучению внутримультиплетного перемешивания в высоких возбуждённых уровнях цезия при столкновении атомов цезия с атомами инертных газов /7 - 9 и др./ были выполнены в 70-е годы И.Берланде с сотрудниками во Франции. Сегодня ясно, что эффективные сечения внутримультиплетного перемешивания уровней в щелочных атомах подобно другим неупругим соударениям атомов, зависят от структуры соответствующих потенциальных кривых, в частности - от наличия псевдопересечений.

В Латвийском государственном университете исследованы смеси более сложных атомов, по которым теоретические расчёты затруднены и поэтому пока имеются только экспериментальные результаты по смесям паров ртуть-натрий /10/, ртуть-кадмий /11,12/, ртуть-цинк /11/, ртуть-индий /13,14/

ртуть-таллий /I5, I6/ и кадмий-цезий /I7-I9/. Во всех этих смесях атомы ртути оптически возбуждались до резонансного уровня 6^3P_1 , а атомы кадмия - до резонансного уровня 5^3P_1 . В сенсibilизированном излучении наблюдались спектральные линии натрия, кадмия, цинка, индия, таллия и цезия. Все эксперименты проводились в условиях, когда отсутствуют вторичные процессы при концентрациях атомов $10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ с кинетической энергией атомов 0,01 - 0,13 эВ.

Результаты наших экспериментов показали, что, несмотря на разнообразие поведения смесей атомов при передаче энергии возбуждения можно сделать ряд выводов.

Перед тем как перейти к основным выводам наших экспериментов, хочу сделать одну оговорку. В дальнейшем я буду довольно часто ссылаться на дефект энергии ΔE для характеристики наблюдаемых эффектов. Однако, сегодня мы знаем, что ΔE ни в коем случае не является той величиной, от которой зависит эффективность передачи энергии возбуждения. Эффективность передачи энергии зависит от поведения потенциальных кривых квазимолекулы, возникающей при сближении сталкивающихся атомов, но так как для сложных атомов неизвестны потенциальные кривые, то для описания наших результатов используем исторически первую характеристику ΔE .

Основные выводы следующие.

I) При передаче энергии возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов наблюдается эффект резонанса. Это лучше всего показывает исследование смесей $Hg^{*}-Na$ и $Cd^{*}-Cs$, потому что у натрия и цезия имеется много энергетических уровней, которые лежат близко к возбуждающим уровням $Hg 6^3P_1$ и $Cd 5^3P_1, Cd 5^3P_0$ (рис. 2, 3). Расположение энергетических уровней атомов ртути и таллия и ртути и кадмия даны на рис. 4, 5.

Из рис. 6 и 7 видно, что эффективнее возбуждаются те уровни натрия и цезия, у которых ΔE мал.

То, что ΔE не определяет эффективность передачи энергии, показывает, например, уровень $Na 8D$. У него ΔE больше, а он возбуждается лучше, чем уровень $Na 7D$ с мень-

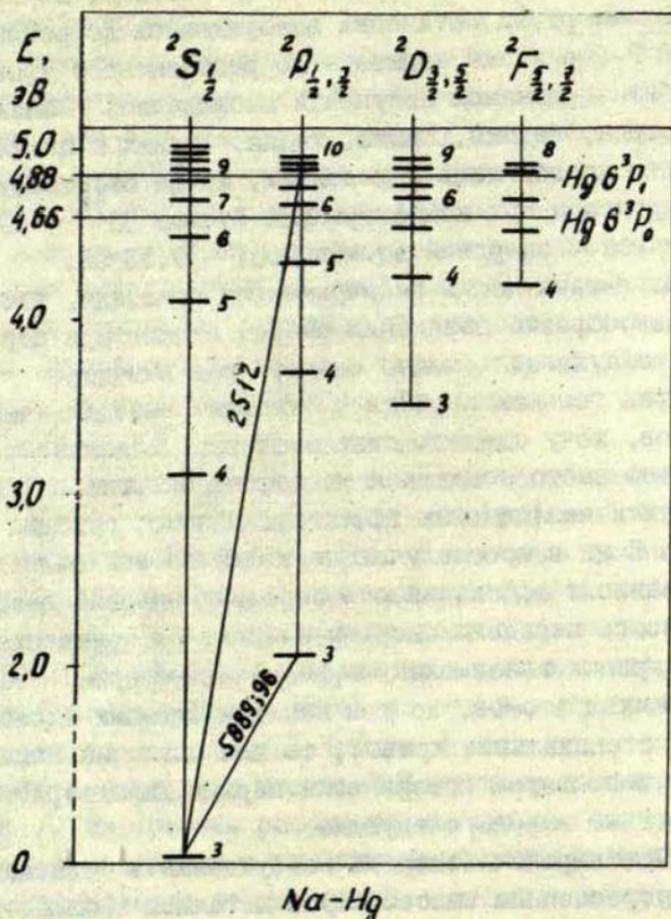


Рис.2. Схема энергетических уровней атомов ртути и натрия

шим ΔE . В смеси $\text{Hg}^{\text{III}}-\text{In}$ уровень $4P_{5/2}$ находится очень близко к уровню $\text{Hg } 5^3P_0$, но он не возбуждается от него [13].

2) Интересен тот факт, что при переносе энергии наблюдается асимметрия, т.е. сильнее возбуждаются те уровни, которые расположены выше. Например, при смеси $\text{Hg}^{\text{III}}-\text{Na}$ лучше возбуждается уровень натрия $8D$, который лежит выше, чем возбуждающий уровень $\text{Hg } 6^3P_I$ (рис.6). При смеси $\text{Cd}^{\text{III}}-\text{Ca}$

ни, которые отстоят от возбуждающих уровней на 1,08 эВ или 0,85 эВ и их эффективные сечения порядка 10^{-17} - 10^{-18} см². В смеси Hg^m-Tl наблюдались спектральные линии от уровней $8^2P_{1/2,3/2}$, у которых ΔE составлял 0,29 эВ и эффективное сечение достигало значения $6 \cdot 10^{-16}$ см². Как объяснить возбуждение столь далеко отстоящих уровней, — пока не ясно. Делается попытка объяснить это, используя ионный комплекс Hg⁻-Ca⁺ или Hg⁻-Zn⁺ /20/, но для полной уверенности необходима ещё дальнейшая работа.

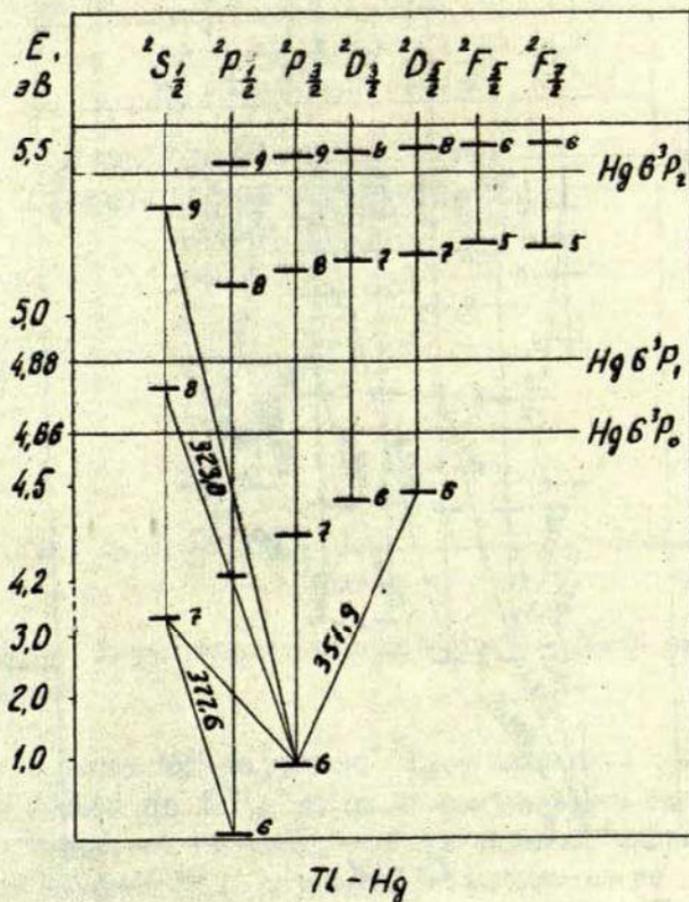


Рис. 4. Схема энергетических уровней атомов ртути и таллия.

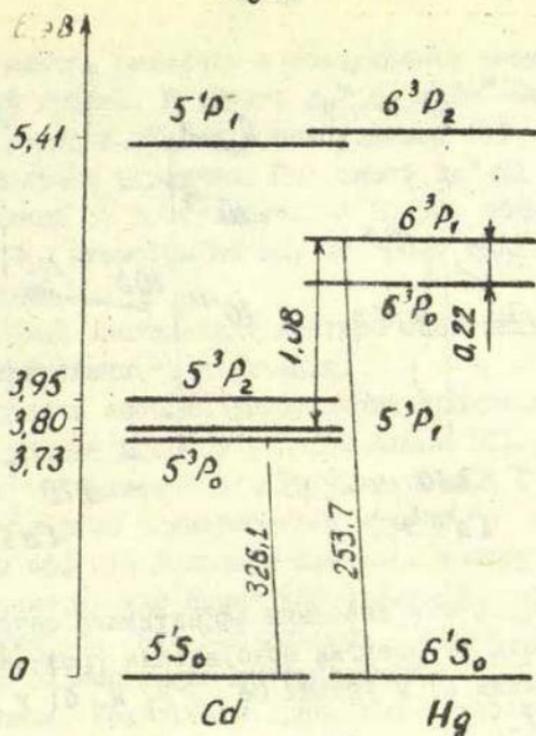


Рис. 5. Схема энергетических уровней атомов ртути и кадмия.

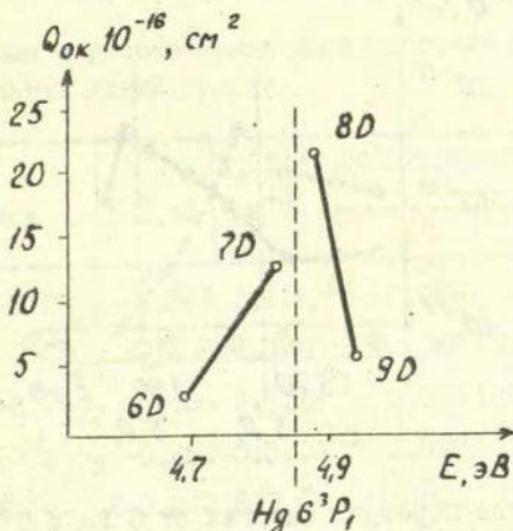


Рис. 6. Абсолютные значения эффективных сечений $Q_{ок}$ в зависимости от энергии возбуждения уровней для диффузной серии натрия /10/.

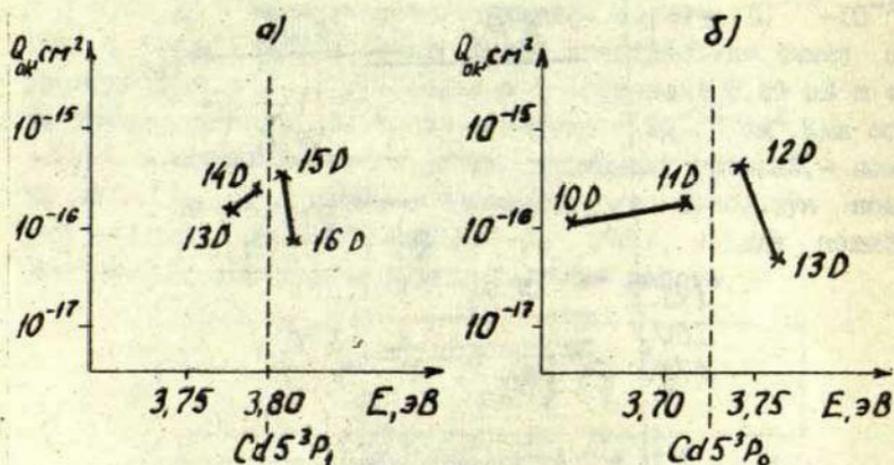


Рис.7. Абсолютные значения эффективных сечений $Q_{ок}$ в зависимости от энергии возбуждения уровней для диффузной серии а) у уровня 5^3P_1 и б) у уровня 5^3P_0 /19/.

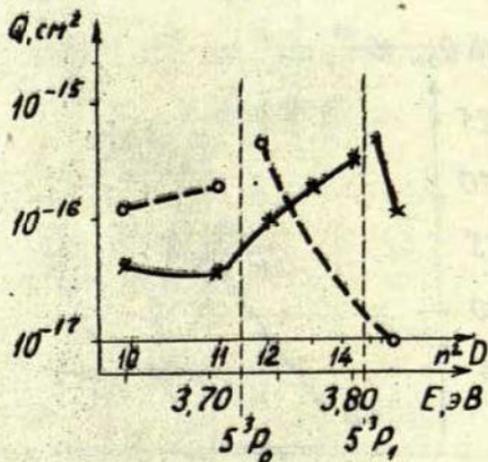


Рис.8. Сечение передачи энергии от 5^3P_0 и 5^3P_1 атомов кадмия атомам цезия в зависимости от энергии возбуждения. o---o - $Q(5^3P_0)$, x---x - $Q(5^3P_1)$

4) Наблюдается различие в возбуждении разных спектральных серий атомов. В случае $Hg^{II}-Na$ и $Cd^{II}-Ca$ слабо возбуждаются Р-серии. Также в возбуждении S, D и F серии имеются большие различия. При смеси $Hg^{II}-Tl$ наоборот, например, уровень 8P возбуждается в 10 раз эффективнее, чем уровень 7D, несмотря на то, что энергия этих уровней очень близка.

5) Нами были исследованы контуры спектральных линий сенсibilизированного излучения.

Если передача энергии возбуждения происходит благодаря атомным ударам второго рода по схеме (I), то положительный или отрицательный дефект энергии ΔE изменяет кинетическую энергию соударяющихся атомов, а это в свою очередь из-за эффекта Доплера изменяет контур спектральных линий. Спектральные линии компонента В должны уширяться или сужаться. Это наблюдалось в смеси $Hg-Tl^{205}$ при использовании сканирующего интерферометра Фабри-Перо и счётчика фотонов. Результаты приведены в таблице I /16/.

Т а б л и ц а I

Измеренные и рассчитанные доплеровские уширения спектральных линий таллия

λ , нм	Переход	ΔE , эВ	$N_0(Tl)$, см ⁻³	Доплеровское уширение, см ⁻¹		
				1*	2*	3*
323,0	$8^2S_{1/2}-6^2P_{3/2}$	+0,083	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,056	0,048	0,048
351,9	$6^2D_{5/2}-6^2P_{3/2}$	+0,398	$1,0 \cdot 10^{11}$	0,086	0,045	-
352,9	$6^2D_{3/2}-6^2P_{3/2}$	+0,408	$2,8 \cdot 10^{11}$	0,046	0,044	0,044
655,0	$8^2P_{3/2}-7^2S_{1/2}$	-0,289	$5,0 \cdot 10^{13}$	0,020	0,024	-
671,4	$8^2P_{1/2}-7^2S_{1/2}$	-0,242	$5,0 \cdot 10^{13}$	0,020	0,023	-
535,0	$7^2S_{1/2}-6^2P_{3/2}$	+1,603	$2,0 \cdot 10^{11}$	0,029	0,029	0,029

1* - измеренное в сенсibil. флуоресц., 2* - рассчитанное при температуре ячейки, 3* - измеренное в резонанс. флуоресц.

Полученные результаты показывают, что положительный или отрицательный дефект энергии перераспределяется между партнерами столкновений. Это подтверждает тот факт, что уровни таллия $8^2S_{1/2}$, $6^2D_{5/2}$, $8^2P_{3/2}$ и $8^2P_{1/2}$ возбуждаются в ударах второго рода с атомами $Hg6^3P_1$. Уровень $6^2D_{3/2}$ также заселяется в соударениях с оптически возбужденной ртутью, только дополнительное доплеровское уширение для линии 352,9 нм не наблюдается, потому что состояние $6^2D_{3/2}$ распадается по двум каналам, один из которых является переходом на основной уровень. Особенности релаксации распределения возбужденных атомов в этом случае рассматриваются в работах /21/.

Совпадавшие доплеровские уширения для линии 535,0 нм в резонансной и сенсibilизированной флуоресценции соответствуют тому, что уровень таллия $7^2S_{1/2}$ заселяется каскадными переходами с более высоких уровней таллия, что доказано также в работе /15/.

6) В смесях паров металлов при передаче энергии возбуждения принимают участие метастабильные атомы. Рассмотрим, например, смесь $Cd^{\#}-Cs$. В атоме кадмия близко (на расстоянии 0,07 эВ) к оптически возбужденному уровню 5^3P_1 находится метастабильный уровень 5^3P_0 , и поэтому метастабильный уровень кадмия заселяется от резонансно возбужденного уровня $Cd5^3P_1$ и участвует в передаче энергии. Численное значение абсолютных сечений передачи энергии от 5^3P_0 и 5^3P_1 атомов кадмия атомам цезия даны в таблице 2. Из графика (рис.8) лучше, чем из таблицы, видно, что сечение передачи энергии в смеси $Cd^{\#}-Cs$ от метастабильных атомов кадмия 5^3P_0 сравнимо с сечением передачи энергии от резонансно-возбужденных атомов 5^3P_1 , и роль метастабильных атомов всегда следует принимать во внимание.

Численное значение абсолютных эффективных сечений передачи энергии от метастабильных и резонансных уровней в случае $Hg^{\#}-Cl-N_2$ дано в таблице 3.

Т а б л и ц а 2

Сечения передачи энергии от атомов кадмия 5^3P_0 и 5^3P_1 атомам цезия

Уровень цезия	$Q_{5^3P_0}$, 10^{-16} см^2	$Q_{5^3P_1}$, 10^{-16} см^2	Уровень цезия	$Q_{5^3P_0}$, 10^{-16} см^2	$Q_{5^3P_1}$, 10^{-16} см^2
I6 $2D_{3/2}$	0,10	0,90			
I5 $2D_{3/2}$	0,10	4,5	I5 $2D_{5/2}$	0,10	7,0
I4 $2D_{3/2}$	0,16	2,5	I4 $2D_{5/2}$	1,2	4,2
I3 $2D_{3/2}$	0,50	1,7	I3 $2D_{5/2}$	1,3	2,8
I2 $2D_{3/2}$	4,2	0,80	I2 $2D_{5/2}$	2,2	1,7
II $2D_{3/2}$	1,8	0,26	II $2D_{5/2}$	1,4	1,4
IO $2D_{3/2}$	1,1	0,42	IO $2D_{5/2}$	0,70	1,6
I2 $2F_{5/2}$	0,001	1,6	I2 $2F_{7/2}$	0,001	3,7
II $2F_{5/2}$	0,090	1,65	II $2F_{7/2}$	0,070	3,0
IO $2F_{5/2}$	0,60	1,45	IO $2F_{7/2}$	1,5	2,4
9 $2F_{5/2}$	0,80	1,3	9 $2F_{7/2}$	1,6	1,8
			8 $2F_{7/2}$	1,9	2,3

o

Второй комплекс экспериментов, который проведен в Проблемной лаборатории спектроскопии, связан с процессами переноса электронной энергии от возбужденной молекулы щелочных металлов на щелочные атомы. По этим процессам проводятся также теоретические исследования, что облегчает интерпретацию полученных экспериментальных результатов. Молекулы щелочных металлов возбуждаются лазерным излучением до резонансного состояния $Na_2(B^1\Pi_u)$, $Na_2(A^1\Sigma)$, $K_2(B^1\Pi_u)$, $NaK(D^1\Pi_u)$ или до более высоких состояний $K_2(C^1\Pi_u)$, $Cs_2(C^1\Pi_u)$, $Rb_2(C^1\Pi_u)$. В спектре излучения на-

Таблица 3

Сечения передачи энергии от атомов ртути 6^3P_I и 6^3P_0 атомам таллия

Уровень таллия	Tl - Hg					Tl - Hg - N ₂			
	ΔE , от Hg 6^3P_I , эВ	Роль каскадных переходов, %	O (Hg $6^3P_I \rightarrow Tl$) в 10^{-16} см ²			ΔE от Hg 6^3P_0 , эВ	O (Hg $6^3P_0 \rightarrow Tl$) в 10^{-16} см ²		
			Q	α	Q/ α		Q	α	Q/ α
$7^2S_{I/2}$ ^{40*}	+1,603	100	$\leq 0,1$	I	$\leq 0,1$	+1,384	25	I	25
$7^2P_{I/2}$	+0,651	35	2,2*	I	2,2*	+0,432			
$7^2P_{3/2}$	+0,527	19	6,6	I	6,6	+0,308			
$6^2D_{3/2}$	+0,408	8	2,8	I	2,8	+0,189	3,9	I	3,9
$6^2D_{5/2}$	+0,398	I	9,2	I	9,2	+0,179	7,8	I	7,8
$8^2S_{I/2}$	+0,083	2I	5,8	I	5,8	-0,136	0,5	0,59	0,85
$8^2P_{I/2}$	-0,242	$\leq I$	1,7	0,287	6,0	-0,462	$< 0,1$	0,051	-
$8^2P_{3/2}$	-0,289	$\leq I$	1,3	0,203	6,4	-0,508	$< 0,1$	0,034	-
$7^2D_{3/2}$	-0,322	3	0,17	0,156	1,1	-0,541	0,035	0,026	1,3
$7^2D_{5/2}$	-0,327	5	0,09	0,151	0,6	-0,546	0,058	0,025	2,3

* По нашим оценкам.

блюдается молекулярная флуоресценция и также излучение ряда атомных линий как резонансных, так и с более высоких атомных уровней (рис.9).

Естественно возникает вопрос: какой или какие элементарные процессы ответственны за перенос энергии возбуждения молекул к атомам?

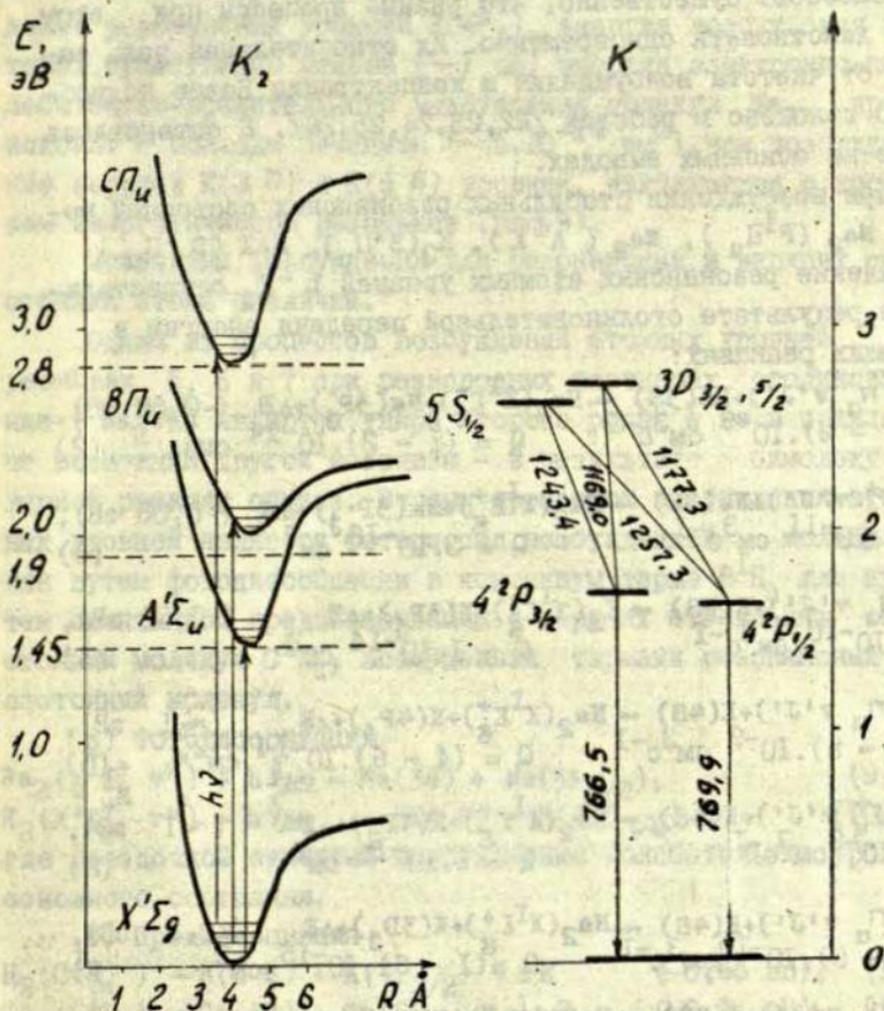
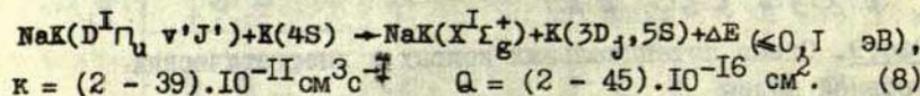
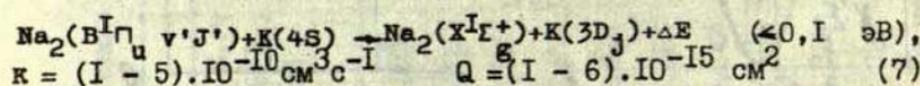
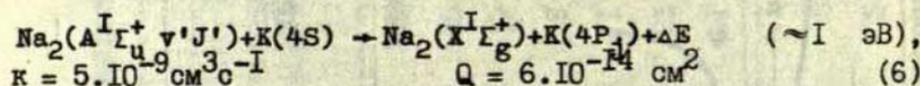
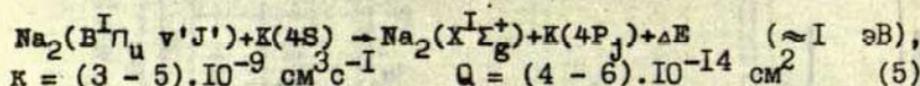
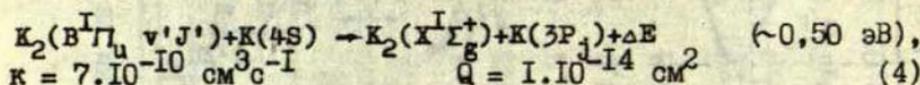
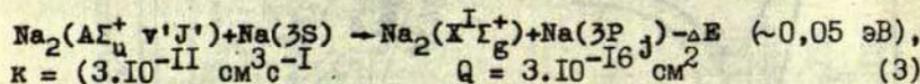
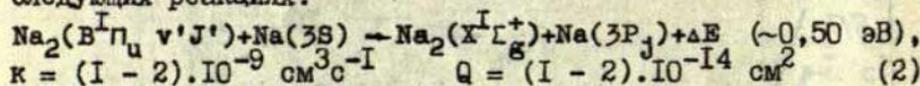


Рис.9. Схема потенциальных кривых и энергетических уровней калия

На основе проведенных экспериментальных и теоретических исследований можно сделать ряд выводов в отношении механизмов.

Оказалось, что в зависимости от состояния возбужденной молекулы, взаимного расположения молекулярных и атомных термов, а также от взаимной концентрации атомов и молекул в возбуждении атомных уровней участвует несколько процессов. Существенно, что разные процессы при этом могут действовать одновременно. Их относительная роль зависит от частоты возбуждения и концентрации. Более подробно это изложено в работах /22,23,24,25,26/. Я остановлюсь только на основных выводах.

При возбуждении стабильных резонансных состояний молекул Na_2 ($\text{B}^1\Pi_u$), Na_2 ($\text{A}^1\Sigma$), K_2 ($\text{B}^1\Pi_u$), NaK ($\text{D}^1\Pi_u$) возбуждение резонансных атомных уровней n^2P_j осуществляется в результате столкновительной передачи энергии в следующих реакциях:



Для всех экзотермических процессов 2, 4, 5, 6, 7 и 8 по-

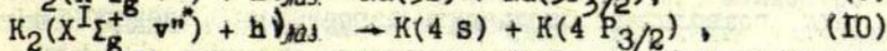
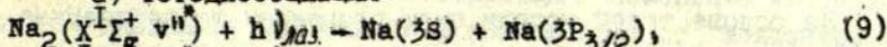
лучены большие константы скорости реакции переноса энергии, несмотря на сильно отличающиеся разности энергии между возбужденными молекулярным и атомным состояниями. Для процессов 5 и 7 определены константы как для верхних $K(5S)$ и $K(3D)$, так и для резонансных уровней $K(4P)$ с учётом инфракрасных каскадных переходов.

Наиболее существенным является тот факт, что возбуждение резонансных уровней $K(4P_j)$, энергия возбуждения которых существенно меньше (~ 1 эВ) энергии электронно-колебательно-вращательного возбуждения молекул Na_2 , происходит с большим сечением ($\sim 5 \cdot 10^{-14}$ см²), чем возбуждение верхних $K(3D)$ и $K(5S)$ уровней, находящихся в хорошем энергетическом резонансе (рис.9).

Механизмы возбуждения для резонансных и верхних состояний атома различны.

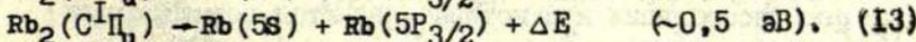
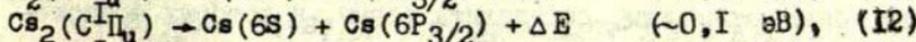
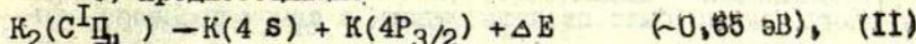
Одним из процессов возбуждения атомных уровней в реакциях 5, 6 и 7 при разнородных партнерах столкновения ($Na_2 + K$) являются удары второго рода, а не в принципе возможный другой механизм - в результате бимолекулярной реакции обмена. Вторым процессом возбуждения атомных уровней является фотораспад возбужденной молекулы или путем фотодиссоциации в континуум термина $V^1\Pi_u$ или путем спонтанной преддиссоциации с верхних стабильных состояний молекул $C^1\Pi_u$, возмущенных терминами резонансных состояний молекул.

а) Фотодиссоциация -



где звездочкой отмечены возбужденные колебательные уровни основного состояния.

б) Преддиссоциация -



Необходимо обратить внимание на тот доказанный факт, что непосредственно возбуждается в результате фотораспада именно $n P_{3/2}$ состояние атома.



Сечение фотодиссоциации сильно зависит от частоты возбуждения, что полностью согласуется с условием резонанса для вертикальных переходов. Получено весьма хорошее согласие экспериментальных результатов с расчётными /27,28/. Очень показательным и информативным оказалось измерение отношения интенсивностей тонкой структуры Na, K, Rb, Cs.

В случае фотодиссоциации молекул Na_2 ($\text{V}^1\Pi_u$), K_2 ($\text{V}^1\Pi_u$) или преддиссоциации K_2 ($\text{C}^1\Pi_u$), Cs_2 ($\text{C}^1\Pi_u$) и Rb_2 ($\text{C}^1\Pi_u$) отчетливо наблюдалось преимущественное заселение $n^2P_{3/2}$ уровня по отношению к $n^2P_{1/2}$. Это можно объяснить следующей моделью: после фотораспада атомы распадающейся молекулы с определённой скоростью удаляются один от другого по соответствующему терму, который коррелирует с определённым атомным состоянием, например, $n^2P_{3/2}$ или $n^2P_{1/2}$.

В зависимости от относительного положения термов квазимолекулы, образованной разлетающимися атомами при больших межъядерных расстояниях, возможны два различных процесса. Первым из них может быть адиабатическое развитие системы, т.е. возбуждается атомный терм, непосредственно коррелирующий с молекулярным термом, с которого осуществляется фотораспад. Второй процесс связан с неадиабатическими переходами на молекулярные термы, коррелирующие с другой компонентой атомного резонансного дублета.

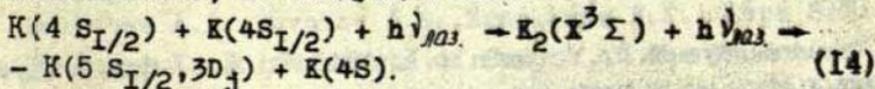
На основе такой модели были проведены теоретические расчёты, позволяющие определить вероятность неадиабатических переходов. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчётными, что в свою очередь подтверждает правильность модели (табл.4). На основе сказанного можно было сделать выводы о самом процессе фотораспада молекулы, определить термы, в которых происходит фотодиссоциация или которые являются возмущающими при преддиссоциации.

Третий механизм возбуждения атомных уровней заклю-

Отношение интенсивностей D -линий щелочных атомов $I(n^2P_{3/2} - n^2S_{1/2}) / I(n^2P_{1/2} - n^2S_{1/2})$ в процессах фотораспада щелочных димеров

Элемент	λ , нм	$I(n^2P_{3/2} - n^2S_{1/2}) / I(n^2P_{1/2} - n^2S_{1/2})$	
		Эксперимент	Расчёт
Na	476,5	$8,0 \pm 0,5$	9 - II
	488,0	$6,0 \pm 0,5$	
K	441,6	>14	30
Rb	476,5	>60	exp(15)
	488,0	>50	
Cs	632,8	>22	exp(65)

чается в следующем. При возбуждении чистых паров калия нерезонансными линиями 476,5 нм, 488,0 нм, 514,5 нм аргонового лазера, не попадающими в область поглощения стабильных молекул $K_2(X^1\Sigma_g^+)$ и также не способным вызвать фотодиссоциации с последующим заселением верхних уровней калия, наблюдалось заметное возбуждение уровней $K(3D_j)$ и $K(5S)$. В спектре излучения присутствовали инфракрасные линии 1168,9 нм и 1177,1 нм ($3D_j \rightarrow 4P_j$) и 1252,3 нм и 1243,4 нм ($5S \rightarrow 4P$) при отсутствии молекулярных переходов. Измерение интенсивностей указанных инфралиний в зависимости от концентрации атомов калия и интенсивности лазерного излучения позволяло выяснить, что процесс возбуждения атомных уровней происходит в результате поглощения лазерного излучения двумя взаимодействующими атомами калия, образующими квазимолекулу при столкновениях, по следующей схеме:



Для указанного процесса были экспериментально определены константы скорости реакции (табл.5) для линий 476,5нм,

λ , нм	α , см ⁵	ΔE , эВ
514,5	$(1 - 2) \cdot 10^{-40}$	$\sim - 0,2$
476,5	$2 \cdot 10^{-39}$	$\sim - 0,01$

энергия кванта которого хорошо совпадает с энергией возбуждения уровня $K(5s, 3D_3)$, получены большие константы $\alpha \sim 10^{-39}$ см⁵, для остальных линий $\alpha \sim 10^{-41}$ см⁵. Сравнение с теорией позволяет на данном этапе уже дать качественное согласие с экспериментальными результатами и делать количественные оценки с учётом имеющихся или расчётных данных дипольных моментов и хода термов квазимолекулы.

Наряду с экспериментальными работами по атомным столкновениям в Проблемной лаборатории спектроскопии разрабатываются теоретические вопросы. Сделана попытка улучшить приближённый расчёт потенциальных кривых двухатомных молекул в области средних межъядерных расстояний, при которых асимптотические методы не дают надёжных результатов.

Вопросы, затронутые в этом сообщении, ограничены в основном работами по передаче энергии возбуждения, выполненными в Латвийском государственном университете.

Л и т е р а т у р а

1. Krause L. - Appl. Opt., 1966, vol. 5, p. 1375.
2. Krause L. - In: Physics of Electronic and Atomic Collisions. North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 65.
3. Никитин Е.Е. - Опт. и спектр., 1967, т. 22, с. 689.
4. Дашевская Е.И., Никитин Е.Е. - Опт. и спектр., 1967, т. 22, с. 866.
5. Dashevskaya E.I., Voronin A.I., Nikitin E.E. - Can. J. Phys., 1969, vol. 47, p. 1237.
6. Dashevskaya E.I., Nikitin E.E., Reznikov A.I. - J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, p. 1175.

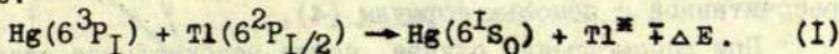
7. Pimbert M., Rocchiccioli J.L., Cuvellier J. - C.R. Acad. Sci. B, 1970, vol. 270, p. 684.
8. Cuvellier J., Fournier P.R., Gounand F., Berlande J. - C.R. Acad. Sci. B, 1973, vol. 276, p. 855.
9. Berlande J., Cuvellier J., Fournier P.R., Gounand F., Pascale J. - Phys. Rev. A, 1975, vol. II, p. 846.
10. Крауляня Э.К., Янсон М.Л. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1971, вып. 3, с. 52.
11. Крауляня Э.К., Арман М.Г. - Опт. и спектр., 1969, т. 26, с. 511.
12. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Янсон М.Л. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1975, вып. 5, с. 35.
13. Крауляня Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1970, т. 29, с. 445.
14. Крауляня Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1970, т. 29, с. 827.
15. Крауляня Э.К., Лездинь А.Э. - Опт. и спектр., 1977, т. 42, с. 783.
16. Крауляня Э.К., Лица С.Я., Скудра А.Я. - Опт. и спектр., 1976, т. 40, с. 767.
17. Крауляня Э.К., Брюховецкий А.П., Карташева Л.И. - Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 903.
18. Спигулис Я.А., Карташева Л.И. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 24.
19. Загребин С.Б., Карташева Л.И. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 33.
20. Морозов Е.Н., Пресняков Л.П., Уланцев А.Д. - Краткие сообщения по физике. М., ФИАН, 1972, №3, с. 12.
21. Bulyshev A.E., Suvorov A.E., Kraulyņa E.K., Лица S.Y., Skudra A.Y. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p. 270;

- (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences); Булышев А.Е., Суворов А.Е., Краулина Э.К., Лиена С.Я., Скудра А.Я. - Настоящий сборник, с. 23.
22. Klavins J.P., Janson M.L., Shlyapnikov G.V. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics, Riga, 1978, p. 285. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences); Клявиньш Я.П., Шляпников Г.В., Шматов И.П., Янсон М.Л. - Наст. сборник, с. 37.
23. Ostroukhova I.I., Shlyapnikov G.V., Papernov S.M., Janson M.L. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics, Riga, 1978, p. 478. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences).
24. Papernov S.M., Janson M.L. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics, Riga, 1978, p. 480. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences.)
25. Кобылянский А.И., Папернов С.М., Швежда Э.Л., Янсон М.Л. - Настоящий сборник, с. 42.
26. Папернов С.М. - Изв. АН Латв. ССР. Серия физ. и техн. наук. 1979, № 2, с. 16.
27. Гордеев Е.Д., Грушевский В.Б., Никитин Е.Е., Шушин А.И. - В кн.: Сенсibilizированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 87.
28. Грушевский В.Б., Папернов С.М., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1978, т. 44, с. 809.

А.Е. Булышев, А.Е. Суворов
 ИТЭЛ СО АН СССР
 (Новосибирск)
 Э.К. Краулина, С.Я. Лица, А.Я. Скудра
 ЛГУ им. П. Стучки
 (Рига)

ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ ПАРОВ РТУТИ И ТАЛЛИЯ

При исследовании сенсibilизированной флуоресценции смесей паров ртути и таллия в работах [1,2] показано, что передача энергии возбуждения атомам таллия от оптически возбужденных атомов ртути на уровне 6^3P_1 происходит по схеме:



В предлагаемой работе даны результаты рассчитанных и экспериментальных контуров спектральных линий таллия, возбужденных по схеме (I). В условиях сенсibilизированной флуоресценции главным уширяющим фактором для линий, не связанных оптическим переходом с основным состоянием, является эффект Доплера. В зависимости от отношения величины перераспределяющейся энергии ΔE к термической энергии атомов kT , распределение возбужденных атомов по скоростям может существенно отличаться от максвелловского, а форма контура — от гауссовской. В исходном кинетическом уравнении для функции распределения $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ возбужденных атомов таллия:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f}{\tau} + St_1(f), \quad (2)$$

τ — время жизни уровня, $St_1(f)$ — интеграл столкновения, описывающий обмен возбуждением согласно (I):

$$St_1(f) = N_1(\text{Hg } 6^3P_1) N_2(\text{Tl } 6^1S_0) \iiint \mathcal{B}(\epsilon') \delta(\vec{v}'_r - \vec{v}_c) f_c(\vec{v}'_c) \times \\ \times f_r(\vec{v}) \delta(\vec{v} - \vec{v}'_c) \delta(\epsilon' - \epsilon + \Delta E) d\vec{v}'_c d\vec{v}'_r \frac{d\vec{v}'_r}{V\epsilon}, \quad (3)$$

где \vec{v}'_c и \vec{v}_c - скорости центра масс партнёров до и после соударения, \vec{v}'_r и \vec{v}_r - относительные скорости в системе центра масс частиц до и после столкновения, ε' , ε - относительная энергия частиц до и после столкновения, ΔE - положительный дефект энергии, выраженный в единицах кТ.

Для контура спектральной линии в стационарном случае получаем выражение:

$$I(u) = \text{const} \int_{\Delta E}^{\infty} \delta(\varepsilon - \Delta E) \nu(\varepsilon - \Delta E) \exp(-\varepsilon + \Delta E) \times \\ \times \sqrt{\frac{\varepsilon - \Delta E}{\varepsilon}} [\text{erf}(\sqrt{2}u + \sqrt{\varepsilon}) - \text{sign}(\sqrt{2}u - \sqrt{\varepsilon}) \times \\ \times \text{erf}(|\sqrt{2}u - \sqrt{\varepsilon}|)] d\varepsilon, \quad (4)$$

где $u = c(v - v_0)/v_0$.

На рис. I показано изменение контура спектральной линии при разных $\Delta E/\text{кТ}$ по сравнению с гауссовским контуром, рассчитанное с помощью формулы (4).

При рассмотрении случая, когда возбуждённое состояние таллия распадается по двум каналам, один из которых является переходом на основной уровень, а другой - на метастабильный, в исходном кинетическом уравнении

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f}{\tau} + St_1(f) + St_2(f) \quad (5)$$

для функции распределения f появляется $St_2(f)$ - часть полного интеграла столкновений, описывающая пленение излучения на резонансном переходе:

$$St_2(f) = \frac{\gamma_0 k_0}{4\pi^2} \exp(-v^2) \int d\vec{r}' \int d\vec{v}' \delta(\vec{n}(\vec{v} - \vec{v}')) \times \\ \times \frac{\exp[-k(\vec{v}\vec{n})/F - \vec{r}']}{|F - \vec{r}'|^2} \cdot f(\vec{r}', \vec{v}'), \quad (6)$$

где $k(x) = k_0 \exp(-x^2)$, x измеряется в единицах $\Delta v = v_0/\lambda_0$, а v - в единицах $v_0 = (2kT/m)^{1/2}$, λ_0 - длина волны резонансного перехода.

Для решения (5) в стационарном случае использован метод Монте-Карло с привлечением редистрибутивной функции

Томаса /3/. Изучалась линия таллия 352,9 нм ($6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$). Вычислено семейство контуров при различной концентрации атомов таллия в основном состоянии и при условии $G(\nu) \cdot \nu = \text{const}$ (рис.2).

Экспериментально контуры спектральных линий исследовались сканирующим интерферометром Фабри-Перо /4/. Концентрация невозбужденных атомов таллия составляла 10^{12} см^{-3} .

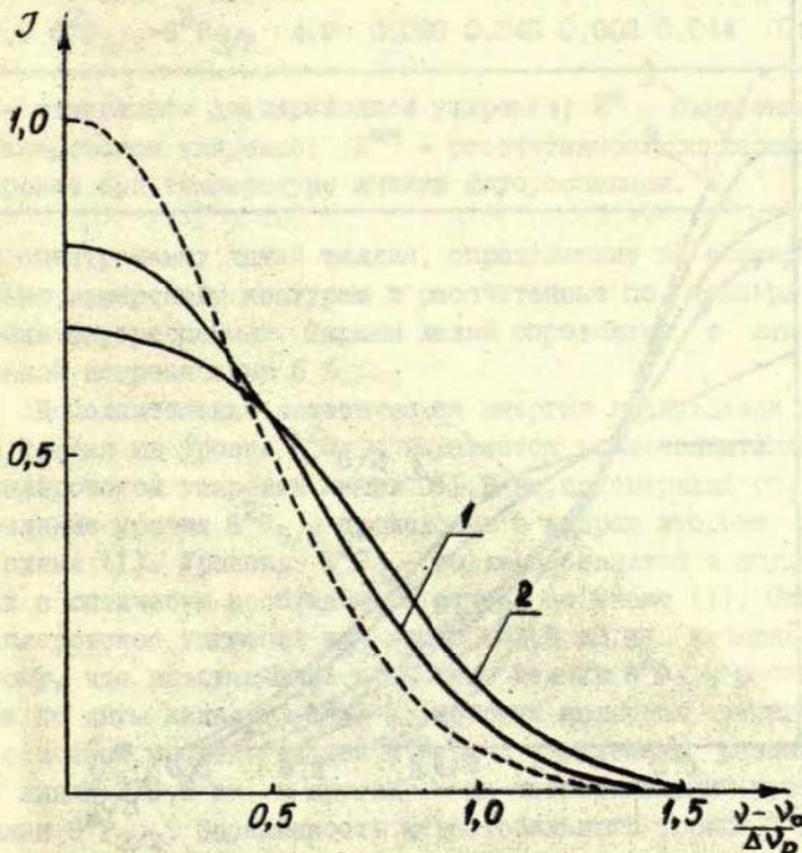


Рис.1. Рассчитанные контуры спектральных линий при передаче энергии в ударах второго рода.

1. - $\Delta E/kT = 1$; 2. - $\Delta E/kT = 2$; - - - - гауссовский контур, $\Delta E/kT = 0$. $\Delta \nu_D$ - уширение гауссовского контура

Концентрация невозбуждённых атомов ртути - 10^{14} см $^{-3}$. Размеры флуоресцентной ячейки были 20 x 20 x 25 мм. Анализ формы зарегистрированных контуров спектральных линий с учётом аппаратных искажений производился на ЭВМ.

В таблице I приведены значения истинных ширин конту-

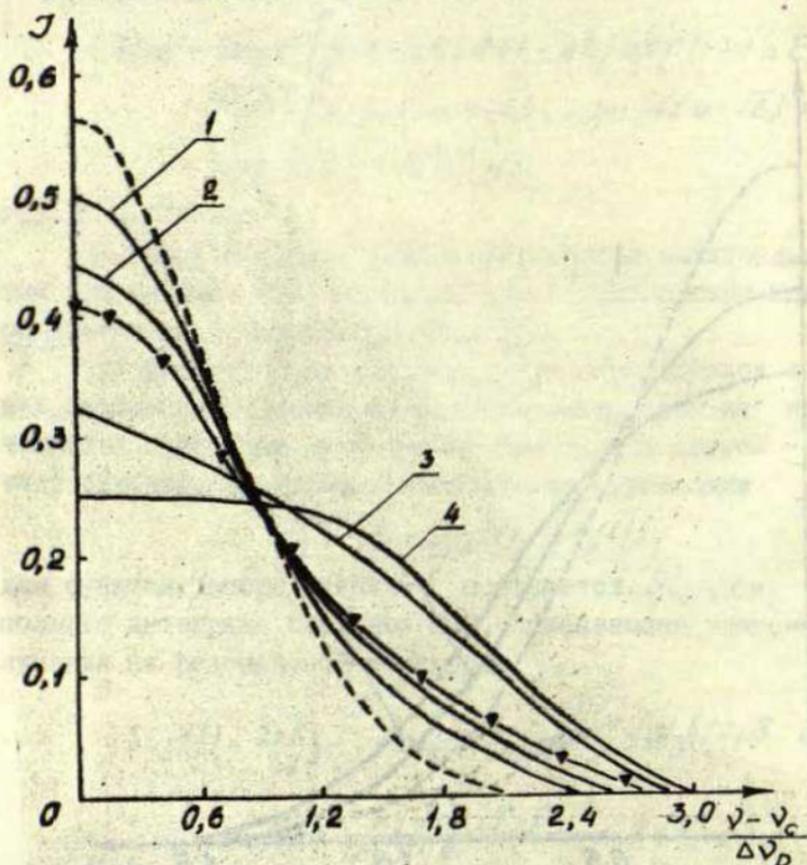


Рис.2. Контурсы спектральной линии таллия 352,9 нм ($6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$). Рассчитанные контурсы при I. - $N_0(Tl) = \infty$; 2. - $N_0(Tl) = 10^{12}$ см $^{-3}$; 3. - $N_0(Tl) = 10^{11}$ см $^{-3}$; 4. - $N_0(Tl) = 10^{10}$ см $^{-3}$. \blacktriangle - \blacktriangle - экспериментально полученный контур при $N_0(Tl) = 10^{12}$ см $^{-3}$. - - - - гауссовский контур.

Т а б л и ц а I

Измеренные и рассчитанные уширения спектральных линий таллия (в единицах - см^{-1}).

λ , нм	Переход	$\frac{\Delta E}{kT}$	Сенсбилиз. флуоресц.		Резонансная флуоресц.		$2^{жж}$
			1^*	2^*	1^*	2^*	
			351,9	$6^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$	4,8	0,004	
352,9	$6^2D_{3/2} - 6^2P_{3/2}$	4,9	0,020	0,046	0,002	0,044	0,044

1^* - измеренное дисперсионное уширение; 2^* - измеренное доплеровское уширение; $2^{жж}$ - рассчитанное доплеровское уширение при температуре ячейки флуоресценции.

ров спектральных линий таллия, определенные по экспериментально измеренным контурам и рассчитанные по температуре ячейки флуоресценции. Ширины линий определены с относительной погрешностью 5 %.

Дополнительная кинетическая энергия возбуждения атомов таллия на уровне $6^2D_{5/2}$ выражается в дополнительном доплеровском уширении линии 351,9 нм, подтверждая то, что заселение уровня $6^2D_{5/2}$ происходит в ударах второго рода по схеме (I). Уровень $6^2D_{3/2}$ также заселяется в соударениях с оптически возбужденной ртутью по схеме (I). Однако доплеровское уширение для линии 352,9 нм не наблюдается потому, что возбужденное состояние таллия $6^2D_{3/2}$ распадается по двум каналам, один из которых является переходом на основной уровень таллия $6^2P_{1/2}$ с излучением резонансной линии 276,8 нм, а другой - на метастабильный уровень таллия $6^2P_{3/2}$. Заселенность метастабильного уровня $6^2P_{3/2}$ в условиях эксперимента на четыре порядка меньше, чем на основной $6^2P_{1/2}$. Анализ формы зарегистрированного контура линии $\lambda = 352,9$ нм показал, что форма его хорошо аппроксимируется с фойгтовским профилем. При этом доплеровская часть уширения $0,046 \text{ см}^{-1}$ в пределах ошибок совпадает с рассчитанной при температуре ячейки флуоресценции. Но до-

полнительное уширение имеет дисперсионную форму. По экспериментальным данным работы /5/ силы осцилляторов для этих двух линий относятся как $f(276,8)/f(352,9) = 0,300/0,038$. В результате пленения излучения линии 276,8 нм атомы теряют дополнительную кинетическую энергию в состоянии $6^2D_{3/2}$ и уширение линии 352,9 нм вызвано не эффектом Доплера, а пленением излучения и имеет дисперсионную форму. На рис.2 показано, что по расчётным данным пленение излучения линии 276,8 нм ($6^2D_{3/2} - 6^2P_{1/2}$) при концентрациях $N_0(T) = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ не изменяет начальное распределение возбуждённых атомов таллия на уровне $6^2D_{3/2}$, но экспериментально при таких низких давлениях атомов таллия пока не удалось получить надёжных данных. Интересно, что даже при предельном значении концентрации невозбуждённых атомов таллия ($N_0(T) = \infty$), начальное неравновесное распределение возбуждённых атомов из-за пленения не релаксирует на максвелловское распределение.

Л и т е р а т у р а .

1. Краулина Э.К., Лица С.Я., Скудра А.Я. - Опт. и спектр., 1976, т.40, с.267.
2. Краулина Э.К., Лездинь А.Э. - Опт. и спектр., 1977, т.42, с.783.
3. Thomas R.N. - Astrophys. J., 1947, vol.125, p.260.
4. Краулина Э.К., Лица С.Я., Скудра А.Я., Пикалов В.В. - В кн.: Некоторые обратные задачи атомной физики. Новосибирск, СО АН СССР ИТИМ, 1976, с.61.
5. Пенкин Н.П., - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., Наука, 1970, с.63.

Я. А. Спигулио
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

О КИНЕТИКЕ ЗАСЕЛЕНИЯ ВЫСОКИХ УРОВНЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ АТОМОВ В УСЛОВИЯХ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

За несколько последних лет значительно возрос интерес к кинетике заселения высоких уровней щелочных атомов. Недавно сообщалось о кинетических исследованиях заселенности высоких уровней натрия /1/, калия /2/, рубидия /3/ и цезия /4/ в парах этих металлов без примесей или с примесями инертных газов. Исследуемые уровни возбуждались при этом оптически, с использованием импульсных лазеров на красителях. В настоящей работе изучалась кинетика заселения высококорасположенных уровней натрия, калия и цезия при их столкновительном возбуждении - в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров ртути-натрий, кадмий-цезий, кадмий-калий.

Флуоресценция смесей возбуждалась импульсами линии 253,7 нм (326,1 нм), излучаемыми безэлектродными лампами ртути (кадмия) /5/. Длительность импульсов составляла 2-4 мкс, частота их следования - 5-8 кГц. Измерялись импульсы линий сенсibilизированной флуоресценции с уровней натрия (6 - 9) В и (4 - 8) D, калия 6, 7 в и 5, 6 D и цезия (II - 15) D, а также резонансной флуоресценции с уровней ртути 6^3P_1 и кадмия 5^3P_1 . Импульсы излучения регистрировались с временным разрешением приблизительно 10^{-7} с /6-8/. В смеси ртути-натрий концентрация невозбужденных атомов ртути составляла $7 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, а атомов натрия - $2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ при температуре ячейки 580 К. В смеси кадмий-калий концентрация атомов калия составляла $4 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, а концентрация

атомов кадмия - не превышала $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при температуре ячейки 560 К. В смеси кадмий-цезий концентрации невозбуждённых атомов кадмия и цезия не превышали $1,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно, температура ячейки при этом была 530 К. Следует отметить, что эксперименты со смесями паров ртути-натрий и кадмий-цезий проводились при условиях, близких к условиям работ /9,10/.

Концентрация невозбуждённых атомов натрия и калия определялась методом полного поглощения D - линий на фоне сплошного спектра. Концентрация невозбуждённых атомов ртути определялась по эффективному времени жизни уровня $6^3P_1 / II /$, а атомов кадмия и цезия - по температуре отступков с металлами /12/. Применялись неотпаянные диафрагмированные ячейки флуоресценции с плоскими окошками из сапфира. Толщина возбуждаемого слоя смесей паров в ячейках составляла 2 - 3 мм.

Столкновительное заселение высоких уровней щелочных атомов можно представить в двухуровневом приближении /13/ (передача энергии от оптически возбуждённого уровня "1" атома A = Hg, Cd уровню "2" атома B = Na, K, Cs). Из решения кинетических уравнений в данном случае получаем следующие выражения для временной зависимости излучения резонансной и сенсibilизированной флуоресценции:

$$I_1(t) = C_1 \int_0^t I_0(t-t') \exp(-t'/\tau_1) dt' \quad (1)$$

и

$$I_2(t) = C_2 \int_0^t I_0(t-t') [\exp(-t'/\tau_1) - \exp(-t'/\tau_2)] dt', \quad (2)$$

где $I_0(t)$ - временная зависимость сигнала оптического возбуждения уровня "1", τ_1 и τ_2 - средние времена жизни уровней "1" и "2", C_1 и C_2 - постоянные, не зависящие от времени.

На рис. I пунктиром отмечены результаты расчёта $I_2(t)$ в случае атомов ртути и натрия, с учётом формы импульса возбуждения смеси паров Hg-Na ($I_0(t)$) и спонтанных времен жизни уровней. Формы импульсов соответствующих линий сенсibilизированной флуоресценции натрия, измеренные с по-

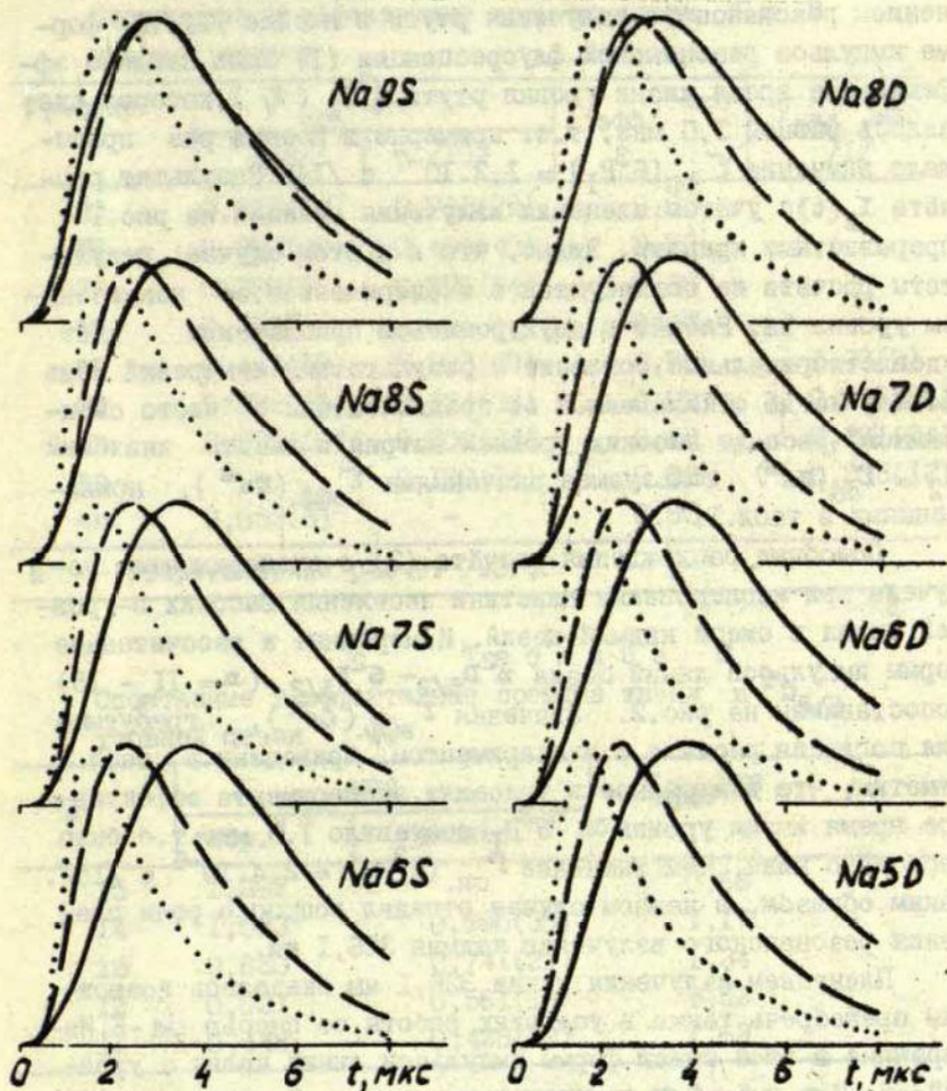


Рис. I. Формы импульсов сенсibilизированной флуоресценции от S и D уровней натрия: - расчёт (2), $\tau_1 = \tau_{sp.}(Hg6^3P_1)$, $\tau_2 = \tau_{sp.}(Na^M)$; — — — расчёт (2), $\tau_1 = \tau_{эфф.}(Hg6^3P_1)$, $\tau_2 = \tau_{sp.}(Na^M)$; — — — эксперимент

грешностью 10 - 15 %, представлены сплошными кривыми.

Наблюдаемое несоответствие частично обусловлено пленением резонансного излучения ртути в ячейке /II/. По форме импульса резонансной флуоресценции (I) было найдено эффективное время жизни уровня ртути 6^3P_1 (τ), которое оказалось равной 1,0 мкс, т.е. примерно в восемь раз превышало значение $\tau_{сп}(6^3P_1) = 1,2 \cdot 10^{-7}$ с /14/. Результат расчёта $I_2(t)$ с учётом пленения излучения показан на рис. I прерывистыми кривыми. Видно, что и в этом случае результаты расчёта не согласуются с экспериментом, за исключением уровня 9s. Расчёт в двухуровневом приближении даёт удовлетворительное согласие с результатами измерений лишь тогда, когда отказываемся от предположения о "чисто спонтанном" распаде высоких уровней натрия и вместо значений $\tau_2 = \tau_{сп}(Na^{\text{III}})$ пользуемся значениями $\tau_{эфф.}(Na^{\text{III}})$, приведенными в табл. I.

Подобные расхождения расчёта (2) с экспериментом получены при исследовании кинетики заселения высоких D-уровней цезия в смеси кадмий-цезий. Измеренные и рассчитанные формы импульсов линий цезия $n^2D_{5/2} - 6^2P_{3/2}$ ($n = 11 - 15$) сопоставлены на рис. 2. Значения $\tau_{эфф.}(Cs^{\text{III}})$, требуемые для согласия расчёта с экспериментом, приведены в табл. 2. Отметим, что измеренное в условиях эксперимента эффективное время жизни уровня Cs 5^3P_1 составило 1,8 мкс, т.е. было несколько ниже, чем значение $\tau_{сп.}(5^3P_1) = 2,4 \cdot 10^{-6}$ с /15/. Таким образом, в данном случае отпадал вопрос о роли пленения резонансного излучения кадмия 326,1 нм.

Пленением излучения линии 326,1 нм оказалось возможным пренебречь также в условиях работы со смесью $Cs-K$. Измеренные в этой смеси формы импульсов линий калия с уровнями 6, 7 s и 5, 6 d практически совпали. Соответствующее значение $\tau_{эфф.}(K^{\text{II}}) = (6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$ с неплохо согласуется со спонтанным временем жизни D-уровней /16/, но превышает значения $\tau_{сп.}(7s) = 1,65 \cdot 10^{-7}$ /16/ и $\tau_{сп.}(6s) = 6,8 \cdot 10^{-8}$ с /17/.

Уровень $15^2D_{5/2}$ цезия, энергетически расположенный

Т а б л и ц а I
Спонтанные и эффективные времена жизни S и D
уровней натрия

Уровень	$\tau_{\text{сп.}}$, мкс		$\tau_{\text{эфф.}}$, мкс	$\tau_{\text{эфф.}}$, мкс Перем. /I/
	/I8/	/I9/		
9S	0,618(43)	0,713(76)	0,63	
8S	0,393(20)	0,465(40)	0,79	
7S	0,269(10)	0,276(14)	0,85	
6S	0,151*	-	0,88	
8D	0,449(50)	0,502(39)	0,75	1,39(3)
7D	0,279(15)	0,324(32)	0,82	0,796(58)
6D	0,176(10)	0,206(24)	0,88	0,391(24)
5D	-	0,120(14)	0,88	0,203(12)
4D	0,053(3)	-	0,88	

* - теоретический расчёт /20/.

Т а б л и ц а 2.
Спонтанные и эффективные времена жизни $n^2D_{5/2}$
уровней цезия

n	$\tau_{\text{сп.}}$, мкс		$\tau_{\text{эфф.}}$, мкс
	теор.*	экспер.**	
I5	1,392	-	0,68
I4	1,093	0,980(30)	1,17
I3	0,833	0,741(22)	1,34
I2	0,621	0,561(18)	1,52
II	0,448	0,428(12)	1,63

* - расчёт, выполненный в ВЦ ЛГУ им.П.Стучки под руководством Э.М.Андерсона.

** - значения $\tau_{\text{сп.}}$ подуровней цезия $n^2D_{3/2}$ /4/.

в резонансе с оптически возбуждённым уровнем кадмия 5^3P_1 , опустошался быстрее, чем при спонтанном распаде. Распад

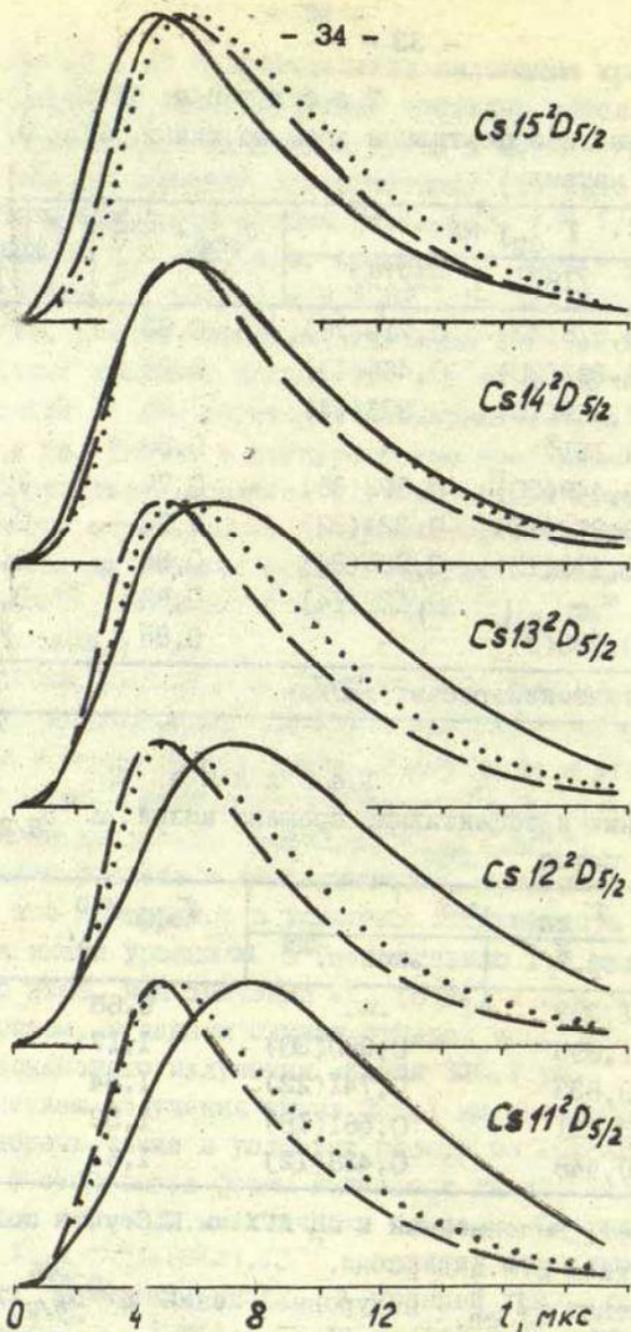


Рис. 2. Формы импульсов сенсibilизированной флуоресценции от $n^2D_{5/2}$ уровней цезия: расчёт (2), $\tau_1 = \tau_{sp}(Ca\ 5^3P_1)$, $\tau_2 = \tau_{sp}(Cs^{\#})$; --- расчёт (2), $\tau_1 = \tau_{eff}(Ca\ 5^3P_1)$, $\tau_2 = \tau_{sp}(Cs^{\#})$; ——— эксперимент

этого уровня видимо стимулировался неупругими столкновениями с примесными или собственными атомами /3,4/.

Таким образом, в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей ртуть-натрий, кадмий-цезий, кадмий-калий ряд высоких уровней щелочных атомов распадался медленнее, чем предполагается в случае их "чисто спонтанного" распада. Причинами этого могут быть, например, каскадное заселение от более долгоживущих уровней, а также столкновительное перемешивание с близкорасположенными уровнями соседних серий. В четвертом столбце табл. I приведены значения эффективных времен жизни D-уровней натрия при их полном перемешивании /I/. Видно, что в частном случае уровня Na 7D значения $\tau_{\text{эфф.}}$ и $\tau_{\text{эфф.}}^{\text{перем.}}$ в пределах ошибок согласуются.

Обнаруженное в работе несоответствие эффективных и спонтанных времен жизни высоких уровней щелочных атомов указывает на более сложный механизм их заселения и опустошения, чем это предполагалось при двухуровневом приближении. Подробную информацию о кинетике заселения этих уровней в смесях паров металлов могут дать дальнейшие импульсные исследования сенсibilизированной флуоресценции в наносекундном диапазоне.

При математической обработке результатов в работе принимал участие Ю. Дрейманис.

Л и т е р а т у р а

1. Gallagher T.F., Edelstein S.A., Hill R.M. - Phys. Rev. A, 1977, vol. 15, p. 1945.
2. Harper C.D., Wheatley S.E., Levenson M.D. - JOSA, 1977, vol. 67, p. 579.
3. Gounand F., Fournier P.R., Berlande J. - Phys. Rev. A, 1977, vol. 15, p. 2212.
4. Deech J.S., Luypaert R., Pendrill L.R., Series G.W. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1977, vol. 10, p. L137.
5. Спигулис Я.А. - В кн.: Импульсная фотометрия. Л., Машиностроение, 1978, вып. 5, с. 164.
6. Спигулис Я.А. - Изв. АН Латв ССР. Серия физ. и техн. наук. 1978, № 6, с. 3.

7. Спигулис Я.А., Карташева Л.И. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 24.
8. Spigulis J.A., Bulishev A.E., Malkin V.G. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p. 294. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences.)
9. Крауляня Э.К., Янсон М.Л. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1971, вып. 3, с. 52.
10. Карташева Л.И., Крауляня Э.К. - Опт. и спектр., 1978, т. 45, с. 1059.
11. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Корн Д.Э. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 51.
12. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., АН СССР, 1961, 392 с.
13. Бочкова О.П., Фриш С.Э. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., Наука, 1970, с. 319.
14. King G.C., Adams A. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1974, vol. 7, p. 1712.
15. Schaefer A.R. - J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., 1971, vol. II, p. 197.
16. Gallagher T. F., Cooke W. E. - Phys. Rev. A, 1979, vol. 19.
17. Bulos B.R., Gupta R., Happer W. - JOSA, 1976, vol. 66, p. 426.
18. Kaiser D. - Phys. Lett. A, 1975, vol. 51, p. 375.
19. Gallagher T.F., Edelstein T.F., Hill R.M. - Phys. Rev. A, 1975, vol. II, p. 1504.
20. Андерсон Э.М., Зилитис В.А. - Опт. и спектр., 1964, т. 16, с. 177.

Г.В.Шляпников, И.П.Шматов
НИИАЭ им. И.В.Курчатова
(Москва)

Я.П.Клявиньш, М.Л.Янсон
ЛГУ им. Д.Стучки
(Рига)

ИНДУЦИРУЕМОЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ КАЛИЯ

Ранее было показано, что возбуждение резонансных состояний $K(4^2P_{3/2})$ и $Na(3^2P_{3/2})$ при облучении паров натрия и калия линиями Ar^+ ОКТ происходит в результате молекулярно-атомных столкновений /1/ и фотодиссоциации /2/. Настоящая работа показывает возможность ещё одного элементарного процесса, дающего заметный вклад в возбуждение атомных состояний в области больших атомных концентраций.

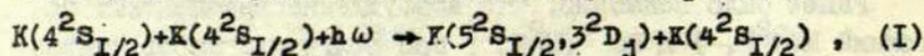
Эксперимент

Исследовалась флуоресценция паров калия при оптическом возбуждении линиями Ar^+ ОКТ. Чтобы достичь максимальную чистоту паров калия, ячейки флуоресценции изготовлялись из специального, бесщелочного стекла. Для регистрации флуоресценции использовался охлаждённый парами жидкого азота ФУ-83. Разложение в спектр велось дифракционным монохроматором ДФС-12.

При концентрации атомов калия выше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ обнаружены инфракрасные линии 1169,0 нм, 1177,2 нм, 1243,4 нм и 1252,3 нм, свидетельствующие о заселении уровней $K(5^2S_{1/2})$ и $K(3^2D_{3/2})$. Молекулярная флуоресценция при этом не наблюдалась, так как линии Ar^+ ОКТ не попадают в полосу поглощения стабильной молекулы K_2 . Поэтому в данном случае возбуждение $5^2S_{1/2}$ и $3^2D_{3/2}$ уровней нельзя объяснить передачей энергии в молекулярно-атомных столкновениях /1/. Из энергетических соображений ясно, что диссоциация молекул

K_2 излучением Ag^+ ОКГ также не может дать атомов $K(5^2S_{1/2})$ и $K(3^2D_3)$. Для выяснения механизма заселения этих уровней снимались зависимости интенсивности инфракрасных линий от мощности лазерного излучения и от концентрации невозбуждённых атомов калия (рис. I).

Линейная зависимость от мощности возбуждения (рис. I) позволяет исключить многофотонные процессы. Это вместе с тем, что получена квадратичная зависимость от концентрации невозбуждённых атомов, даёт основание предполагать, что в данном случае имеет место следующая реакция:



т.е. заселение уровней $5S$ и $3D$ является следствием поглощения кванта лазерного излучения парой сталкивающихся атомов. Заселение резонансных уровней рубидия и цезия в результате аналогичного процесса, но при существенно боль-

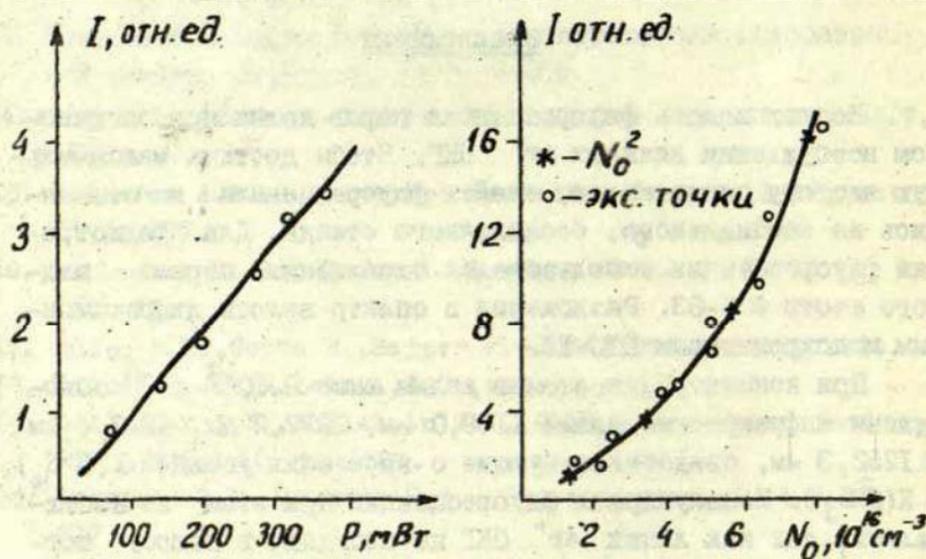


Рис. I. Зависимости интенсивности инфракрасных линий калия от мощности возбуждения и от концентрации невозбуждённых атомов калия.

ших мощностях возбуждения наблюдалось в работе /3/.

Измерения абсолютных квантовых потоков флуоресценции и лазерного излучения позволило определить константу скорости \mathcal{L} этой реакции (таблица).

Уровень	$\lambda_{\text{возб.}}, \text{ нм}$	$\hbar\omega - \hbar\omega_0, \text{ эВ}$	$\mathcal{L}, \text{ см}^5$
3^2D_j	514,5	- 0,26	$2 \cdot 10^{-40}$
	496,5	- 0,17	$0,4 \cdot 10^{-40}$
	488,0	- 0,13	$0,6 \cdot 10^{-40}$
	476,5	- 0,07	$20 \cdot 10^{-40}$
$5^2S_{1/2}$	514,5	- 0,19	$1 \cdot 10^{-40}$
	476,5	- 0,005	$20 \cdot 10^{-40}$

$(\hbar\omega - \hbar\omega_0)$ - разность энергий поглощаемого фотона и возбуждаемого уровня.

Теория

Концентрация атомов $K(5S)$ в результате реакции (I) возрастает по закону:

$$\frac{dN}{dt} = \mathcal{L}(\omega) J(\omega) N_0^2,$$

где $J(\omega)$ - квантовый поток лазера, N_0 - концентрация невозбужденных атомов. Константа реакции $\mathcal{L}(\omega)$ определяется выражением:

$$\mathcal{L}(\omega) = \frac{g_1 g_2}{g_A g_B} \cdot \frac{16\pi^3 \omega d^2(R_\omega) R_\omega^2}{3c \Delta F(R_\omega)} e^{-\frac{U_1(R_\omega)}{T}} \quad (2)$$

и имеет размерность $\text{см}^5 / \text{л} / \text{с}$. Межъядерное расстояние R_ω определяется из условия $U_2(R_\omega) - U_1(R_\omega) - \hbar\omega$; ω - частота поглощаемого фотона; $\Delta F(R_\omega)$ - разность наклонов потенциальных кривых в точке R_ω ; $d(R_\omega)$ - дипольный момент элек-

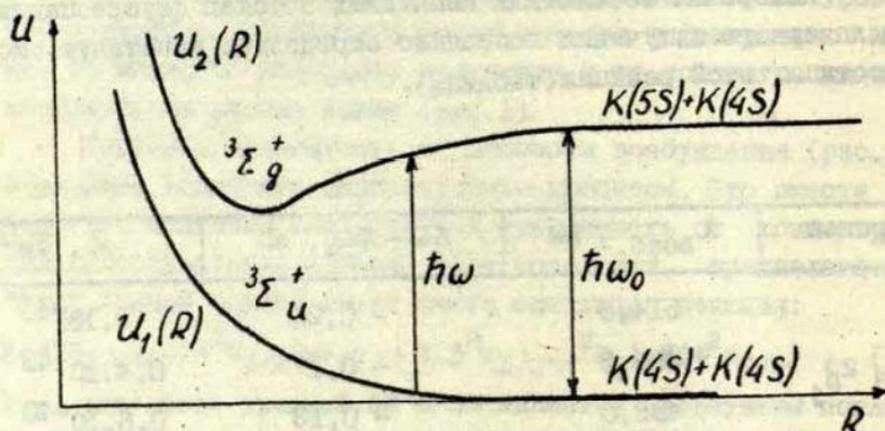


Рис.2. Термы квазимолекулы, качественно иллюстрирующие возбуждение атомов калия

тронного перехода; g_A, g_B - статистические веса свободных атомов; g_1, g_2 - статистические веса нижнего и верхнего термов; T - температура газа. Формула (2) соответствует переходу между термами квазимолекулы, качественно изображенными на рис.2. Такая структура термов наиболее вероятна для реакции (I), поскольку $\hbar\omega$ меньше разности энергий изолированных атомов $\hbar\omega_0$. Если энергия фотона $\hbar\omega$ близка к $\hbar\omega_0$, то переходы в основном происходят на межъядерных расстояниях R_ω , больших по сравнению с размерами атомов. В этой области расстояний дипольный момент $d(R)$ может быть найден во втором порядке теории возмущений с учётом диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействия атомов. В результате получаем:

$$d(R) = \frac{A}{R^2} \quad (3)$$

Множитель A определяется характерными атомными параметрами и имеет величину приблизительно $2 \cdot 10^7$ в.е. Взаимодействие атома калия в основном состоянии и возбуждённого атома на таких расстояниях является ван-дер-ваальсовым и

значительно превышает взаимодействие двух атомов в основном состоянии (константа Ван-дер-Ваальса равняются соответственно $2 \cdot 10^4$ и $3,9 \cdot 10^3$). Используя это обстоятельство, находим из формулы (2)

$$\alpha(\omega) = \frac{g_1 g_2}{g_A g_B} \cdot \frac{8\pi^3 \omega}{9c} \cdot \frac{A^2}{C} \left(\frac{\hbar/\omega - \omega_0}{C} \right)^{5/6}, \quad (4)$$

где C - константа Ван-дер-Ваальса.

При $\hbar/\omega - \omega_0 = 0,005$ эВ формула (4) дает $\alpha \sim 10^{-39} \text{ см}^5$, что неплохо согласуется с результатом эксперимента. Согласно (4) константа $\alpha(\omega)$ увеличивается с возрастанием $|\omega - \omega_0|$. Однако это увеличение должно смениться опадом, поскольку при существенном возрастании $|\omega - \omega_0|$ заметно увеличивается кинетическая энергия, необходимая для протекания реакции (I). Данный вывод подтверждается результатами эксперимента. Аналогичные результаты могут быть получены и для реакции (I), приводящей к возбуждению атомов калия в состоянии $3D$.

Л и т е р а т у р а .

1. Копейкина Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 378.
2. Копейкина Э.К., Янсон М.Л. - Изв. АН Латв. ССР. Серия физ. и техн. наук. 1976, № 3, с. 3.
3. Бонч-Бруевич А.М., Прикельский С.Г., Федоров А.А., Хромов В.В. - ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1733.
4. Остроухова И.И., Смирнов Б.М., Шляпников Г.В. - ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 166.

А.И.Кобылянский

ИВТ АН СССР

(Москва)

С.М.Папернов, Ж.Д.Швежда, М.Л.Янсон

ЛГУ им. П.Стучки

(Рига)

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ И ПРЕДИССОЦИАЦИЯ В ПАРАХ КАЛИЯ, ВОЗБУЖДАЕМЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Исследование возбуждения атомных резонансных состояний в парах щелочных металлов под действием непрерывного лазерного излучения в видимой области спектра /1 - 5/ показало, что можно выделить две основные группы процессов, приводящих к заселению возбужденных атомных состояний: столкновения атомов и молекул и фотораспад электронно-возбужденных молекул. В настоящей работе рассмотрен фотораспад молекул калия под действием лазерного излучения в области 441,6 - 630,0 нм, для чего использовались He - Cd (ЛГ-31), Ar^+ (ЛГ-106М) и лазер на красителях (СР -490). Экспериментальная установка описана в работе /1/.

Для корректного изучения эффективности процессов фотораспада необходимо уметь учитывать роль столкновений, особенно в тех случаях, когда лазерное излучение эффективно возбуждает стабильные электронные состояния молекул. При этом возникает канал передачи электронной энергии от молекул к атомам в столкновениях, протекающих весьма эффективно /1/. Поскольку столкновительный механизм, как правило, более чувствителен к изменению концентраций частиц в парах, то часто удается выделить экспериментальные условия (область давлений паров), при которых роль столкновений становится мала и появляется возможность изучать фотораспад молекул. На основании результатов, полученных при изучении концентрационных зависимостей отношения квантовых потоков атомной и молекулярной флуоресценции по ме-

тодике, развитой в /1/, а также относительной населённости $4^2P_{3/2}$ и $4^2P_{1/2}$ - атомных состояний /6/, такие условия были получены. При концентрации нормальных атомов калия $N_0 < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ основную роль в заселении атомных резонансных состояний $K(4^2P_{3/2, 1/2})$ в рассматриваемой области спектра возбуждения играют процессы фотораспада электронно-возбуждённых молекул калия.

В случае фотодиссоциации (ФД) молекулы K_2 через континуум $V^1\Pi_u$ - состояния (рис.1) эффективное сечение процесса - $\sigma(\omega)$ может быть получено из уравнения стационарности для $4^2P_{3/2, 1/2}$ - состояний, заселяемых в результате ФД и опустошаемых - флуоресценцией:

$$\sum_i \frac{I_i}{h\omega_i} = N_{\text{ом}} \sigma(\omega) \rho, \quad (1)$$

где ω - частота возбуждающего излучения, $\sum I_i/h\omega_i$ - полный квантовый поток атомной флуоресценции на линиях 766,5 и 769,9 нм ($\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), I_i - интенсивность атомной флуоресценции на частоте ω_i , $N_{\text{ом}}$ - полная концентрация не-возбуждённых молекул (см^{-3}), ρ - плотность потока лазерного излучения ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

Абсолютная интенсивность I_i измерялась по методу сравнения с калиброванным источником сплошного спектра - ленточной вольфрамовой лампой, $N_{\text{ом}}$ - по температуре от-ростка с металлом M , ρ - определялась из измерения мощности лазерного излучения и распределения энергии вдоль диаметра луча.

Как показали результаты теоретического и экспериментального исследования ФД молекулы Na_2 через континуум $V^1\Pi_u$ - состояния /8/, наиболее эффективно процесс протекает в спектральной области возбуждения шириной 30-40 нм, где выполняется соотношение $U_2(R) - U_1(R) = h\omega$ и разность потенциальных энергий $\Delta U(R) = U_2(R) - U_1(R)$ возбуждённого $V^1\Pi_u$ и основного $X^1\Sigma_g^+$ - термов достигает максимума. Используя такую предпосылку, для случая K_2 на основании данных /9/ была построена кривая $\Delta U(R)$ (рис.2), которая показала, что пик эффективности ФД через континуум $V^1\Pi_u$ - состоя-

ния ожидается в районе 620,0 - 630,0 нм. Результаты эксперимента, проведенного при $N_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($T = 220^\circ \text{C}$) даны на рис. 3. В соответствии с вышесказанным максимум сечения $\sigma(\omega)$ в районе 620,0 нм однозначно интерпретируется как максимум эффективного сечения ФД молекулы K_2 через континуум $\text{V}^1\Pi_u$ -состояния. Там же приведены результаты теоретического расчёта, проведенного по методике

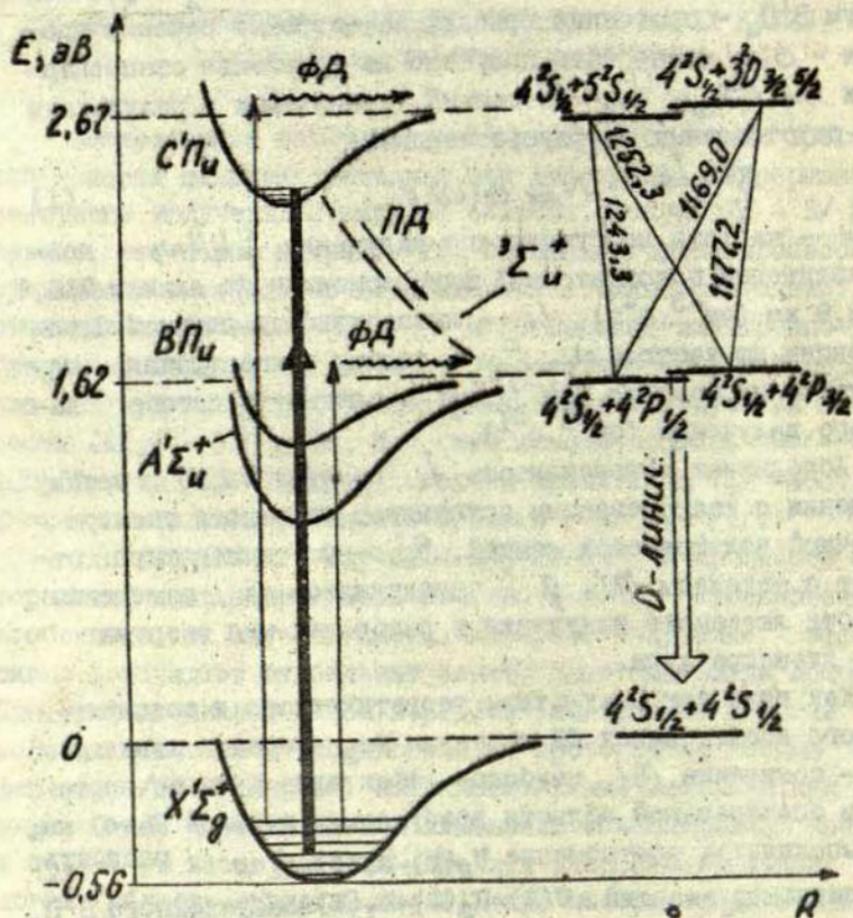


Рис. 1. Схема электронных термов щелочных двухатомных молекул и возможные каналы их фотораспада. Предел разделённых атомов приведен для случая калия.

развитой в /8/ с использованием данных по потенциалам $X^1\Sigma_g^+$ и $V^1\Pi_u$ - состояний из /9/. Как видно, ход кривых удовлетворительно согласуется, различие же в абсолютных величинах сечений $\sigma(\omega)$, с одной стороны, связаны с погрешностями абсолютных измерений в эксперименте, а с другой - большой чувствительностью расчёта к форме потенциальных кривых.

При продвижении в зеленую область спектра возбуждения наблюдается спад величин сечений на $\sim 2,5$ порядка, однако при дальнейшем увеличении частоты возбуждения (457,9 нм и 441,6 нм) был обнаружен быстрый рост величин $\sigma(\omega)$. Этот факт невозможно объяснить ФД через континуум $V^1\Pi_u$ - состояния, а тем более $A^1\Sigma_u^+$ - состояния, для кото-

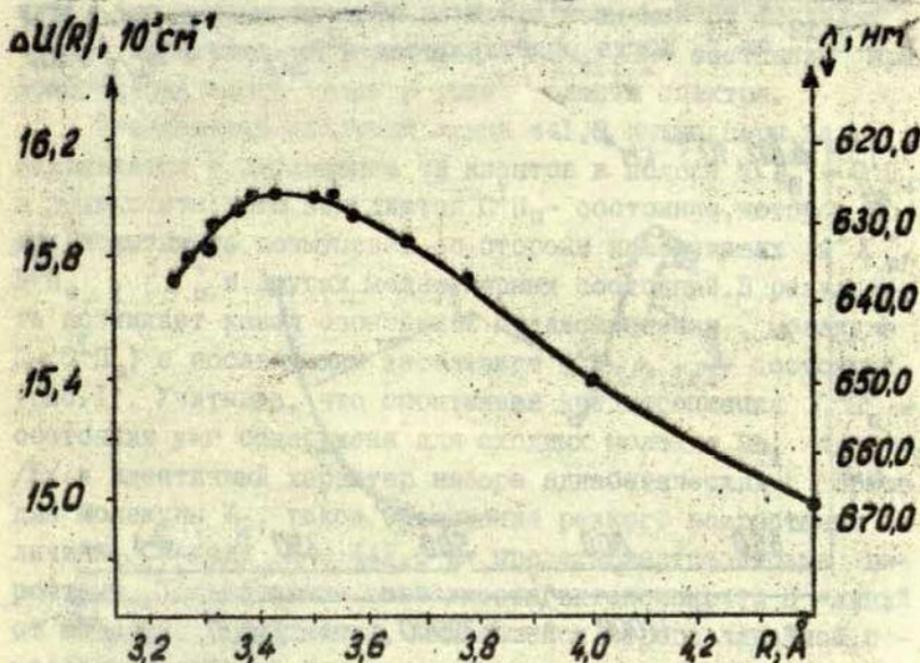


Рис. 2. Разность потенциальных энергий $\Delta U(R)$ молекулы K_2 в $V^1\Pi_u$ и $X^1\Sigma_g^+$ - состояниях, как функция межъядерного расстояния R

рого из-за невыполнения условия $\Delta U(R) = \hbar \omega$ сечения фотодиссоциации на несколько порядков ниже в рассматриваемой области спектра. Такое резкое возрастание эффективности возбуждения $4^2P_{3/2, I/2}$ состояний можно было бы объяснить ФД молекулы K_2 через континуум вышележащих молекулярных состояний, коррелирующих с $3^2D_{5/2, 3/2} + 4^2S_{1/2}$ и $5^2S_{1/2} + 4^2S_{1/2}$ в пределе разделённых атомов (п.р.а.) о последующим каскадным заселением резонансных уровней $3^2D \rightarrow 4^2P$ и $5^2S \rightarrow 4^2P$. При этом должны вывечиваться инфракрасные линии $\Pi 69,0$ нм, $\Pi 77,2$ нм, $\Pi 243,3$ нм и $\Pi 252,3$ нм (рис. I). Однако при изучении относительной заселённости уровней $4^2P_{3/2}$ и $4^2P_{1/2}$ (оцениваемой по отношению интенсивности D - линий I_{D_2}/I_{D_1}) выяснилось, что в случае возбуждения $\lambda = 441,6$ нм в области концентраций $N_0 = 6 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, когда роль процесса $4^2P_{3/2} \rightleftharpoons 4^2P_{1/2} / I_0$

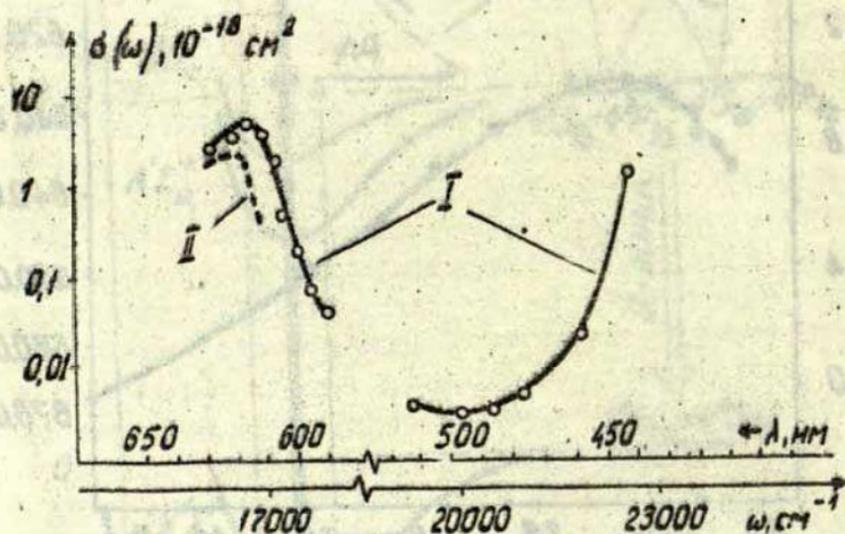


Рис. 3. Зависимость эффективного сечения фотораспада молекулы K_2 от частоты ω возбуждающего излучения. I - эксперимент, II - расчёт для ФД через континуум V_{II} состояния.

становится малой - $I_{D_2} / I_{D_1} = 14$, т.е. наблюдается селективное заселение уровня $4^2P_{3/2}$. Это осуществимо лишь в процессе ФД через континуум состояния, коррелирующего с $3^2D_{5/2} + 4^2S_{1/2}$ в п.р.а. с единственно возможным каскадным дипольным переходом $3^2D_{5/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$ ($\lambda = 1177,2 \text{ нм}$). Используя ФЭУ-83, охлаждаемый жидким азотом, была сделана попытка зарегистрировать переход $1177,2 \text{ нм}$, однако вплоть до концентраций $N_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ нормальных атомов калия это сделать не удалось, хотя чувствительность аппаратуры позволяла регистрировать линии в области $1177,2 \text{ нм}$ на порядок менее интенсивные, чем наблюдаемые резонансные линии $766,5 \text{ нм}$ и $769,9 \text{ нм}$. Это заставило предположить, что механизм, принципиально отличный от ФД, лежит в основе эффективного заселения $4^2P_{3/2, 1/2}$ - состояний при возбуждении паров калия в синей области спектра.

Особенность действия линии $441,6 \text{ нм}$ на пары калия заключается в поглощении её квантов в полосе $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$, в результате чего заселяется $C^1\Pi_u$ - состояние, которое может испытывать возмущение со стороны нижележащих $A^1\Sigma_u^+$, $V^1\Pi_u$, $3\Sigma_u^+$ и других молекулярных состояний. В результате возникает канал спонтанной преддиссоциации молекулы $K_2(C^1\Pi_u)$ с последующим заселением $4^2P_{3/2, 1/2}$ - состояний (рис. I). Учитывая, что спонтанная преддиссоциация $C^1\Pi_u$ - состояния уже обнаружена для сходных молекул $Rb_2 / 4/$ и $Cs_2 / 5/$ и идентичный характер набора адиабатических термов для молекулы K_2 , такое объяснение резкого возрастания величины $G(\omega)$ для $\lambda = 441,6 \text{ нм}$ представляется весьма вероятным. Исследование зависимости интенсивности D-линий от мощности возбуждения, оказавшейся строго линейной, позволило исключить роль многофотонных и ступенчатых процессов в возбуждении D-линий, а с учётом вышесказанного при $N_0 \leq 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ также столкновительных процессов и ФД. Таким образом спонтанная преддиссоциация $C^1\Pi_u$ - состояния молекулы K_2 , на наш взгляд, остается единственным каналом эффективного заселения $4^2P_{3/2, 1/2}$ - состояний при возбуждении паров калия линией $\lambda = 441,6 \text{ нм}$.

Анализ молекулярного спектра $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (рис.4) показал, что одновременно несколько (по крайней мере 6) переходов $v''J'' \rightarrow v'J'$ возбуждается, причем число антистоксовых линий в спектре = 7, (лишь при высоких температурах становится заметно, что имеется ряд очень слабых переходов с числом антистоксовых линий >13), т.е. $v''_{\max} = 7$, что в соответствии с данными /П/ означает, что возбуждаются уровни с $v'_{\max} = 4$. Оценка степени преддиссоциации этой области $C^1\Pi_u$ -состояния по формуле $\Phi_A / (\Phi_A + \Phi_M)$ дала величину 60 %, что указывает на случай слабой преддиссоциации.

Как уже отмечалось ранее, в процессе преддиссоциации молекулы $K_2(C^1\Pi_u)$ заселяется практически только $4^2P_{3/2}$ -

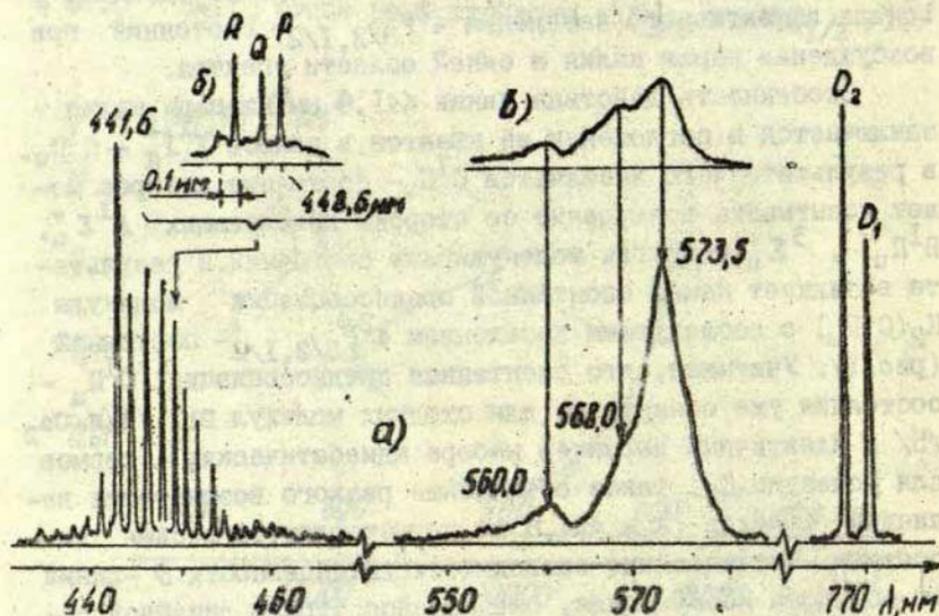
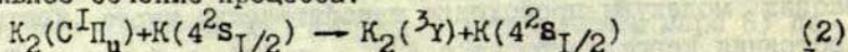


Рис.4. а) Спектр флуоресценции паров калия $\lambda_{\text{лаз}} = 441,6$ нм, $T = 30$ К, спектральная ширина щели $\Delta\lambda = 0,4$ нм. б) Участок спектра, снятый с $\Delta\lambda = 0,02$ нм, отмечены синглетная Q и дублетные P и R серии; в) сплошной спектр, $T = 540$ К

компонента резонансного атомного дублета. Это означает, что распад молекулы происходит адиабатически через континуум состояния, коррелирующего с $4^2P_{3/2} + 4^2S_{1/2}$ в п.р.а. Такими состояниями в соответствии с правилами отбора для преддиссоциации /I2/ и корреляционными диаграммами /I3/ могут быть $V^1\Pi_u$ и $^3\Sigma_u^+$ - состояния. Этот вывод подтверждается исследованием вращательной структуры перехода $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ по измерению степени поляризации на пиках флуоресценции при максимальном разрешении оптической аппаратуры (рис. 4 б). В спектре были обнаружены как синглетные Q, так и дублетные P и R серии со степенью линейной поляризации ~50 % и ~14 % соответственно, что соответствует случаю равномерного опустошения обеих λ -компонент $C^1\Pi_u$ - состояния, ответственных за излучение синглетных и дублетных серий. Такой характер преддиссоциации $C^1\Pi_u$ -состояния могут давать именно $V^1\Pi_u$ и $^3\Sigma_u^+$ - состояния.

Исследование возбуждения $C^1\Pi_u$ - состояния молекулы K_2 линией 441,6 нм показало, что в спектре (рис.4) кроме переходов $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и атомных D-линий при концентрациях $N_0 > 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($T > 250^\circ\text{C}$) наблюдается сплошной спектр в районе 530,0 - 585,0 нм, представляющий самостоятельный интерес для исследования. Увеличение спектрального разрешения аппаратуры не приводило к появлению какой-либо структуры, кроме трех широких максимумов 560 нм, 568 нм и 573,5 нм, причем последний обнаруживал гораздо более сильную зависимость от давления, чем остальные части полосы (рис.4а, в). Это позволило связать появление сплошного спектра в области 573,5 нм с процессами столкновений электронно-возбужденной молекулы $K_2(C^1\Pi_u)$ с невозбужденными атомами $K(4^2S_{1/2})$. В результате такого процесса заселяется неизвестное стабильное триплетное состояние 3Y молекулы K_2 , флуоресценция с которого на отталкивательный основной терм даёт сплошной спектр в районе 573,5 нм (568 нм - 585 нм). Участок сплошного спектра в области 530 - 568 нм можно объяснить переходом с уровня $C^1\Pi_u$ на колебательные уровни v'' основного $X^1\Sigma_g^+$ - состояния, прилегающего к континууму. Эф-

эффективное сечение процесса:



определялось из уравнения стационарности для уровней 3Y -состояния, заселение которого происходит в процессе (2), а опустошение - флуоресценцией.

$$\Phi_{сп} = N_M^* \cdot N_0 \cdot k, \quad (3)$$

где $\Phi_{сп}$ - полный квантовый поток в сплошном спектре в области 568 - 585 нм ($\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), N_0 - концентрация невозбужденных атомов калия, k - константа скорости процесса (2). Определяя концентрацию возбужденных молекул в $C^I\Pi_u$ -состоянии N_M^* из потока молекулярной флуоресценции Φ_M на переходе $C^I\Pi_u - X^I\Sigma_g^+$, т.е. $N_M^* = \Phi_M \tau$, где τ - среднее радиационное время жизни молекулы $K_2(C^I\Pi_u)$, получим из (3):

$$\frac{\Phi_{сп}}{\Phi_M \tau} = k \cdot N_0. \quad (4)$$

Из (4) видно, что величина k определяется из наклона экспериментальной кривой $\Phi_{сп}/\Phi_M = f(N_0)$. Учитывая, что величина τ неизвестна для молекулы $K_2(C^I\Pi_u)$, для оценки было использовано значение $\tau = 19,6$ нс, измеренное в /14/ для случая сходной молекулы $Rb_2(C^I\Pi_u)$. Экспериментальная зависимость $\Phi_{сп}/\Phi_M = f(N_0)$, приведенная на рис.5, дала значение $k \approx 10^{-9} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Величина эффективного сечения $\bar{\sigma}$, определенного в предположении максвелловского распределения сталкивающихся частиц по скоростям из соотношения $k = \bar{\sigma} \cdot \bar{v}$, оказалась $\approx 10^{-14} \text{ см}^2$, т.е. столкновительный процесс перестройки спина в электронно-возбужденной молекуле (2) протекает с высокой эффективностью.

Аналогичные сплошные спектры при возбуждении $C^I\Pi_u$ -состояния наблюдались в рубидии /4/ и натрия /15/, при этом отмечались сходные закономерности, что позволяет связать их появление именно с возбуждением $C^I\Pi_u$ -терма в качестве первоначального акта.

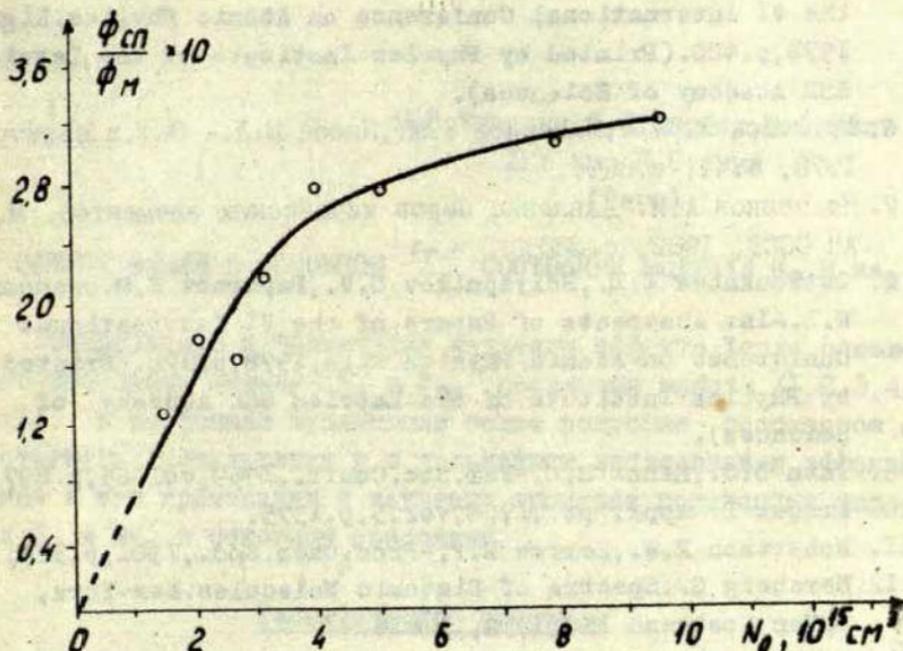


Рис.5. Отношение квантовых потоков в сплошном спектре (568 - 585 нм) и спектре перехода $S^I\Pi_u \rightarrow X^I\Sigma_g^+$ - $\Phi_{сп}/\Phi_M$ как функция концентрации нормальных атомов калия

Л и т е р а т у р а

1. Копейкина Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1976, т.41, с. 378.
2. Klavins J.P., Janson M.L., Shlyapnikov G.V. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics, Riga, 1978, p.285. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences).
3. Папернов С.М., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л. - В кн.: Сенситивизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1975, вып.5, с.71.
4. Врон I.M., Broida H.P. - J.Chem.Phys., 1974, vol.61, p.982.

5. Papernov S.M., Janson M.L. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p.480. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences).
6. Грулевский В.Б., Папернов С.М., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1978, т.44, с.809.
7. Несмеянов А.Н. Давление паров химических элементов. М., АН СССР, 1962, с.380.
8. Ostroukhova I.I., Shlyapnikov G.V., Papernov S.M., Janson M.L. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p.478. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences).
9. Jain D.C., Sahni R.C. - Far. Soc. Contr., 1969, vol.65, p.897.
10. Krause L. - Appl. Opt., 1966, vol.5, p.1375.
11. Robertson E.W., Barrow R.F. - Proc. Chem. Soc., 1961, p.329.
12. Herzberg G. Spectra of Diatomic Molecules. New-York, P. Van Nostrand INC, 1950, p.416.
13. Movre M., Pichler G. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1977, vol. 10, p.2631.
14. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. - Z. Phys., 1970, vol. 232, p.462.
15. Woerdman J.P. - J. Opt. Soc. Am., 1978, vol.68, p.714.

М.Я. Таманис, Р.С. Фербер, О.А. Шмит
 ЛГУ им. П. Стучки
 (Рига)

ЭФФЕКТ ХАНЛЕ В ОСНОВНОМ Σ_g СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛ K_2 И Na_2

Обнаружению и частичному изучению эффекта Ханле основного состояния молекул K_2 и Na_2 посвящены работы /1, 2, 3, 4/ и /5/. В настоящей публикации более подробно сообщается о достигнутых результатах и о дальнейшем исследовании эффекта Ханле и его применении в изучении процесса релаксации молекул K_2 и Na_2 в основном состоянии.

Теоретическое описание

Теоретическое описание явления в аппарате неприводимых тензорных операторов с применением теории возмущения по лазерному полю встречает значительные трудности для больших угловых моментов $J > 10$. По этой причине для расчетов экспериментально наблюдаемых величин использован аппарат $|\Omega\rangle$ -представления /6/. В этом представлении матрица плотности $\hat{\sigma}$ описывается "квазиплотностью вероятности" $\hat{\sigma}(\Omega)$. В пределе больших угловых моментов $\hat{\sigma}(\Omega)d\Omega$ есть вероятность нахождения углового момента \vec{J} в телесном угле $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ вдоль единичного вектора \vec{n} (рис. 1).

Система уравнений для элементов матрицы "квазиплотности вероятности" $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}(\Omega)$ во внешнем магнитном поле имеет вид

$$\dot{\hat{\sigma}}_a(\nu, \varphi) = -V\rho[\hat{\sigma}_b(\nu, \varphi) - \hat{\sigma}_a(\nu, \varphi)]C(\nu, \varphi) + A_s f_{ba} \hat{\sigma}_b(\nu, \varphi) + \lambda - \gamma \hat{\sigma}_a - \omega_a \frac{\partial \hat{\sigma}_a}{\partial \varphi} (I')$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_b(\nu, \varphi) = -V\rho[\hat{\sigma}_b(\nu, \varphi) - \hat{\sigma}_a(\nu, \varphi)]C(\nu, \varphi) - A \hat{\sigma}_b(\nu, \varphi) - \omega_b \frac{\partial \hat{\sigma}_b(\nu, \varphi)}{\partial \varphi} (I'')$$

Здесь σ_a и σ_b есть $\sigma(\nu, \varphi)$ для уровней a и b , связанных лазерным переходом. Первый член в уравнении (I') описывает опустошение и заселение уровня a процессами поглощения и вынужденного испускания, V_p - скорость ($a \rightarrow b$) поглощения, $\sigma(\nu, \varphi)$ - характеризует зависимость вероятности перехода от ν, φ ; произведение $A_3 f_{ba}$, в котором A_3 - скорость спонтанного распада, f_{ba} - фактор Франка-Кондона, определяет скорость заселения уровня a обратными спонтанными переходами; член $\gamma \sigma_a$ характеризует скорость опустошения уровня a релаксационными безизлучательными процессами, а λ - его заселение теми же процессами, в результате которого анизотропное по Ω распределение $\sigma_a(\Omega)$ превращается в изотропное; ω_a - ларморова частота прецессии для основного a уровня ($\omega_a = g_a \mu_B H / \hbar$, где μ_B - магнетон Бора, g_a - фактор Ланде соответствующего состояния, \hbar - постоянная Планка); член $-\omega_a [\partial \sigma_a(\nu, \varphi) / \partial \varphi]$ описывает скорость изменения σ_a из-за вращения магнитного момента вокруг поля \vec{H} . Подобным образом составлено уравнение (II) для уровня b , где A - суммарная скорость спонтанного и безизлучательного распада. Считаем, что выполняется условие возбуж-

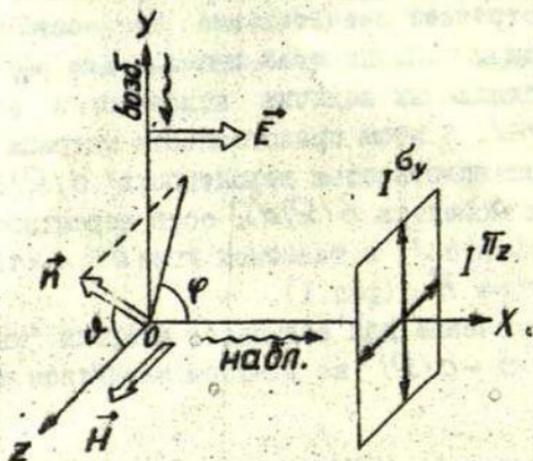


Рис. I. Схема возбуждения и наблюдения флуоресценции в магнитном поле.

дения "широкой" линией /6/.

Чтобы перейти к экспериментально наблюдаемым величинам, следует задаться конкретной геометрией возбуждения - наблюдения и ветвью молекулярного перехода. Эксперименты проведены при возбуждении линейно-поляризованным вдоль оси наблюдения светом (рис.1). В этом случае степень поляризации

$$\rho = (I^{\pi_2} - I^{\sigma_4}) / (I^{\pi_2} + I^{\sigma_4}).$$

Для Q - ветви поглощения и излучения угловой коэффициент поглощения $C^{\sigma}(\vartheta, \varphi) = \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$. В этих условиях интенсивности I^{π_2} и I^{σ_4} выражаются через интегралы:

$$I^{\pi_2} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma_b(\vartheta, \varphi) \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (2)$$

$$I^{\sigma_4} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma_b(\vartheta, \varphi) \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \, d\vartheta \, d\varphi.$$

$\sigma_b(\vartheta, \varphi)$ находится из системы уравнений (1) при условии стационарности $\dot{\sigma}_a(\vartheta, \varphi) = 0$ и $\dot{\sigma}_b(\vartheta, \varphi) = 0$, используя разложение матрицы плотности $\sigma_{a,b}(\vartheta, \varphi)$ в ряд Фурье с четными членами по переменной φ , как это предложено в /6/.

В соответствии с (2) степень поляризации всегда равна нулю при $H = 0$. Эффект Ханле возбуждённого состояния вызывает появление отрицательных степеней поляризации при $\omega_b \geq A$, в то время как эффект Ханле основного состояния - положительных степеней поляризации при $\omega_a \geq \gamma_a$. Амплитуда эффекта Ханле основного состояния зависит от параметра оптической накачки $x = \beta\rho/\gamma$. Вид результирующего контура зависит от соотношения полуширин обоих контуров и от плотности мощности возбуждающего излучения.

Экспериментальная установка.

Блоксхема экспериментальной установки изображена на рис.2. Ячейки флуоресценции с парами Na_2 и K_2 находились между полюсами электромагнита (ЕМ), дающего поле до 13кГс в зазоре 15 мм. Из-за узости зазора верхняя часть печи (П) прогревалась горячим воздухом. Необходимое давление

паров определялось нижней печкой, в которой находился от-
росток с металлом. Молекулы K_2 возбуждались He-Ne лазером
ЛГ-36А $\lambda = 632,8$ нм, а молекулы Na_2 возбуждались Ar^+
лазером $\lambda = 488,0$ нм, монохроматор (ДФС-12) выделял из
спектра флуоресценции необходимую линию. Излучение реги-
стрировалось ФУ-79 и счётчиком фотонов (СФ). Коммутирую-
щий блок (К) управлял анализатором (А) и синхронно запускал
для регистрации I^{π_2} и I^{σ_y} счётчики (N_1 и N_2). Такая
система дала возможность достичь необходимой точности из-
мерений путем накопления сигнала.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально измерялась степень поляризации излу-
чения в зависимости от интенсивности магнитного поля H при

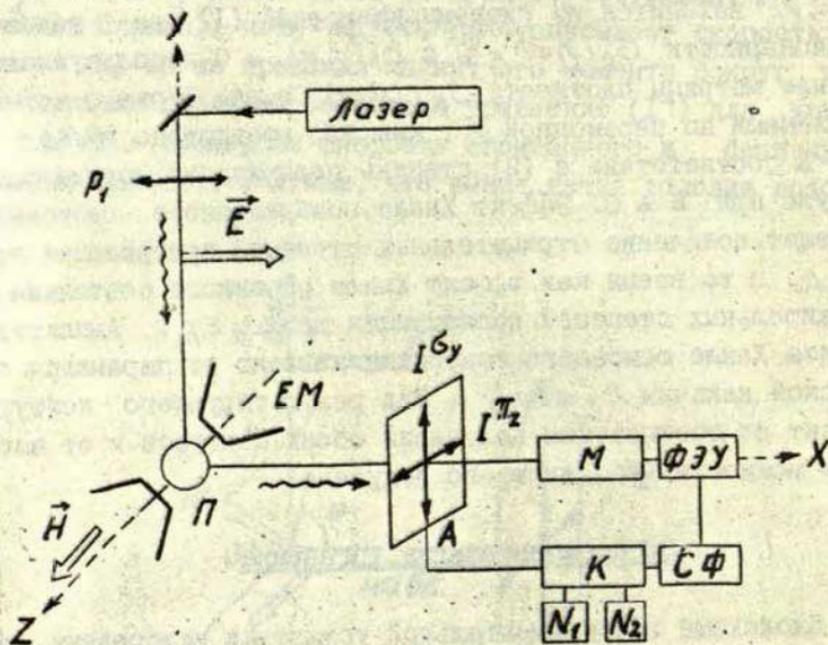


Рис.2. Блок-схема экспериментальной установки для измерения $P = P(H)$

разных давлениях паров металлов и разных плотностях мощности накачивающего излучения.

Линия 632,8 нм He-Ne лазера в молекулах K_2 вызывает переход $(v'' = 1, J'' = 72) X' \Sigma_g^+ \rightarrow (v' = 8, J' = 72) B^1\Pi_u/7/$ с последующим высвечиванием серии линий в переходах на основное состояние. Регистрация велась на линии Q_{16} .

Точки рис.3 получены при ослабленном возбуждении, когда плотность мощности не превышала $0,05 \text{ Вт.см}^{-2}$ (излучение лазера ЛГ-36А ослаблено до величины менее 1 мВт, диаметр луча 1,6 мм, модовый режим TEM_{00q}). В этих условиях зависимость $P(H)$ есть часть контура Ханле возбуждённого $(8,72) B^1\Pi_u$ -уровня K_2 , неискаженного мощностью лазерного поля. На рисунке приведена лишь половина симметричного по H контура. Недостаточная величина магнитного поля не позволила получить весь контур Ханле, однако, проведенная методом наименьших квадратов вариацией одного параметра теоретическая кривая (сплошная кривая на рис.3) позволила определить величину \mathcal{E}_b/Λ . Из

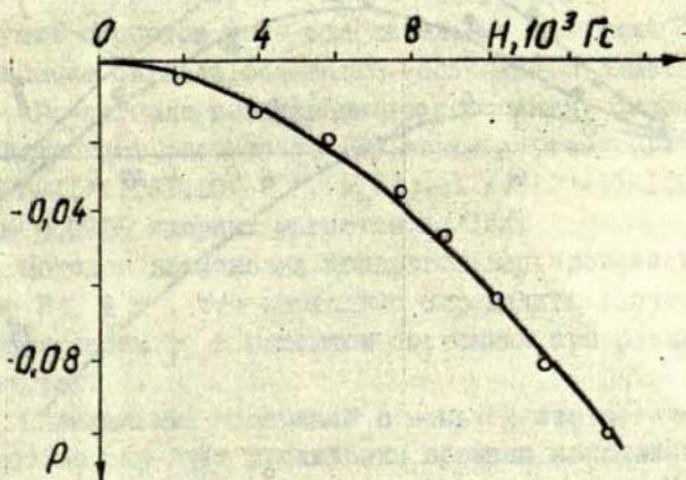


Рис.3. Контур Ханле возбуждённого уровня $(8,72) B^1\Pi_u$: геометрия эксперимента соответствует изображаемой на рис.1

усредненных по серии экспериментов значений, принимая величину g_b фактора равной $g_b = 1/J'(J'+1) = 1,903 \cdot 10^{-4}$, определено время $\tau = A^{-1} = (11,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$ с. Измерения производились при температуре $T=523$ К, соответствующей концентрации атомов калия $N_K = 7,3 \cdot 10^{14}$ см⁻³ и молекул $N_{K_2} = 1,2 \cdot 10^{12}$ см⁻³ /8/. При таких концентрациях, соответствующих давлению 0,05 тор, уширение контура столкновениями практически не проявляется из-за короткого времени спонтанного распада: столкновения с сечением 10^{-14} см² уменьшили бы τ на 0,6 %. Об этом свидетельствуют также экспериментальные данные о концентрационной зависимости времени жизни $(V^I_{II})_{K_2}$, полученные в /9,10/ методом сдвига фаз и аналогичные данные по $(V^I_{II})_{Na_2}$ /11/. Следовательно, можно принять, что измеренное в настоящей работе по эффекту Ханле время жизни $(b,72)V^I_{II}$ -состояния молекулы K_2 соответствует времени спонтанного распада.

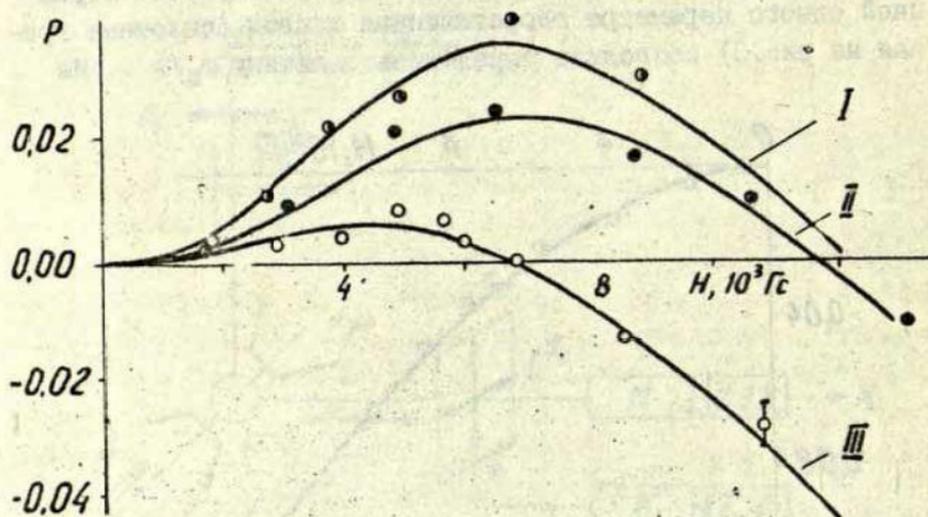


Рис. 4. Изменение степени поляризации P от H при различных T . ($\rho_{\text{возб.}} \approx 1 \text{ Вт. см}^{-2}$). I - 467 К, $\gamma = 0,7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; II - 483 К, $\gamma = 0,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; III - 499 К, $\gamma = 1,2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$

Следует обсудить правомерность определения g , - фактора. Для $J'=72$, $\tau \approx 10^{-8}$ с влиянием спина ядер можно пренебречь, однако, $g_{J'} = I/J'(J'+I)$ имеет для $J'=72$ очень малую величину $1,9 \cdot 10^{-4}$, которая только в ~ 20 раз превышает величину вращательного фактора Ланде, если принять, что последний для возбуждённого В-состояния примерно такой же, как и для основного Х-состояния. Это может внести в эффективный фактор Ланде ошибку около 5 %.

Учитывая это, принимаем, что методом эффекта Ханле определено время спонтанного распада уровня $(v'=8, J'=72)B^1\Pi_u$ состояния K_2 , равное $\tau_j = (11,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-9}$ с.

Точки рис. 4 получены при плотности мощности возбуждения $\rho \approx 1$ Вт.см $^{-2}$ и при разных температурах отсotka с калием. При таком ρ ожидается заметное выстраивание основного состояния $|I\rangle$.

Приведенные на рис. 4 измеренные значения $P(H)$ ясно демонстрируют наличие двух конкурирующих эффектов - сигнала Ханле основного $(v'=1, J'=72)X^1\Sigma_g^+$ и возбуждённого $(v'=8, J'=72)B^1\Pi_u$ -уровней, связанных лазерным $X \rightarrow B$ переходом. Растущие с ростом поля положительные значения $P(H)$ есть проявление сигнала основного состояния, а заметный спад при $H \geq 6$ кГс-сигнала возбуждённого состояния. Сплошные кривые соответствуют расчёту по (2), решая систему (1) при значениях $A = (1/11,6) \cdot 10^9$ с $^{-1}$, $g_b = g_{J'} = I/J'(J'+I) = 1,9 \cdot 10^{-4}$, $g_a = g_x = 0,0216$ ядерных магнетонов $|I2\rangle$.

Методом наименьших квадратов варьировались два параметра $B\rho$ и γ , что позволило определить значения скорости релаксации γ в основном состоянии при различных температурах.

Специальные измерения с меньшей статистической погрешностью (за счёт увеличения времени накопления одноэлектронных импульсов до 1 часа при каждом значении H ; скорость счёта ~ 200 имп./с) проведенные при температуре калия $T=465$ К в области $H=0 \pm 2$ кГс показали наличие отрицательных значений степени поляризации в этой области (рис. 5. а) выходящих за пределы случайной ошибки. Отметим,

что величина ошибки определена из распределения случайной величины $P_i(N)$ и соответствует доверительному интервалу 2σ ; построение гистограммы распределения подтвердило удовлетворительное выполнение закона нормального распределения случайных погрешностей. Проведенная при параметрах, определенных из полного контура ($X=3$, $\gamma=0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$), теоретическая кривая (пунктир, рис.5.а) также имеет подобную структуру, хотя и с меньшими амплитудами отрицательных значений. Появление такого дополнительного узкого максимума при $N=0$ (более выраженного при $X>5$, рис.5.б) объясняется резонансом гексадекапольного момента основного уровня /6/.

Контрольные измерения были проведены при $T=540 \text{ К}$, $N_K = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. в условиях, когда релаксационные столкновения настолько уменьшают X , что гексадекапольный момент не должен проявляться. И действительно, как видно из рис.5а, отрицательные значения степени исчезли. Этот факт практически исключает возможность обусловленности структуры какими-либо неучтенными систематическими ошибками.

На наш взгляд, хотя вопрос несомненно требует дальнейшего количественного подтверждения, наблюдаемая структура зависимости $P(N)$ в области малых полей при максимальном достигнутом в наших экспериментах на K_2 параметре оптической накачки выходит за пределы экспериментальных погрешностей и качественно подтверждает наличие предсказанного в теоретической работе /6/ эффекта разрушения возникающей в $(v''=1, J''=72)X' \Sigma_g^+$ -состоянии когерентности $\Delta M'' = 4$ магнитным полем.

Подобные эксперименты были проведены на молекулах Na_2 . Возбуждение производилось линией $\lambda = 488,0 \text{ нм}$ Δr^+ лазера, которая в молекулах Na_2 вызывает переход $(2,99)X' \Sigma_g^+ \rightarrow (7,99)B^1\Pi_u /13/$. На рис.6 представлены экспериментальные значения $P(N)$ при разных плотностях мощности возбуждающего излучения и при разных температурах. Непрерывные кривые соответствуют расчёту с использованием следующих констант: $A=(1/6,41) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} /14/$, $\epsilon_a = \epsilon_r = 0,0389$ ядерных магнетонов /12/ и $\epsilon_b = \epsilon_j = 1/99(99+1)$ магнетонов Бора.

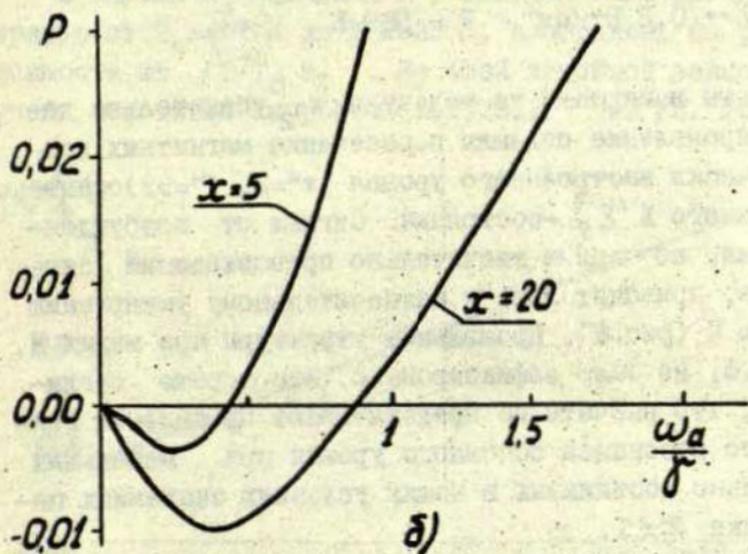
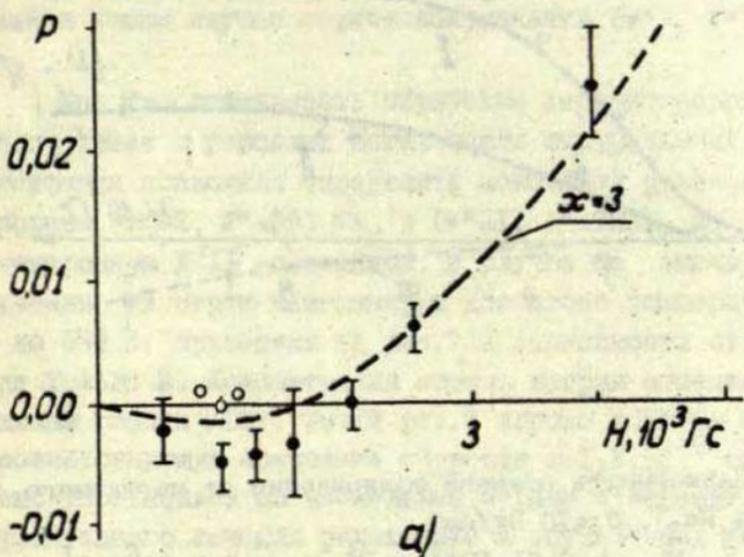


Рис. 5. Зависимость степени поляризации от магнитного поля, демонстрирующая наличие отрицательных значений ρ в области $H < 2$ кГс; а) мощность лазера $\rho \approx 1$ Вт/см².
 • - при $T=465$ К, ○ - при $T=540$ К. б) расчёт согласно (1) - (2).

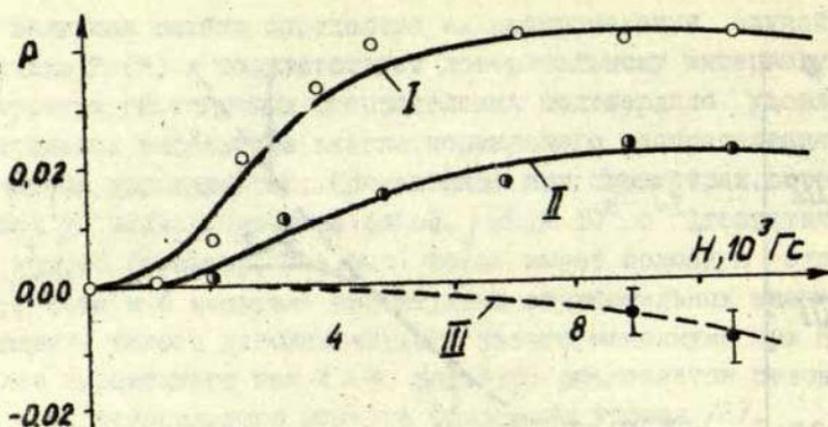


Рис.6. Зависимость степени поляризации от магнитного поля для Na_2 . $\rho \approx 10 \text{ Вт/см}^2$.
 I - 523 К, $N_{\text{Na}} = 0,81 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 0,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$;
 II - 589 К, $N_{\text{Na}} = 5,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 1,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$;
 III - $\rho \approx 0,3 \text{ Вт/см}^2$, $T = 589 \text{ К}$

Результаты измерений на молекулах Na_2 убедительно демонстрируют проявление сигнала пересечения магнитных подуровней оптически выстроенного уровня ($v''=2$, $J''=99$) основного электронного $X^1\Sigma_g^+$ -состояния. Сигнал от возбуждённого состояния, по ширине значительно превосходящий сигнал основного, приводит лишь к незначительному уменьшению P при больших H (рис.6). Проявление структуры при малых H , подобной рис.5, не было зафиксировано. Это хорошо согласуется с тем, что расчёты не предсказывают проявления гексадекапольного резонанса основного уровня при небольших экспериментально достижимых в наших условиях значениях параметра накачки $x \leq 1$.

Проведённые нами специальные измерения на K_2 и Na_2 при $\bar{E} \approx 10^2$ (рис.2) показали отсутствие зависимости степени поляризации P от магнитного поля во всем диапазоне полей $H = 0 - 13 \text{ Гс}$ независимо от плотности мощности возбуждения и температуры паров. Это подтверждает, на наш взгляд,

факт выполнения приближения возбуждения "квазиширокой" линией в нашем случае оптической накачки (ν'' , J'')- уровней Na_2 , K_2 .

Как уже отмечалось, обработка зарегистрированных сигналов Ханле в условиях оптического выстраивания основного состояния позволила определить константу релаксации γ для уровней ($\nu''=2$, $J''=99$) Na_2 и ($\nu''=1$, $J''=72$) K_2 в основном электронном $X^1\Sigma_g^+$ -состоянии. В случае Na значения γ , полученные из серии измерений в диапазоне температур от 538 К до 589 К, приведены на рис.7 в зависимости от $\sqrt{T/T_0} N_{\text{Na}}$, где $T_0=538$ К. Концентрация атомов натрия определялась по данным работы [15]. Точки рис.7 хорошо ложатся на прямую, соответствующую константе скорости $k=1,7 \cdot 10^{-9}$ см³/с. Получено усредненное по нескольким сериям измерений значение эффективного сечения релаксации в соударениях $\text{Na}_2 + \text{Na}$, равное $\sigma(\text{Na}_2 + \text{Na}) = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$ см².

В случае K_2 значения γ , полученные в диапазоне температур от $T_0=467$ К до $T=525$ К, изображены на рис.8 в зависимости от $\sqrt{T/T_0} N_K$. Из этой линейной зависимости получена константа скорости $k=1,75 \cdot 10^{-9}$ см³/с. Усредненное

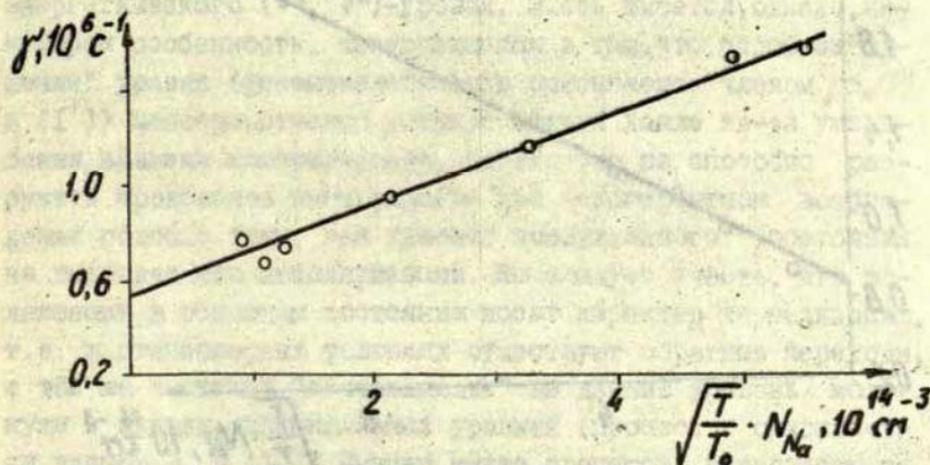


Рис.7. Зависимость скорости релаксации γ от концентрации атомов натрия.

по различным сериям измерений значение эффективного сечения релаксации при столкновениях K_2+K составляет $\sigma(K_2+K) = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Полученные методом эффекта Ханле константы релаксации γ имеют смысл обратного времени разрушения поперечного выстраивания /16/ основного (v'' , J'') уровня (γ определялась в экспериментальных условиях слабой накачки $X \ll 1$, откуда можно пренебречь когерентностью выских порядков / $\Delta M''/ = 4$). Вклад в γ вносят релаксационные процессы, обсужденные в /17/, как то: (I) деориентация в пределах (v'' , J''), (II) уход с (v'' , J'')-уровня, (III) диффузия частиц из-под луча. Первые два процесса, из которых второй есть основания считать доминирующим, определяют суммарное эффективное сечение релаксации когерентности, т.е. поперечной компоненты выстраивания. Для сравнения в таблице приведены эффективные сечения релаксации поперечной компоненты выстраивания (эффектом Ханле) и сечения релаксации продольной компоненты выстраивания, измеренные

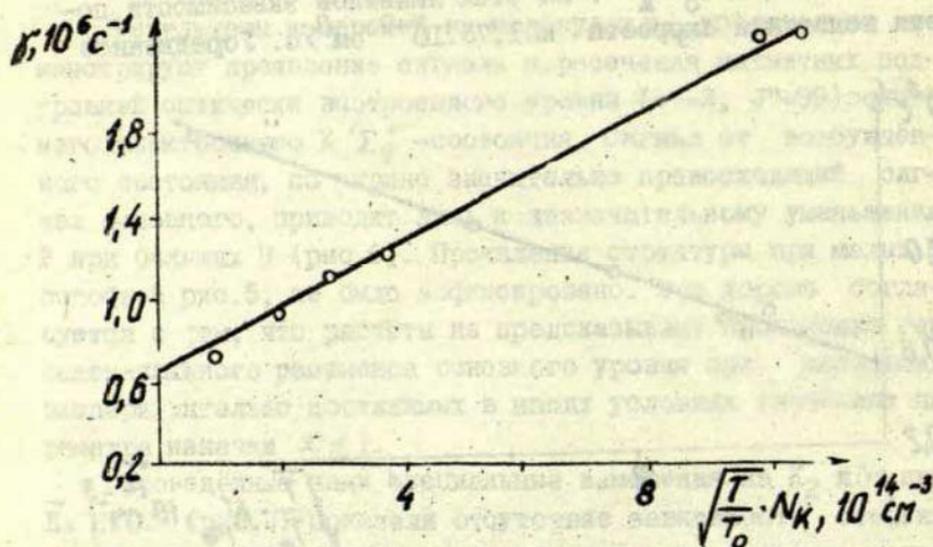


Рис.8. Зависимость скорости релаксации γ от концентрации атомов калия

Суммарные эффективные сечения столкновительной релаксации, полученные методами эффекта Ханле и абсолютных интенсивностей

(v'', J'') -уровень $X' \Sigma g'$ -состояния.	Столкновения $A_2 + A$	Эфф. сечение $\sigma (A_2+A)$, 10^{-14} см^2		
		эффект Ханле	абс. интенс. /I/	расчёт /I8/
(2,99) Na_2	$\text{Na}_2 + \text{Na}$	$2,0 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,5$	1,6
(1,72) K_2	$\text{K}_2 + \text{K}$	$2,5 \pm 0,5$	2 ± 1	2,6

ранее методом абсолютных интенсивностей /I/.

Как видно из таблицы, полученные по эффекту Ханле сечения в пределах ошибок совпадают с измеренными сечениями, которые были получены при некогерентном возбуждении, имеющими смысл релаксации продольного выстраивания. Этот экспериментально установленный факт хорошо согласуется с представлением о том, что преобладающим механизмом столкновительной релаксации является "уход" молекул с данного энергетического (v'', J'') -уровня. Здесь имеется, однако, некоторая особенность, заключающаяся в том, что подобное "тушение" уровня (феноменологически описываемое членом $\gamma \sigma_a(\Omega)$ в (I')) непосредственно уширяет сигнал Ханле из-за уменьшения времени когерентности. Однако оно не способно разрушить продольное выстраивание при некогерентном возбуждении подобно тому, как тушение возбуждённого состояния не вызывает его деполаризации. Но следует учесть, что релаксация в основном состоянии носит характер термализации, т.е. в стационарных условиях осуществляют обратные переходы, с той же частотой "поставляющие" на данный уровень молекулы с других, ненакачанных уровней (процесс описывается членом λ в (I')). Именно такие процессы, выравнивающие распределение заселенности ансамбля уровней (v'', J'') по M'' , вызывают релаксацию оптической накачки при некогерентном возбуждении, что проявляется экспериментально, в частности,

в тенденции к восстановлению степени поляризации флуоресценции, соответствующей изотропной заселенности по M^0 . Таким же образом проявляется релаксация при диффузии молекул из-под лазерного луча и под луч.

Как и следовало ожидать, метод эффекта Ханле дает меньшую ошибку, так как нет необходимости измерять интенсивность спектральной серии. Ошибка (табл. I) определена по разбросу результатов. Основной причиной ошибки является малая амплитуда сигнала при слабых (в случае малых концентраций предельно слабых) световых потоках, что приводит к необходимости использовать длительные времена накопления и позволяет снять весьма ограниченное число точек $P(N)$.

Следует полагать, что дальнейшее развитие метода, в частности, возможность варьирования в более широких пределах частоты и мощности возбуждающего лазерного излучения сделает эффект Ханле оптически выстроенных либо ориентированных основных уровней двухатомных молекул важным источником информации о релаксационных процессах в основном электронном состоянии, а также о магнитных свойствах (v'' , J'')-уровней.

Л и т е р а т у р а

1. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 116.
2. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - В кн.: Теоретическая спектроскопия. М., 1977, с. 17.
3. Фербер Р.С. - Изв. АН Латв. ССР, 1978, № 8, с. 85.
4. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamanis M.Ya. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p. 345. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences).
5. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - В кн.: Тезисы VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Петрозаводск, 1978, ч. 2, с. 92.
6. Ducloy M. - J. Phys. B.: At. Mol. Phys., 1976, vol. 9, p. 357.

7. Tango W.I., Link I.K., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1968, vol. 49, p.4264.
8. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., изд.АН СССР, 1961, 392 с.
9. Tango W.J., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1970, vol.53, p.3094.
10. Baumgartner G., Demtröder W., Stock M. - Z.Physik, 1970, Bd.232, S.462.
11. Demtröder W., Stetzenbach W., Stock M., Witt J. - J.Molec. Spectr., 1976, vol.61, p.382.
12. Brooks R.A., Anderson C.H., Ramsey N.F. - Phys.Rev.A, 1964, vol.136, p.64.
13. Demtröder W., McClintock M., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1969, vol.51, p.5495.
14. McClintock M., Demtröder W., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1969, vol.51, p.5509.
15. Fairbank W.H., Hänsch T.W., Schawlow A.L. - JOSA, 1975, vol.65, p.199.
16. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л., ЛГУ, 1975, 191 с.
17. Drullinger R.E., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1973, vol.59, p.4225.
18. Фербер Р.С. - В кн.: Тезисы IX Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике. М., 1978, ч.2, с.54.

СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРИ СПИНОВОМ ОБМЕНЕ

1. Введение.

Скорости переходов между зеемановскими и сверхтонкими компонентами атомов щелочных металлов в основном состоянии при столкновениях между собой определяются главным образом процессом спин-обмена. Спин-обменные столкновения не меняют поляризацию системы $\langle \underline{F} \rangle$ (\underline{F} - полный угловой момент электронов и ядер), но приводят к релаксации среднего спина в условиях, когда частота сверхтонкого перехода Ω значительно больше частоты спин-обменных столкновений Z . При малой поляризации кинетические релаксационные уравнения для средних компонент полного момента в верхнем ($\langle \underline{F}^+ \rangle$) и нижнем ($\langle \underline{F}^- \rangle$) сверхтонком состоянии с квантовыми числами $F^+ = I + 1/2$ и $F^- = I - 1/2$ имеют вид /1/:

$$\langle \dot{F}_\lambda^+ \rangle = -Z \frac{2I(2I-1)}{3(2I+1)^2} \langle F_\lambda^+ \rangle + Z \frac{(2I+2)(2I+3)}{3(2I+1)^2} \langle F_\lambda^- \rangle, \quad (I)$$

$$\langle \dot{F}_\lambda^- \rangle = Z \frac{2I(2I-1)}{3(2I+1)^2} \langle F_\lambda^+ \rangle - Z \frac{(2I+2)(2I+3)}{3(2I+1)^2} \langle F_\lambda^- \rangle,$$

причем индекс λ ($\lambda = 0, +1$ и -1) нумерует сферические компоненты F_λ . Из этих уравнений следует сохранение полной поляризации $\langle F_\lambda \rangle = \langle F_\lambda^+ \rangle + \langle F_\lambda^- \rangle = F_\lambda^{const}$ и релаксация компонент среднего спина $\langle S_\lambda \rangle = I/(2I+1) (\langle F_\lambda^+ \rangle - \langle F_\lambda^- \rangle)$ со скоростью спин-обмена к некоторой постоянной величине S_λ^∞ . Связь S_λ^∞ с F_λ^{const} устанавливается через спиновую температуру.

Особенность релаксации, связанная со спин-обменом,

проявляется при условии $\omega_0 \ll z$ (зеemanовские частоты прецессии ω^+ и ω^- равны и противоположны по значку $\omega^+ = -\omega^- = \omega_0$) в возникновении узкой компоненты спектра на частоте $\omega_\infty = \frac{3(2I+1)}{3+4I(I+1)} \omega_0$ с шириной, пропорциональной ω_0^2/z /1/.

На фоне сильного сужения линии при условии $\omega_0 \ll z$ проявляются более слабые механизмы релаксации, дающие её остаточное уширение. К ним относится, в частности, релаксация спина димера $M_A M_B$ во время его движения по отталкивательному триплетному терму $d^3 \Sigma_u$. Механизм этой релаксации качественно подобен механизму релаксации спина атома щелочного металла M при столкновении с атомом инертного газа X в результате движения MX по отталкивательному терму $X^2 \Sigma$ /2/. В настоящей работе дана оценка сечения релаксации спина системы $M_A M_B$ в рамках асимптотического метода оценки взаимодействия /3/.

II. Релаксационные уравнения для матрицы плотности атома M .

Релаксационное уравнение для спиновой матрицы плотности ρ атома $M(^2S)$, подвергающегося столкновениям с идентичными атомами M , получается из релаксационного уравнения для матрицы плотности ρ_{AB} пары атомов M_A и M_B . Последнее имеет вид

$$\dot{\rho}_{AB} = N_B \langle v \rangle \int_0^\infty \int \mathcal{P} b db [S \rho_{AB} S^\dagger - \rho_{AB}], \quad (2)$$

где S - матрица рассеяния атомов M_A и M_B и $\langle v \rangle$ означает усреднение по относительным скоростям столкновения кинетических коэффициентов, возникающих после перемножения матриц. Уравнение для ρ следует из (2) после усреднения ρ_{AB} по состояниям атома M_B и отождествления соответствующих параметров в матрицах плотности атомов M_A и M_B /4/.

Если матрица рассеяния вычисляется только с учётом спинового обмена, т.е. расфазировки, вводимой движением

димера по синглетному и триплетному термам, то она имеет вид

$$S = {}^1P S^{(1)} + {}^3P S^{(3)} \quad (3)$$

где 1P и 3P - операторы проектирования в синглетное и триплетное состояния, а $S^{(1)}$ и $S^{(3)}$ - диагональные матрицы рассеяния в этих состояниях. В полуклассическом приближении, когда относительное движение атомов описывается траекторией с прицельным параметром b , $S^{(1)}$ и $S^{(3)}$ выражаются через соответствующие фазы рассеяния $\delta^{(1)}$ и $\delta^{(3)}$:

$$S^{(1)} = \exp[2i\delta^{(1)}(b)]; \quad S^{(3)} = \exp[2i\delta^{(3)}(b)]. \quad (4)$$

Тогда из (2), (3) и (4) следует известное уравнение для ρ , которое в обобщенном виде будет выведено ниже.

Для учёта деполяризации спина в гамильтониан обменного взаимодействия должен быть добавлен дополнительный член, отвечающий взаимодействию спина с магнитным полем, индуцированным относительным движением атомов. По аналогии со случаем столкновения M-X /2/ гамильтониан указанного взаимодействия имеет вид

$$H_{c-o} = \hbar \Lambda(R) (\underline{S}_A + \underline{S}_B), \quad (5)$$

где $\Lambda(R)$ должно быть вычислено в приближении, учитывающим возникновение магнитного поля вследствие движения электронов при их увлечении молекулярной осью. Гамильтониан (5) при дополнительном учёте обменного взаимодействия приводит к матрице рассеяния вида

$$S = ({}^1P S^{(1)} + {}^3P S^{(3)}) \exp[i\lambda \underline{l} (\underline{S}_A + \underline{S}_B)], \quad (6)$$

где \underline{l} - единичный вектор, направленный по относительному угловому моменту и

$$\lambda(b) = \int_{a^3 \Sigma^+} \Lambda(R) dt. \quad (7)$$

Вывод уравнения для ρ сводится теперь к вычислению шпура по индексам электронного и ядерного спина атома M_A при

подстановке в (2) явного выражения для операторов через спины \underline{S}_A и \underline{S}_B :

$$\begin{aligned} {}^1P &= \frac{1}{4} - \underline{S}_A \underline{S}_B, \\ {}^3P &= \frac{3}{4} + \underline{S}_A \underline{S}_B, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \exp[i\lambda \underline{l}(\underline{S}_A + \underline{S}_B)] &= [\cos \lambda/2 + 2i \sin \lambda/2 (\underline{l} \underline{S}_A)] \times \\ &\times [\cos \lambda/2 + 2i \sin \lambda/2 (\underline{l} \underline{S}_B)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Одновременно при этом следует выполнить усреднение по всем возможным ориентациям вектора \underline{l} (условие изотропных столкновений).

Если матрицу плотности ρ представить в виде

$$\rho = \gamma + A \cdot \underline{S}, \quad (10)$$

где γ и A зависят от переменных ядерного спина, то релаксационное уравнение принимает вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} - \frac{1}{T}(4\gamma \langle \underline{S} \rangle - A) \underline{S} + \frac{2ik}{T} [\langle \underline{S} \rangle \cdot \underline{S}, \rho] = \\ = \langle n \nu \int_0^{\infty} 2\pi b db \frac{16}{3} \sin^2 \lambda/2 \rangle \gamma \langle \underline{S} \rangle \underline{S}; \quad \langle \underline{S} \rangle = Sp(\rho \underline{S}). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \langle n \nu \int_0^{\infty} (1 - \cos \Delta) b db \rangle + \frac{4\pi}{3} \langle n \nu \int_0^{\infty} \sin^2 \lambda/2 \cos^2 \Delta b db \rangle, \\ \frac{2k}{T} &= \langle n \nu \int_0^{\infty} \sin \Delta b db \rangle - \frac{16\pi}{3} \langle n \nu \int_0^{\infty} \sin^2 \lambda/2 \sin \Delta \cos \Delta b db \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

причем $\Delta(b)$ равно разности фаз рассеяния в синглетном и триплетном состояниях. При $\lambda = 0$ уравнение (II) и параметры (12) сводятся к известным ранее /4/.

Релаксационные уравнения (I) для $\langle F_{\lambda} \rangle$ получаются из (II) после добавления в правую часть (II) динамического члена сверхтонкого взаимодействия и расщепления уравнений для диагональных и недиагональных по F^+ , F^- элементов матрицы плотности при условии $\Omega \gg Z$ (секулярное приближение). При этом к диагональным членам в (I) добавятся дополнительные вклады, обусловленные деполаризации электронного спина. Характер этого вклада проще всего усмотреть, записав

релаксационное уравнение для спина в отсутствии сверхтонкого взаимодействия. Умножая обе части (II) на \underline{S} и усредняя по всем состояниям, получим релаксационное уравнение для среднего спина

$$\frac{d\langle \underline{S} \rangle}{dt} = - \langle n \sigma \sigma \rangle \langle \underline{S} \rangle, \quad (13)$$

в котором σ имеет смысл сечения релаксации,

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi \int_0^{\infty} \sin^2 \lambda/2(b) b db. \quad (14)$$

При $\lambda = 0$ спиновое состояние пары атомов не меняется, как это и должно быть при чистом спин-обмене. При $\lambda \neq 0$ для каждого столкновения спин пары переориентируется, и эта переориентация при усреднении по всем возможным направлениям \underline{S} ведет к релаксации.

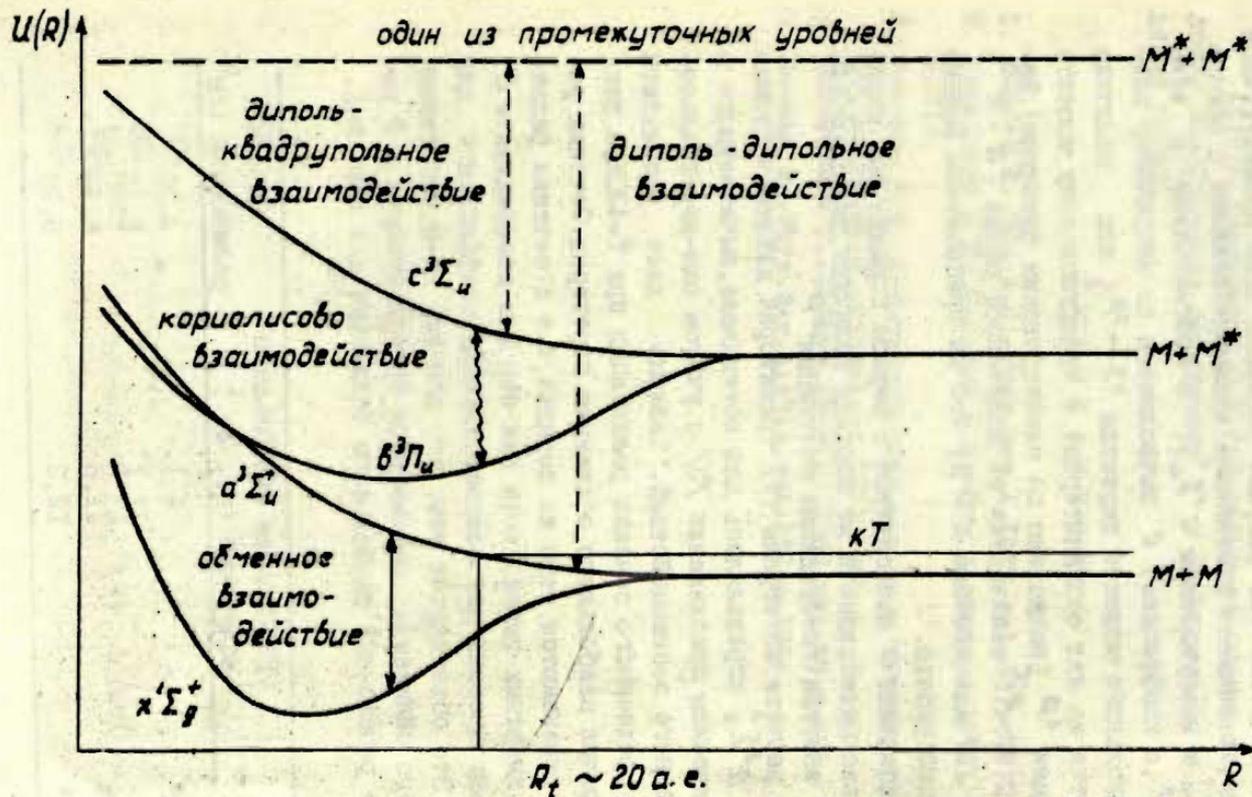
III. Вычисление сечения релаксации

В соответствии с /2/ функция $\Lambda(\rho)$ вычисляется как среднее значение оператора спин-орбитального взаимодействия пары атомов M_A и M_B в состоянии с неадиабатической волновой функцией $^3\Psi$. Эта функция строится по теории возмущений с учётом искажения сферической симметрии атомных состояний за счёт электростатического взаимодействия и с учётом искажения аксиальной симметрии молекулярной функции за счёт вращения молекулярной оси.

С учётом только низших молекулярных состояний, построенных в приближении Гайтлера-Лондона, будем иметь

$$^3\Psi = \psi_{\Gamma_1}(a^3 \Sigma_u^+) + a \psi_{\Gamma_1}(c^3 \Sigma_u^+) + ab \psi_{\Gamma_1}(b^3 \Pi_u). \quad (15)$$

Термы учтенных здесь состояний представлены на рис. , причем ограничение низшими состояниями оправдывается быстрым убыванием спин-орбитального взаимодействия по мере роста возбуждения атомного состояния. В формуле (15) коэффициент



Качественная картина термов димера $M_A M_B$.

a вычисляется во втором порядке теории возмущений, причем главный вклад даёт диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействие (на рисунке показано одно промежуточное состояние, связанное указанными взаимодействиями с основным $a^3\Sigma_u^+$ и возбуждённым $c^3\Sigma_u^+$). В соответствии с этим $a = c/R^7$, и коэффициент c вычисляется по матричному элементу дипольного момента перехода $^1S - ^2P$ (эта величина вычисляется из сил осцилляторов) и квадрупольному моменту в состоянии 2P (вычислено по слейтеровским функциям). Зависимость $a \sim R^{-7}$ отличается от полученной ранее ($a \sim R^{-6}$) в работе /5/ для системы $M + X$, что мы приписываем ошибке в указанной работе.

Коэффициент b вычисляется в первом порядке по корисписову взаимодействию и по порядку величины равен $\hbar\psi/\Delta E$, где ΔE - энергия возбуждения состояния 2P .

Для расчёта интеграла (7) траектория движения атомов по терму $a^3\Sigma_u^+$ определялась для потенциала, вычисленного в асимптотическом приближении /3/ с учётом ван-дер-ваальсова и обменного взаимодействий. Таблица даёт результаты расчёта усредненного сечения релаксации при $T=430K$, а также расстояния наибольшего сближения партнеров. Сечения релаксации оказываются того же порядка, что и сечения релаксации на инертных газах, хотя для пар $M-M$ коэффициенты C значительно превосходят соответствующие коэффициенты для пар $M-X$. Это объясняется тем, что для пар $M-M$ расстояния наибольшего сближения оказываются приблизительно в 2 раза больше расстояний наибольшего сближения для пар $M-X$.

Пары атомов	Расстояния наибольшего сближения (ат. ед.)	Сечения релаксации (см ²)
Na - Na	9,1	4.10 ⁻²⁷
K - K	11,1	5.10 ⁻²⁵
Rb - Rb	11,6	8.10 ⁻²⁴
Cs - Cs	12,2	5.10 ⁻²³

Соответственно этому, эффективные магнитные поля, переориентирующие спин, для пар М-М оказываются значительно меньше полей для пар М-Х.

Авторы благодарны С.Я. Уманскому за советы по вычислению коэффициента смешивания Δ в формуле (15) и обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

1. Harper W., Tan A.C. - *Phys. Rev. A*, 1977, vol. 16, p. 1877.
2. Дашевская Е.И., Кобзева Е.А. - *Опт. и спектр.*, 1971, т. 30, с. 807.
3. Смирнов Б.М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973, 296 с.
4. Grossetete F. - *J. Phys. (Paris)*, 1968, vol. 29, p. 496.
5. Hegman R. - *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 137, p. 1064.

В.А.Круглевокий
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ НЕОНА И КИСЛОРОДА НА СРЕДНИХ И БОЛЬШИХ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЯХ

1. Введение

Теоретическое исследование неупругих процессов при атомных столкновениях во многих случаях затрудняется отсутствием потенциальных кривых возникающих при этом квазимолекул. Хотя неэмпирические методы расчёта как основных, так и возбуждённых термов двухатомных молекул находят все более широкое распространение, существует необходимость в совершенствовании приближённых методов вычисления энергии взаимодействия, которые давали бы достаточно точную картину поведения термов квазимолекулы в области больших и средних межъядерных расстояний, наиболее важной при анализе столкновительных процессов, а также правильно характеризовали бы относительное положение потенциальных кривых при более тесном сближении атомов.

На основе расчёта молекулярных термов асимптотическим методом Уманского и Никитина /1/ были оценены, например, сечения неупругих процессов при соударении щелочных атомов с атомами инертных газов, а также с одноименными атомами. В последнее время появились расчёты молекулярных термов молекул хлора и брома, выполненные этим методом /2/. Однако, асимптотический метод расчёта обменного взаимодействия /3/ предполагает, что при рассматриваемых межъядерных расстояниях перекрываются только убывающие области волновых функций, расположенные за главными максимумами, что ограничивает область применения этого метода. В случае

сильно различающихся потенциалов ионизации взаимодействующих атомов асимптотический метод не применим даже на весьма больших межъядерных расстояниях.

В работах /4-6/ делалась попытка сохранить основные черты модели атомов из /I/, но обменное взаимодействие предлагалось вычислять при помощи двухцентровых интегралов, а также вводились кулоновские интегралы и интегралы перекрытия. Сущность этого метода, основанного на идеях работы /I/ и предназначенного для расчёта межатомного взаимодействия в области перекрытия главных максимумов волновых функций валентных электронов сталкивающихся партнеров (т.к. область средних межъядерных расстояний), заключается в следующем.

2. Метод расчёта

Гамильтониан системы строится в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{кул.} + \hat{H}_{обм.} + \hat{H}_{со}, \quad (1)$$

где \hat{H}_a и \hat{H}_b - гамильтонианы атомов "a" и "b" без учёта спин-орбитального взаимодействия, $\hat{H}_{кул.}$ - оператор кулоновского взаимодействия между атомами, $\hat{H}_{обм.}$ - эффективный оператор обменного взаимодействия, $\hat{H}_{со}$ - оператор спин-орбитального взаимодействия. Эффективный оператор обменного взаимодействия $\hat{H}_{обм.}$ берется в виде

$$\hat{H}_{обм.} = -n_a n_b \hat{H}_{кул.} \cdot \frac{1}{2} (1 + 4 \hat{S}_{1a} \cdot \hat{S}_{1b}) \hat{P}_{1a 1b}^x, \quad (2)$$

где n_a и n_b - число электронов во внешних оболочках атомов "a" и "b", \hat{S}_{1a} и \hat{S}_{1b} - операторы спинов электронов под номером 1 в атомах "a" и "b" соответственно, $\hat{P}_{1a 1b}^x$ - оператор пространственной перестановки координат тех же электронов. Задача нахождения молекулярных термов сводится к диагонализации матрицы $\|H_{ik} - ES_{ik}\|$. В качестве базисных функций используются линейные комбинации атомных волновых функций со свойствами симметрии рассматриваемых молекулярных термов. Атомные волновые функции в случае применимости приближения генеалогической схемы берутся в виде:

$$\langle SLM_S M_L | = \sum_{M'_S M'_L} \sum_{m'_s m'_l} [S' \frac{1}{2} S] [L' l L] \times \quad (3)$$

$$\times \psi_{S'L'M'_S M'_L} \varphi_{lm}(\vec{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\sigma_1).$$

В случае эквивалентных электронов

$$\langle SLM_S M_L l^n | = \sum_{S'L'} G_{S'L'}^{SL} \langle S'L M_S M_L l^{n-1} [S'L'] |, \quad (4)$$

где

$$\langle SLM_S M_L l^{n-1} [S'L'] | -$$

функция, определяемая равенством (3). Радиальные части волновых функций φ_{lm} определяются из уравнений Хартри-Фока и используются в виде разложения

$$r^l \sum_{j=1}^N C_j e^{-\lambda_j r^2}$$

Матричные элементы гамильтониана (I) в базе функций вида (3) и (4) даны в /I,4,5/.

3. Описание программы

Для расчёта термов двухатомных молекул при средних и больших межъядерных расстояниях создан комплекс программ на языке ФОРТРАН для ЭВМ GE - 415.

Первая программа вводит исходные данные: заряд ядра, число валентных электронов, параметры однокомпонентных слейтеровских орбиталей остова для каждого атома, а также схемы сложения моментов и экспериментальные уровни энергий атомных состояний. Кроме того, вводятся параметры разложения радиальных хартри-фоковских функций на гауссовы составляющие. Если эти параметры отсутствуют, в программе предусмотрена возможность аппроксимации той или иной радиальной функции гауссовыми функциями. Естественно, в этом случае необходимо ввести таблицу значений этой функции. Поиск как линейных, так и нелинейных параметров осуществляется без применения численных итерационных методов минимизации. Преимущество подобного прямого метода /I0-II/ заключается в том, что получение результата требует выполнения несложных процедур, а именно, решения системы N уравнений

с M неизвестными, затем — нахождения корней полинома степени M , которые определяют экспоненциальные параметры, затем снова решается система N линейных уравнений с M неизвестными для нахождения коэффициентов при гауссовых составляющих, где N — число точек, в которых аппроксимируется функция, а M — число гауссовых компонент. Важным достоинством этого метода является отсутствие проблемы локальных минимумов, которая затрудняет поиск оптимальных нелинейных параметров. Недостатком такого алгоритма является требование задавать аппроксимируемую функцию в определённых точках $r_k = \sqrt{kW}$, где k — номер точки, а W — начальный шаг. При этом в начале интервала точки располагаются редко, а к концу сгущаются. По этой причине приходится аппроксимировать в несколько приемов волновые функции возбуждённых состояний, так число точек растёт пропорционально квадрату отношения между r_{max} и r_{min} . Сперва аппроксимируется волновая функция за последним узлом, затем к полученному разложению добавляется аппроксимация разности между первым результатом и исходной функцией на отрезке от 0 до последнего узла.

Правда, трудности, связанные с неравномерным шагом при аппроксимации функций на длинных интервалах, компенсируются достоинствами такого выбора шага для разложения "коротких" функций. Метод наименьших квадратов хорошо аппроксимирует функцию в области больших её значений. Относительная погрешность аппроксимации при малых значениях функции возрастает. Здесь же сам выбор точек обеспечивает более равномерную точность разложения, так как наибольшая плотность точек там, где функция принимает наименьшие значения. Ещё одним недостатком прямого метода разложения является возможность появления комплексных корней полинома, которые не могут быть использованы для расчёта экспоненциальных параметров. Как правило, это происходит в случае попытки получить разложение с количеством компонент, не соответствующим точности задания исходной функции. Программа при этом автоматически понижает количество компонент.

Все коэффициенты разложения соответствуют аппроксимации по ненормированным гауссовым функциям $C_j r^l e^{-\gamma_j r^2}$. Первая программа через внешние запоминающие устройства передает второй программе исходные данные, а также параметры гауссовых составляющих волновых функций и величин, характеризующих остова, $\rho(r)$ и $G(r) = \frac{1}{2} [3T^2 \rho(r)]^{4/3}$.

Вторая программа по правилам Вигнера-Витнера определяет симметрию молекулярных термов, возникающих из заданных атомных термов, и формирует наборы квантовых чисел, характеризующих молекулярные базисные функции. В случае одинаковых атомов необходимо залгать четность молекулярных термов.³

Третья программа вычисляет энергию молекулярных термов (отдельных или всех) при заданных межъядерных расстояниях. Двухцентровые интегралы вычисляются по формулам из обзора Хузинаги /12/ в декартовых координатах. После обращения к подпрограмме вычисления интегралов с заданными орбитальными и магнитными квантовыми числами определяются коэффициенты и показатели степени координат x , y и z , соответствующие угловым частям заданных волновых функций. Значение интегралов определённого типа в декартовых координатах запоминается и повторно не вычисляется. Кроме того, все интегралы, содержащие слабо перекрывающиеся гауссовы компоненты, которые не превышают заданной малой величины, отбрасываются. Число интегралов в настоящем расчёте невелико, так что нет необходимости пользоваться внешними запоминающими устройствами для сохранения значений вычисленных интегралов.

Третья программа выдает матричные элементы гамильтониана и матрицу перекрытия, а также собственные вектора и собственные значения матрицы.

4. Расчёт термов системы Ne+ O

Для испытания предложенной методики расчёта вычислено взаимодействие атома неона в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 1s'$

с атомами кислорода в состояниях $3p$, $1d$, $1s$ основной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^4$. Радиальные волновые функции валентных электронов использовались в виде разложения на гауссовы составляющие, заимствованного из /7/, параметры которого даны в таблице I.

Т а б л и ц а I

Коэффициенты и экспоненциальные параметры разложения атомных волновых функций на гауссовы составляющие

Кислород		Неон	
Коэффициенты	Экспоненциальные параметры	Коэффициенты	Экспоненциальные параметры
0,129373	7,75579	0,133080	12,0564
0,481269	1,62336	0,483546	2,72012
0,604484	0,36503	0,605240	0,591654

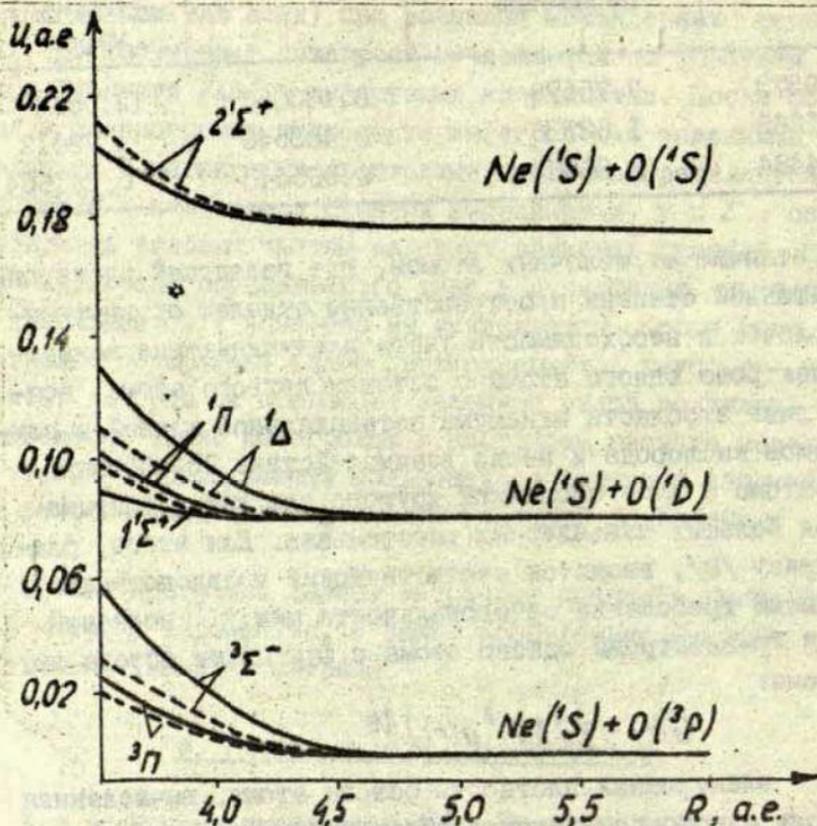
В отличие от щелочных атомов, где валентный электрон в достаточной степени пространственно отделен от внутренних оболочек и необходимость учёта взаимодействия валентного электрона одного атома с остовом другого атома возникает лишь в области минимума потенциальной кривой, в случае атомов кислорода и неона взаимодействие $2p$ -оболочки одного атома с $2s$ -оболочкой другого следует учитывать даже при больших межъядерных расстояниях. Для этого, следуя Бейлису /8/, вводится статистический псевдопотенциал, учитывающий требование ортогональности между волновой функцией $2p$ -электрона одного атома с функциями остова другого атома:

$$G(r) = \frac{1}{2} [3\pi^2 \rho(r)]^{2/3},$$

где $\rho(r)$ - электронная плотность остова атома, вычисленная при помощи однокомпонентных слейтеровских волновых функций Клемента и Розетти /9/. Двухцентровые интегралы легко вычисляются, если $G(r)$ разложить на гауссовы составляющие

Т а б л и ц а 2.
 Параметры разложения G на гауссовы составляющие
 IS (ненормированные).

Кислород		Неон	
Коэффици- енты.	Экспоненциаль- ные параметры.	Коэффици- енты.	Экспоненциаль- ные параметры.
2,845	0,794	4,586	I,282
3,046	9,6I	2,57I	II,536
37,139	20,27I	58,376	30,964
49,957	53,405	77,984	8I,II8



Потенциальные кривые $Ne+O$. Сплошные линии - неэмпири-
 ческий расчёт [13]. Пунктирные линии - настоящий расчёт

щие вида $(I\ s)_G$.

Результаты расчёта показаны на рисунке и сравниваются с неэмпирическим расчётом Дэннинга и Хэя /13/. Настоящий расчёт правильно описывает поведение термов $^3\Sigma^-$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Delta$ и $2^1\Sigma^+$. Недостаточно сильное отталкивание, особенно в случае $^3\Sigma^-$ -и Δ -термов, объясняется приближённым характером учёта взаимодействия валентных электронов с остовом другого атома. Именно поэтому термы $^1\Pi$ и $^3\Pi$ с тремя электронами на $р\sigma$ -орбиталях лучше совпадают с точным расчётом, чем $^3\Sigma^-$ и $^1\Delta$ -термы с четырьмя $р\pi$ -электронами. По-видимому, результаты могут быть улучшены использованием более точного разложения на гауссовы составляющие для $G(r)$.

Настоящий метод не даёт правильного поведения термина $^1\Sigma^+$. Это находится в полном согласии с утверждением авторов /13/ о сильном взаимодействии этого состояния с ионным термом $Ne^+(^2P) + O^-(^2P)$, который в настоящем расчёте не учтен. Учёт ионных состояний в рамках предлагаемого метода не связан с принципиальными трудностями, но во многих случаях затрудняется отсутствием надёжных расчётных данных о состояниях отрицательных ионов.

Л и т е р а т у р а

1. Umanskij S.Ya., Nikitin E.E. - *Theor.Chim.Acta* (Berlin), 1969, Bd.13, S.91.
2. Gordeev E.P., Umansky S.Ya., Voronin A.I. - *Chem.Phys.Lett.*, 1976, vol.44, p.36.
3. Umansky S.Ya., Voronin A.I. - *Theor.Chim.Acta* (Berlin), 1968, Bd.12, S.166.
4. Круглевский В.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1975, вып.5, с.105.
5. Круглевский В.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1977, вып.6, с.82.

6. Круглевский В.А. - В кн.: Тезисы VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Петрозаводск, 1977, с.26.
7. Roos B., Siegbahn P.-Theor.Chim.Acta (Berlin),1970, vol. I, p.209.
8. Baylis W.E.-J.Chem.Phys.,1969,vol.51,p.2665.
9. Clementi E.,Roetti C.-Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1974, vol.I4, p.I77.
10. Анго А. Математика для электро- и радиотехников, М., Наука, 1965, 779 с.
11. Huzinaga S.-J.Chem.Phys.,1965,vol.42,p.I293.
12. Huzinaga S.- Suppl.Prog.Theoret.Phys.,1967,vol.40,p.52.
13. Dunning Th.H.,Hay Jeffrey P.-J.Chem.Phys.,1977,vol.66 , p.3767.

А.Н.Ключарев
ЛГУ им. А.А.Жданова
(Ленинград)

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ИОНИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ АТОМОВ

Существует широкий диапазон экспериментальных условий, когда столкновительные процессы с участием оптически возбуждённых атомов дают существенный вклад в ионизацию. Так, в поглощающей среде, облучаемой светом, в общем случае возникает ансамбль возбуждённых состояний - потенциальный источник процессов, приводящих к ионизации. Образование такого ансамбля связано с проявлением эффективных механизмов переноса возбуждения по отдельным состояниям возбуждённого атома - таких как удары второго рода или каскадные переходы. Более того, даже в "слабых" световых полях ($E \ll 10^7 \text{ В.см}^{-1}$ для случая щелочных атомов) процесс заселения возбуждённых состояний атома не обязательно требует выполнения строгого резонанса между энергией первичного кванта и энергией атомного терма - характерным примером этого служат процессы поглощения света, индуцированные столкновениями.

Рассматривая процессы ионизации поглощающей однокомпонентной среды в "слабых" световых полях при энергии кванта меньше потенциала ионизации атома, можно выделить два первичных столкновительных механизма: фотоионизацию из возбуждённых состояний и ионизацию при тепловых столкновениях атомов.

С более общей позиции последние процессы относятся к классу фотохимических реакций или же, отвлекаясь от механизма возбуждения - к процессам хемоионизации. Их можно разделить на реакции с отрывом электрона:



и процессы образования пары из положительного и отрицательного ионов:



Эти реакции различны по механизму процесса и методам теоретического описания. Реакция (1) носит название ассоциативной ионизации.

По последним данным /1/ величина сродства к электрону E_A щелочных атомов порядка нескольких десятых эВ. Это, в принципе, открывает канал ионизации $n^2 X^{жж}$ состояний с энергией $E_{возб.} > E_i - E_A$ с образованием пары из положительного и отрицательного ионов (3).

Ассоциативная ионизация (АИ) с резонансных уровней щелочных атомов

Процессы ассоциативной ионизации с первых возбужденных уровней щелочных атомов настолько специфичны, что их следует, по видимому, выделить в отдельный класс эндотермических ионно-молекулярных реакций. Эти состояния связаны сильными дипольными переходами с основными состояниями атомов и могут эффективно заселяться при оптическом возбуждении, что открывает возможности экспериментального исследования процессов АИ при парных столкновениях резонансно-возбужденных атомов. С диагностической точки зрения такой процесс имеет свою специфику, связанную с тем, что выход реакции пропорционален квадрату концентрации возбужденных атомов - своеобразный "нелинейный" процесс относительно интенсивности ионизирующего света.

Измеренные в работах /2,3/ зависимости константы скорости АИ k_i при парных столкновениях резонансно возбужденных тяжелых щелочных атомов цезия и рубидия от температуры оптически возбужденных паров приведены на рис. 1. Обращает на себя внимание быстрый рост константы скорости с увеличением температуры. Связь измеряемой на опыте величины k_i , средней энергии партнеров по столкновению \bar{K} ,

кинетического порога реакции ΔE и эффективного сечения АИ σ нельзя описать универсальной формулой. (Она зависит от конкретного механизма реакции). В случае отрицательного дефекта энергии ΔE выражение для величины k_i может быть записано в виде:

$$k_i = F\{\sigma(E)\} \bar{v} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

где F - функциональный параметр реакции, определяемый видом зависимости сечения от энергии $\sigma(E)$. Порог энергии реакции (энергия активации) $E_{\text{пор}} \approx E_i - D_e^+$ может быть оценен на основании литературных данных для потенциалов ионизации атомов E_i и энергии диссоциации молекулярных ионов D_e^+ . Экспериментальные точки на рис. I хорошо ложатся на кривую измерения. $k_i \bar{v}^{-1} \sim \exp(-\Delta E/kT)$, рассчитанную в

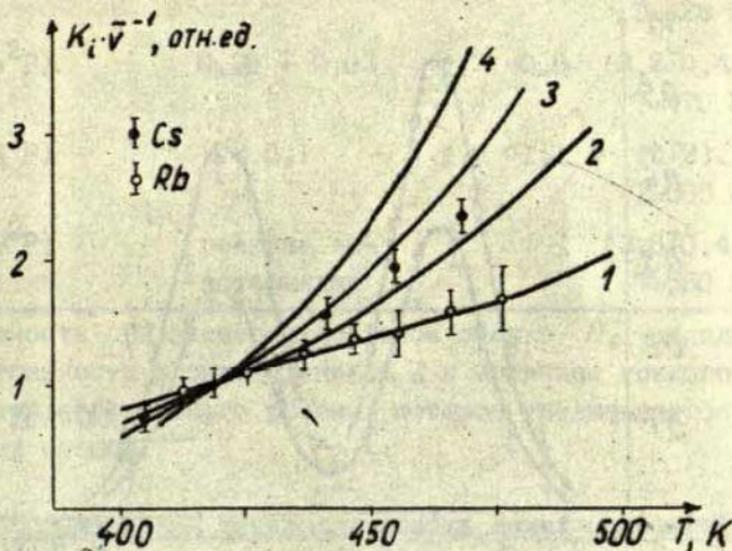


Рис. I. Температурная зависимость константы скорости АИ для резонансных уровней цезия и рубидия. Сплошные линии соответствуют расчёту $k_i \sim \bar{v} \exp(-\Delta E/kT)$.
 1 - $\Delta E = 0,2$ эВ; 2 - $\Delta E = 0,3$ эВ; 3 - $\Delta E = 0,4$ эВ; 4 - $\Delta E = 0,5$ эВ

предположении: $\Delta E_1 = 0,33$ эВ (цезий) и $\Delta E_2 = 0,2$ эВ (рубидий).

В таблице I приведены измеренные значения K_i и величины энергии диссоциации молекулярных ионов, оцененные из соотношения $D_e^+ \approx E_i - 2E_{\text{возб.}} - \Delta E$ в предположении, что переход в состояние сплошного спектра происходит в области минимума потенциальной энергии молекулярного иона. Одно из объяснений хорошего совпадения полученных значений D_e^+ с результатами большинства теоретических расчётов и других независимых оценок, по-видимому, заключается в том, что у тяжелых щелочных атомов переход из состояния квази-молекулы X_2^* в состояние сплошного спектра происходит в области минимума потенциальной энергии X_2^+ . Заметим, что функция распределения оптически возбужденных атомов в общем случае отличается от максвелловской. Однако использо-

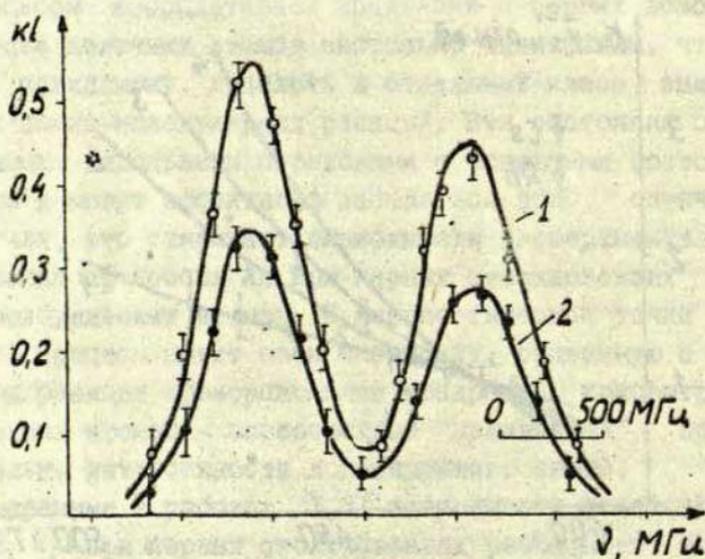


Рис.2. Профиль линии поглощения $\lambda = 6723 \text{ \AA}$ диффузной серии цезия для двух значений токов в лампе возбуждения (1 - 100 мА и 2 - 50 мА). Сплошная кривая - расчёт для доплеровского контура при $T=430\text{K}$ ($l=15 \text{ см}$)

вание в /2 - 5/ возбуждения оптически плотной среды позволило автоматически преодолеть эту трудность. Так на рис.2 приведен экспериментально полученный вид контура линии поглощения диффузной серии цезия /6/ атомами резонансно возбужденными в режиме переноса излучения. Видно, что в пределах погрешности эксперимента ($\leq 10\%$) профиль линии хорошо аппроксимируется доплеровским с полушириной соответствующей температуре термостата.

Т а б л и ц а I
Константы скорости ассоциативной ионизации k_i

Партнеры по столкновению	ΔE экспер., эВ	D_e^+ , эВ	k_i , см ³ .с ⁻¹
2 Cs(6 ² P)	0,33 \pm 0,04	0,66-0,80	(2 \pm 0,2) $\cdot 10^{-13}$ T=425 К /2/
2 Rb(5 ² P)	0,20 \pm 0,03	0,7 -0,8	(3,2 \pm 0,4) $\cdot 10^{-13}$ T=470 К /3/
2 K (4 ² P)	$\leq 0,1$	1,0 -1,1	(9 \pm 2) $\cdot 10^{-13}$ T=500 К /4/
2 Na(3 ² P)	реакция экзотермична		(3,8 \pm 0,4) $\cdot 10^{-11}$ T=550 К /5/

Погрешность при экспериментальной оценке D_e^+ складывается из погрешности в определении ΔE и величины тонкого расщепления резонансного уровня, которое увеличивается для тяжёлых атомов.

Ассоциативная ионизация возбуждённых состояний щелочных атомов с $l \neq 1$

До недавнего времени в литературе полностью отсутствовали экспериментальные данные для K_{AI} высоковозбуждённых щелочных атомов с орбитальным квантовым числом $l \neq 1$. Ниже будут приведены результаты экспериментов по исследованию

AI возбужденных щелочных атомов с использованием двухступенчатого оптического возбуждения верхних уровней через промежуточные резонансные состояния

$$X(n^2S) + h\nu_1 \rightarrow X(n^2P); \quad X(n^2P) + h\nu_2 \rightarrow X(n^2S, n^2D),$$

где ν_1 и ν_2 соответственно - частоты резонансного перехода и переходов в побочных сериях.

Т а б л и ц а 2
Константы скорости процесса AI с верхних $2S$ и $2D$ уровней цезия и рубидия /2,7/

Партнеры по столкновению	T, K	$k_1, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
Cs(8^2S) + Cs(6^2S)	425	$\leq 10^{-11}$
Cs(9^2S) + Cs(6^2S)	425	$\leq 10^{-10}$
Cs(6^2D) + Cs(6^2S)	425	$\leq 10^{-12}$
Cs(7^2D) + Cs(6^2S)	425	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$
Cs(8^2D) + Cs(6^2S)	425	$\leq 10^{-10}$
Rb(6^2D) + Rb(5^2S)	475	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$

Столкновительные процессы ионизации ридберговских состояний щелочных атомов

Ионизация при тепловых атомно-атомных столкновениях является одним из возможных каналов безизлучательного разрушения верхних "ридберговских" состояний возбужденных щелочных атомов. Для таких состояний соотношение радиационного и столкновительного каналов дезактивации, в целом, сдвигается в сторону последних из-за быстрого увеличения радиационного времени жизни атома ($\tau \sim n^3$ для атома водорода). Экспериментальная установка для исследования ионизации верхних уровней цезия, используемая в /8/, схематически изображена на рис.3. Для подавления электронных токов,

обусловленных фотоэффектом с поверхности электродов, применялось внешнее магнитное поле напряженностью $H \sim 100$ эрстед. Использовалась схема оптического возбуждения паров в выделенном направлении - возбуждение "по лучу света". Источником возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления типа ДКР-3000 (возбуждение n^2P уровней $n \geq 9$). Концентрация нормальных атомов определялась по сигналу от прямой фотоионизации цезия вблизи порога ионизации.

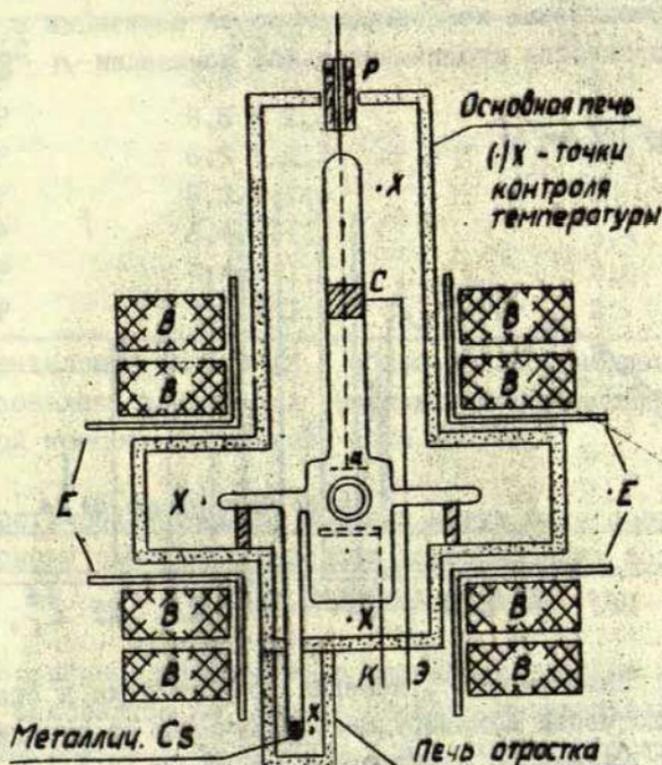


Рис. 3. В - магнитные катушки; Е - кожух теплозащиты; С - металлическая вставка в отеклянную оболочку экспериментальной кюветы для развязки высокоомного входа измерительного прибора относительно токов утечки по поверхности кюветы.

На рис. 4 приведена зависимость отношения тока фотоэлектронов из объема с оптически возбужденными парами к спектральной плотности ионизирующего излучения Φ [А.Вт⁻¹.Å] от энергии связи валентного электрона возбужденного атома. Сплошная кривая при $E_i^{*} < 0,1$ эВ - результат переложения сигналов от отдельных возбужденных состояний с сигналом от прямой фотоионизации молекулы CS_2 . Вычисленные по этим данным значения константы скорости процессов хемоионизации высоковозбужденных n^2P атомов цезия приведены в таблице 3. Видно, что для состояний с $n > 13$ наблюдается тенденция к уменьшению константы скорости ионизации с ростом n .³ Для процессов столкновительной ионизации n^2P со-

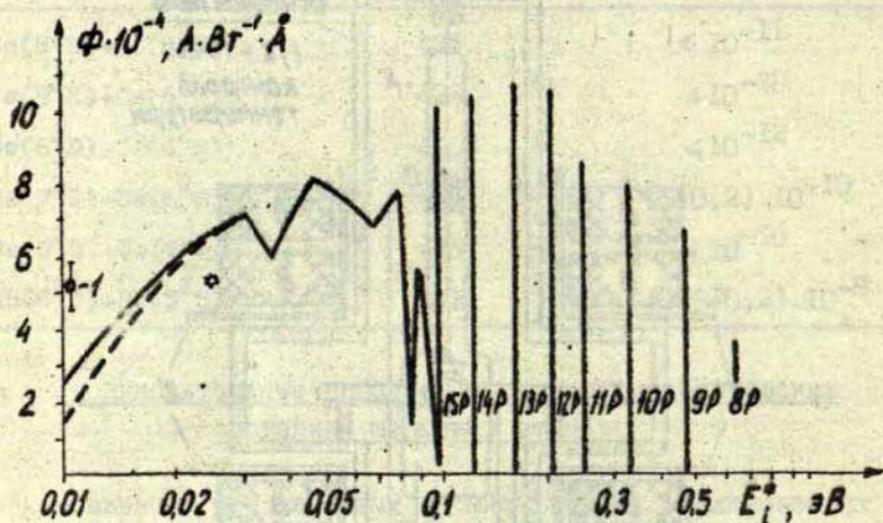


Рис. 4. Зависимость отношения ионного тока к спектральной плотности ионизирующего излучения от энергии связи возбужденного электрона в атоме $\Phi(E_i^{*})$. ($N_0 = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$) /8/. Пунктиром показан вид этой зависимости вблизи порога фотоионизации нормального атома после выделения аппаратной функции прибора.

I - сигнал от прямой фотоионизации цезия светом $\lambda = 3170 \text{ Å}$.

стояний цезия с $n \geq 9$, так же как и для 7^2D состояний (цезий), 6^2D состояний (рубидий), температурная зависимость величины $k_i / \bar{v} (T)$ не была обнаружена.

Т а б л и ц а 3.

Константы скорости процесса хемоионизации высоко-
возбуждённых атомов цезия, $T = 500 \text{ K}$ /8/

Состояние	$k_i,$ $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{AI}}^{\text{ж)}$ $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
8 2P	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
9 2P	$4,8 \pm 0,8$	4,8
10 2P	$6,8 \pm 1,2$	6,8
11 2P	$6,8 \pm 1,2$	6,8
12 2P	$7,2 \pm 1,6$	6
13 2P	$6,4 \pm 1,2$	4,4
14 2P	$4,4 \pm 1,2$	2,8
15 2P	$3,6 \pm 1,2$	2

ж) для выделения вклада AI в общем балансе ионизации использовались данные для отношения молекулярной и атомарной компоненты ионного тока из /9/.

Теоретические модели, которые могут быть положены
в основу описания процессов хемоионизации возбуж-
дённых щелочных атомов.

Качественное рассмотрение механизма ассоциативной ионизации, основанное на анализе свойств индивидуальных термов квазимолекулы в дискретном и автоионизационных состояниях позволяет сделать вывод о том, что эффективность образования молекулярного иона для возбуждённого атома, в общем случае, не должна расти с увеличением главного квантового числа n . С увеличением возбуждения атома ширина автоионизационного термина уменьшается, соответственно уменьшается вероятность распада квазистационарного состояния на молекулярный ион и электрон. Для высоковозбуждённых состо-

яний щелочных атомов возможны и другие каналы ионизации, образование пары из положительного и отрицательного ионов. Все это приводит к тому, что доля молекулярных ионов может составлять лишь некоторую часть от общего числа ионов, образующихся при атомно-атомных столкновениях с участием ридберговских состояний щелочных атомов (см., например, данные таблицы 3). Практическая реализация программы расчёта сечений АИ встречается с большими трудностями.

Основная трудность связана с расчётом автоионизационного термина и его ширины. Однако, в целом можно, по-видимому, ожидать, что автоионизационная ширина термина молекул больше атомной, поскольку в молекулярной системе снимается ряд запретов, характерных для атомов. Анализ взаимодействия дискретного уровня со сплошным спектром и кулоновским сгущением был проведен в работе /10/. При этом предполагается, что при достижении некоторого критического межатомного расстояния R_0 связанное состояние исчезает, сливаясь со сплошным спектром. С хорошей степенью точности сечение ионизации в этом случае можно считать равным πR_0^2 .

Уменьшение вероятности ионизации ($W \ll I$), отвечающее возможности образования квазистационарного состояния, в работе /10/ не рассматривалось. Однако, физически понятно, что при $W \ll I$ следует учитывать добавочные процессы — переходы в колебательные состояния молекулярного иона $W_{ядерн.}$, подчиняющиеся принципу Франка-Кондона, и обратный захват, характеризующийся вероятностью выживания системы на распадающемся терме. При этом полная вероятность ионизации должна быть записана в виде:

$$W_i = W \cdot W_{ядерн.} (1 - W_{обр. захв.}) \quad (5)$$

Здесь W по-прежнему величина порядка I , $W_{ядерн.}$ определяется перекрыванием волновых функций ядер молекулы и иона, которое увеличивается с увеличением массы ядер. Считая, для упрощения записи, что автоионизационная ширина термина Γ не зависит от энергии вылетающего электрона, запишем вероят-

ность обратного захвата:

$$W_{\text{обр. захв.}} = \exp(-\int r dt) = \exp(-\sqrt{\frac{M}{2E}} \int r dR),$$

где E - энергия столкновения. Таким образом, учёт добавочных параметров в рамках теории /10/ может, в принципе, привести к уменьшению величины сечения σ_{AM} с резонансных уровней щелочных атомов при переходе от тяжёлых к легким атомам.

Для ридберговских состояний атома размеры орбиты валентного возбуждённого электрона становятся столь большими, что рассматривать механизм ионизации в рамках представлений о квазимолекулярных термах, по-видимому, не имеет особого смысла.

Сравним, например, с 8^2P , 7^2D состояниями атома цезия с энергией связи валентного электрона $E_i^* \approx D_e^+$ (то же наблюдается и для рубидия). Константы AM с этих уровней отличаются более чем на порядок, что связано, по-видимому, прежде всего с особенностями исходных термов квазимолекулы.

Процесс столкновения высоковозбуждённого и нормального атомов может быть рассмотрен как трехчастичный с участием квазисвободного валентного электрона, иона атомного остатка и атома - партнера по столкновению. В случае столкновения атомов одного сорта естественно выделить эффективный канал резонансной перезарядки (ион атомного остатка + атом). Движение внешнего валентного электрона в этом случае можно рассматривать в поле переменного дипольного момента двухчастичной системы ион+атом /11/. При таком подходе величина сечения резонансной перезарядки при тепловых скоростях ограничивает сверху значения сечений неупругого столкновения высоковозбуждённого и нормального атомов, а, следовательно, и сечения ионизации, как одного из возможных каналов тушения возбуждения.

Уменьшение k_i для высоких n (см. данные таблицы 3), по крайней мере для случая атома водорода может найти свое объяснение в рамках "перезарядочного" механизма ионизации /8/. Полагая, что переход в ионизационный континуум связан

обменом энергией между внешним высоковозбужденным электроном с внутренним электроном, участвующим в перезарядке, и происходит при совпадении частот электронных переходов. В рамках рассматриваемого механизма энергия столкновений ограничена сверху максимальным значением энергии обменного взаимодействия при резонансной перезарядке ($\Delta_{max} = 0,54$ а.е. для пары $H^+ + H$), а снизу энергией связи валентного высоковозбужденного электрона E_i^* . При энергии $E < E_i^*$ ионизация отсутствует, но происходят переходы на дискретные возбужденные состояния с исходного уровня. В случае водорода расчёт $k_i(n)$ может быть доведен до конца. Получаемое при этом уменьшение сечения ионизации связано с уменьшением плотности сил осцилляторов переходов с возбужденных уровней при увеличении $n / 8$.

Приведенные выше результаты можно рассматривать как начало широкого исследования ионизации при тепловых столкновениях с участием короткоживущих возбужденных атомов. Распространение таких исследований на атомы с невысокой упругостью паров при технологически приемлемой температуре, например, атомы редкоземельных элементов, встречается с трудностью получения паров исследуемых элементов в объеме реакции. Подобную трудность можно обойти, используя оптическое возбуждение газодинамического пучка атомов. Это, в принципе, позволит получить константы процессов хемоионизации для широкого круга атомов и молекул, что продиктовано потребностями таких развивающихся направлений технической физики, как лазерные методы разделения изотопов, промышленная разработка прямых методов преобразования энергии, требованием повышения КПД и оптимизации параметров мощных ОКГ. Исследование температурной зависимости констант хемоионизации - "ионная" спектроскопия квазимолекул позволит получить сведения о структуре ионных и квазимолекулярных термов, которые в настоящее время нельзя получить другим путем.

Л и т е р а т у р а

- I. Patterson T.A., Notop H., Kasdan A. - *Phys. Rev. Lett.*, 1974, vol. 32, p. 189.
2. Добролеж Б.В., Ключарев А.Н., Сепман В.Ю. - *Опт. и спектр.*, 1975, т. 38, с. 1090.
3. Бородин В.М., Ключарев А.Н., Сепман В.Ю. - *Опт. и спектр.*, 1975, т. 39, с. 407.
4. Klucharev A., Serman V., Vujnovic V. - *J. Phys. B.*, 1977, vol. 10, p. 715.
5. Klucharev A.N., Devdariani A.Z., Serman V.Y., Vujnovic V. - In: *Proceeding of X International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Paris, 1977*, vol. 2, p. 1150.
6. Безуглов Н.Н., Добролеж Б.В., Ключарев А.Н., Сепман В.Ю. - *Опт. и спектр.*, 1977, т. 43, с. 23.
7. Ключарев А.М., Сепман В.Ю. - *Опт. и спектр.*, 1976, т. 40, с. 1086.
8. Девдариани А.З., Ключарев А.Н., Лазаренко А.В., Шеверев В.А. - *Письма в ЖТФ*, 1978, т. 4, с. 1013.
9. Lee Y., Mahan V.U. - *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, p. 2893.
10. Демков Ю.Н., Комаров Н.В. - *ЖТФ*, 1966, т. 50, с. 286.
- II. Смирнов В.А., Михайлов А.А. - *Опт. и спектр.*, 1971, т. 30, с. 984.

Я.Э. Рупкус, А.П. Убелис
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ АТОМОВ $Pb^{3P_{0,1,2}}$
В ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ ПАРОВ БРОМИДА
СВИНЦА

Настоящая работа является продолжением начатых ранее экспериментов по импульсному фотолизу бромида свинца /1/. Цель данной работы — исследование процессов дезактивации атомов $Pb^{3P_{0,1,2}}$ в смеси паров бромида свинца и инертного газа.

Экспериментальная установка подробно описана в работах /2,3/, и поэтому в настоящей работе приводятся только детали эксперимента, связанные с исследованием импульсного фотолиза бромида свинца. Принципиальная схема кюветы фотолиза и важнейшие детали эксперимента показаны на рис.1.

Для импульсного фотолиза паров бромида свинца использовалась коаксиальная лампа—кювета 1 длиной 50,5 см, диаметром 2,05 см. Лампа-кювета фотолиза 1 и отросток 2 отделялись от вакуумной системы кварцевым затвором 4, а вместе с отростком 3 тефлоновым затвором 5 (рис.1а). Стенка лампы-кюветы фотолиза, отделяющая разрядную часть лампы от кюветы фотолиза, изготовлена из синтетического кварца с границей пропускания около 170 нм. Разрядная часть лампы наполнена ксеноном при давлении 30 мм рт.ст. Электрическая энергия разряда лампы 50 - 120 Дж. Длительность светового импульса 5 - 10 мкс на уровне половины интенсивности и около 100 мкс на уровне 95 % от максимальной интенсивности. Интервал рабочих температур кюветы 700 - 1000 К. В качестве термализирующего буферного газа использовался криптон (1 - 10 мм рт.ст.).

Исследования импульсного фотолиза паров бромида свинца проводились в режиме одиночных импульсов. По истечению 200 - 500 мс после импульса фотолизирующего света в кювете заново устанавливалось термодинамическое равновесие, определяемое температурой отстойка 2 (рис.1а) с химически чистым и многократно передистиллированным в вакууме (10^{-6} мм рт.ст.) бромидом свинца.

Эксперименты показали, что в процессе работы в кювете накапливался свободный свинец и после 500 - 600 актов фотолиза это начинало влиять на кинетику поглощения линии свинца 283,3 нм, которой измерялась концентрация атомов основного состояния Pb^3P_0 свинца. Кроме того, появление свободного свинца в кювете фотолиза сильно сказывалось на повторяемости результатов для основного состояния и при температурах кюветы выше 850 К создавало фон поглощения на линии 283,3 нм. В условиях настоящего эксперимента оказалось, что целесообразно удалить свободный свинец путем

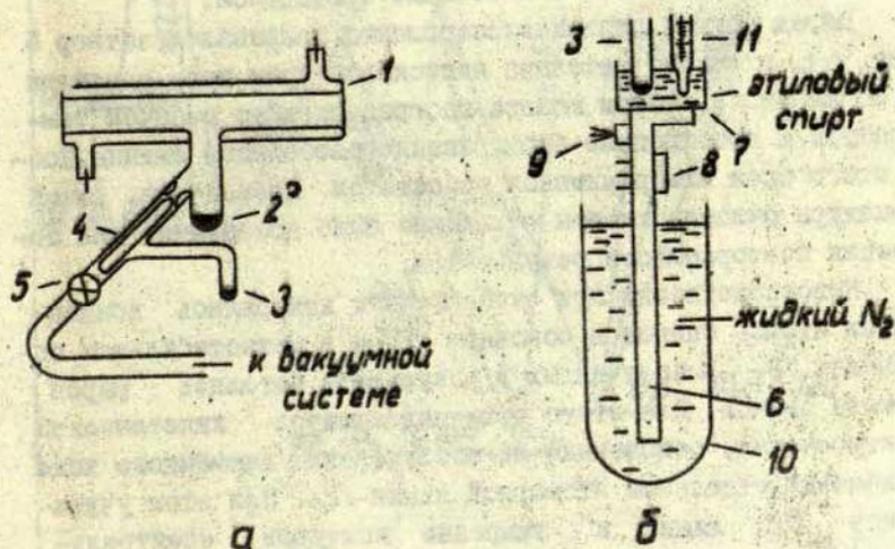


Рис.1. а) Принципиальная схема кюветы фотолиза; б) конструкция криостата.

реакции бромирования в нагретой кювете фотолиза. Для этого пары химически чистого брома пропускались через смесь цеолитов NaX и NaA, несколько раз передистиллировались с целью удаления паров воды и других возможных примесей. Эта процедура проводилась в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. После дистиляции бром замораживался в отростке 3 (рис. 1б) при температуре -120°C криостатом следующей конструкции (рис. 1б): к медному стержню 6 длиной 35 см, диаметром 0,8 см припаяна железная ванна 7 объемом 5 см³, прикреплены транзисторы П-216 8 и ГТ-310 9. Устройство погружено в джар 10 с жидким азотом объемом два литра. В ванну, наполненную спиртом, погружены отросток с бромом 3 и спиртовый термометр 11. В криостате предусмотрена плавная регулировка температуры стабилизатором температуры /4/, в котором транзистор 8 используется как нагревательный элемент, а транзистор 9 служит датчиком температуры. В диапазоне рабочих температур -120°C до $+50^{\circ}\text{C}$ конструкция криостата позволяет осуществить установку и выдерживание рабочей температуры с точностью $0,3^{\circ}\text{C}$ в течение более часа.

Перед каждой серией эксперимента закрывался затвор 5 (рис. 1а), в кювету фотолиза напускался бром при давлении до 20 мм рт.ст. Потом кювета прогревалась до рабочей температуры, и происходило бромирование свободного свинца. После этого бром вымораживался криостатом. Проведения такой процедуры очистки кюветы от свинца было достаточно для получения повторяемости результатов.

Непосредственно при эксперименте измерялись концентрации атомов свинца в основном $^3\text{P}_0$ и в метастабильных состояниях $^3\text{P}_{1,2}$, полученных в результате фотолиза паров бромида свинца. Для этого применялся метод кинетической спектроскопии, основанный на исследовании временного хода поглощения отдельной атомарной линии /2/. При этом учитывались СТС линий и уширение контуров спектральных линий поглощения свинца инертным газом /1/. Концентрация атомов свинца в состоянии $^3\text{P}_2$ измерялась по поглощению линий 405,8 нм и 280,2 нм, атомов свинца в состоянии

3P_1 - по поглощению линий 368,3 нм и 363,9 нм, а атомов основного состояния - по поглощению линии 283,3 нм (рис.2)

Кинетика спада концентраций атомов РЬ $^3P_{0,1,2}$ изучалась в интервале давлений паров бромида свинца от $6 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Для расчётов упругости паров бромида свинца использовались данные работы /8/. При таких давлениях соотношение концентраций между молекулами бромида свинца и атомами криптона около 1:10000, что является достаточным для полной термализации продуктов фотолиза.

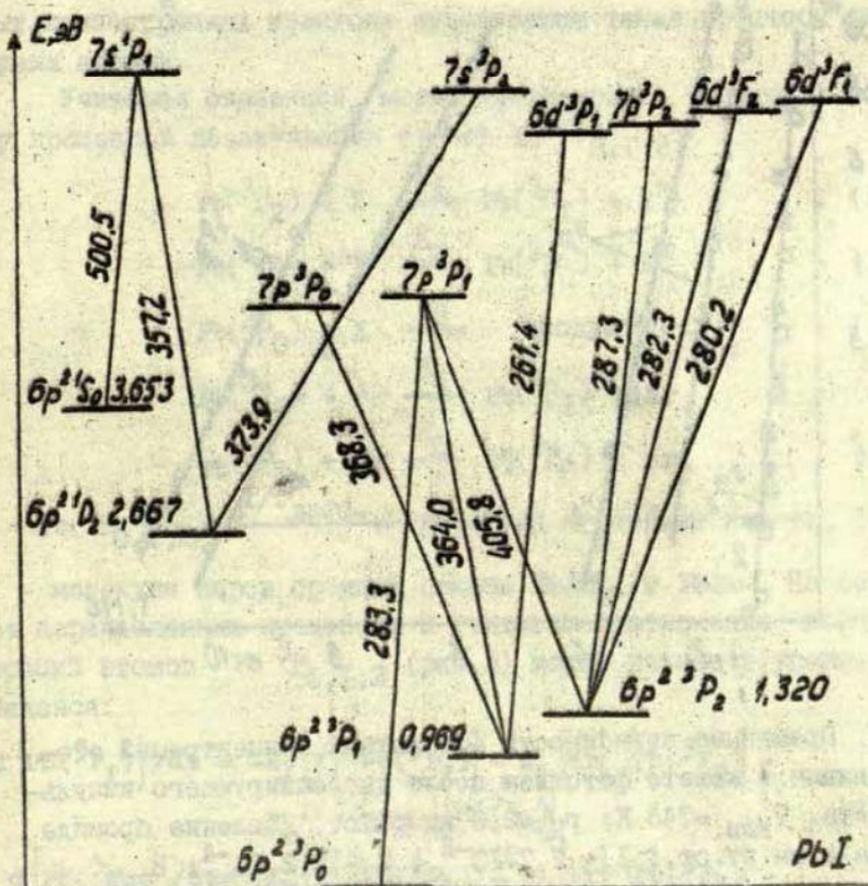


Рис.2. Упрощенная схема переходов атомов свинца

На рис.3 в полупологарифмическом масштабе приведены результаты измерения временной зависимости концентраций атомов Рь ${}^3P_{0,1,2}$ после диссоциирующего импульса света.

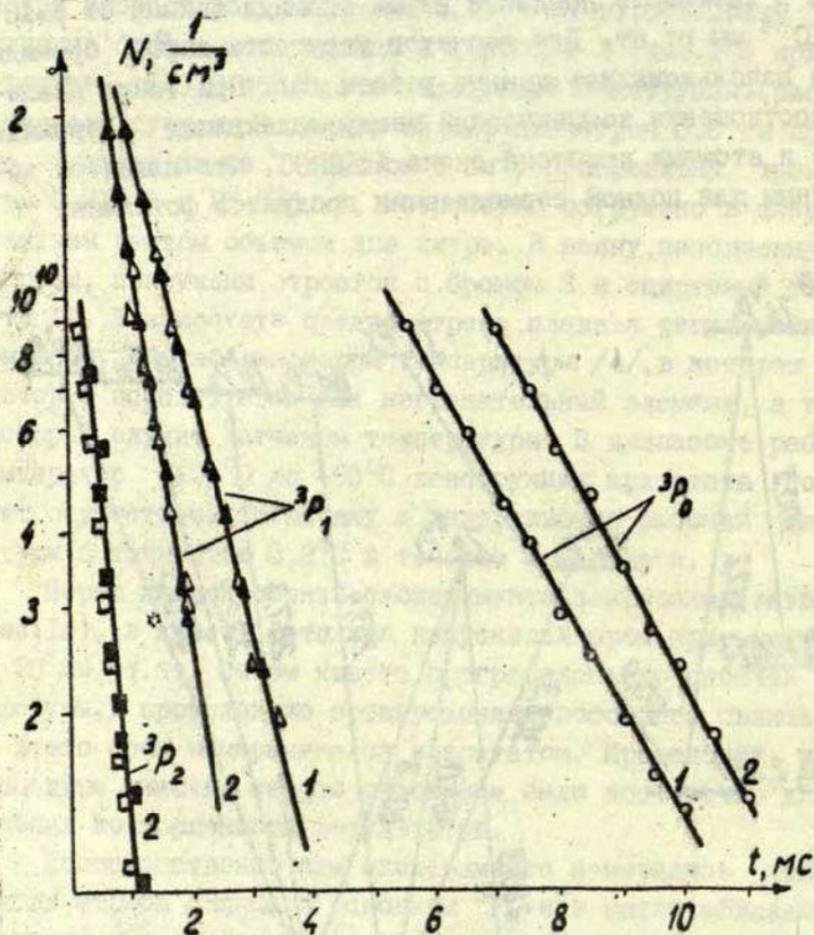
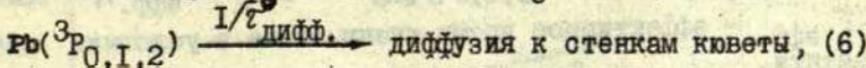
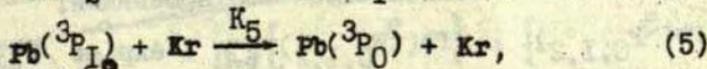
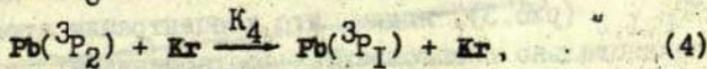
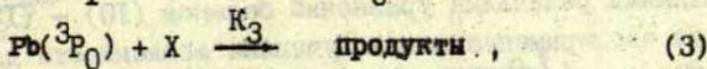
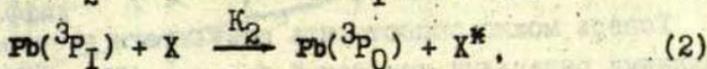
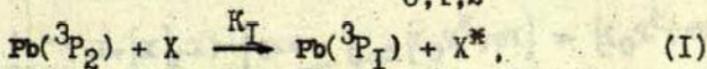


Рис.3. Временные зависимости абсолютных концентраций атомов свинца в кювете фотолиза после диссоциирующего импульса света. $T_{\text{кув.}} = 745 \text{ K}$; $p_{\text{Кл}} = 2,6 \text{ мм рт.ст.}$ Давление бромида свинца в мм рт.ст.: 1 - $7,7 \cdot 10^{-5}$, 2 - $2,2 \cdot 10^{-4}$; $E_{\text{имп.}} = 103 \text{ Дж.}$ \circ - 283,3 нм; \blacktriangle - 363,9 нм; \triangle - 368,3 нм; \square - 405,8 нм; \blacksquare - 280,2 нм.

В настоящее время известны только две работы о спектроскопических исследованиях молекул $PbBr_2$ /5,6/ и одна о исследованиях молекул $PbBr$ /7/. Эти молекулы являются основными компонентами паров бромида свинца. По данным работ /5,6,7/ невозможно однозначно указать каналы диссоциации на атомы молекул $PbBr_2$ и $PbBr$ в случае использования всего спектра кварцевой импульсной лампы.

Отсутствие сложной кинетики спада концентраций (рис. 3) указывает на то, что дезактивация атомов $Pb^{3P_{0,1,2}}$ происходит в столкновениях с недиссоциированными молекулами $PbBr$, $PbBr_2$ и атомами буферного газа - криптона. При малых концентрациях криптона существенны также процессы диффузии атомов.

Учитывая сказанное, можно предположить следующую схему процессов дезактивации атомов $Pb^{3P_{0,1,2}}$:



X - молекулы паров бромида свинца $PbBr_2$ и $PbBr$. На основе перечисленных процессов и учитывая соотношения концентраций атомов $Pb^{3P_{0,1,2}}$ (рис. 3) можно написать уравнения баланса:

$$d[Pb(^3P_2)]/dt = -K_1[X][Pb(^3P_2)] - K_4[Kr][Pb(^3P_2)] - I/\tau'_{\text{дифф.}}[Pb(^3P_2)] \quad (7)$$

$$d[Pb(^3P_1)]/dt = -K_2[X][Pb(^3P_1)] - K_5[Kr][Pb(^3P_1)] - I/\tau''_{\text{дифф.}}[Pb(^3P_1)] \quad (8)$$

$d [Pb(^3P_0)] / dt = -K_3 [X] [Pb(^3P_0)] - I/\tau_{\text{дифф.}} [Pb(^3P_0)]$, (9)
 где квадратные скобки [] означают концентрацию соответствующих частиц.

В уравнениях баланса не учитываются радиационные времена жизни уровней $Pb^3P_{1,2}$, поскольку $I/\tau_{\text{рад.}}$ равно $7,14 \text{ с}^{-1}$ для уровня 3P_1 и $0,34 \text{ с}^{-1}$ для уровня 3P_2 /9/.

Решая уравнения баланса (7) - (9), получаем выражения для зависимости концентраций атомов от времени и концентрации частиц - партнеров в реакциях дезактивации (I) - (6):

$$[Pb(^3P_2)] = [Pb(^3P_2)]_{t=0} \cdot \exp\left\{-\left(K_1[X] + K_4[Kr] + I/\tau'_{\text{дифф.}}\right) \cdot t\right\}, \quad (10)$$

$$[Pb(^3P_1)] = [Pb(^3P_1)]_{t=0} \cdot \exp\left\{-\left(K_2[X] + K_5[Kr] + I/\tau''_{\text{дифф.}}\right) \cdot t\right\}, \quad (11)$$

$$[Pb(^3P_0)] = [Pb(^3P_0)]_{t=0} \cdot \exp\left\{-\left(K_3[X] + I/\tau'''_{\text{дифф.}}\right) \cdot t\right\}. \quad (12)$$

Теперь можно сопоставить результаты эксперимента с полученными решениями уравнений баланса (10) - (12). Рассматривая экспериментально полученные зависимости для атомов $Pb^3P_{0,1,2}$ (рис.3), видим, что концентрации атомов меняются экспоненциально и описываются соотношениями:

$$[Pb(^3P_{0,1,2})] = [Pb(^3P_{0,1,2})]_{t=0} \cdot \exp(-t/\tau_{\text{эфф.}}), \quad (13)$$

где $\tau_{\text{эфф.}}$ - эффективное время жизни атома в условиях эксперимента.

Сопоставляя (10) по (12) с (13), получаем:

для атомов Pb^3P_2 :

$$I/\tau_{\text{эфф.}} = K_1[M] + K_4[Kr] + I/\tau'_{\text{дифф.}}, \quad (14)$$

для атомов Pb^3P_1 :

$$I/\tau_{\text{эфф.}} = K_2[M] + K_5[Kr] + I/\tau''_{\text{дифф.}}, \quad (15)$$

для атомов Pb^3P_0 :

$$I/\tau_{\text{эфф.}} = K_3[M] + I/\tau'''_{\text{дифф.}}. \quad (16)$$

Соотношения (14) - (16) служат основой для получения констант скорости дезактивации атомов $Pb^3P_{0,1,2}$, а также

коэффициентов диффузии в криптоне из результатов эксперимента.

На рис. 4 и 5 приведены экспериментально полученные зависимости $I/\tau_{\text{эфф.}} = f(p_{\text{бром. св.}})$ для атомов $\text{Pb } ^3\text{P}_{0,1}$. Из рис. 4 и 5 следует, что наклон полученных прямых не зависит от давления криптона в кювете фотолиза.

Среднее значение константы скорости дезактивации атомов $\text{Pb } ^3\text{P}_I$ парами бромида свинца рассчитано по результатам рис. 4 с применением метода наименьших квадратов и усреднено по давлениям криптона. Значение константы - $(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Аналогичным образом получена кон-

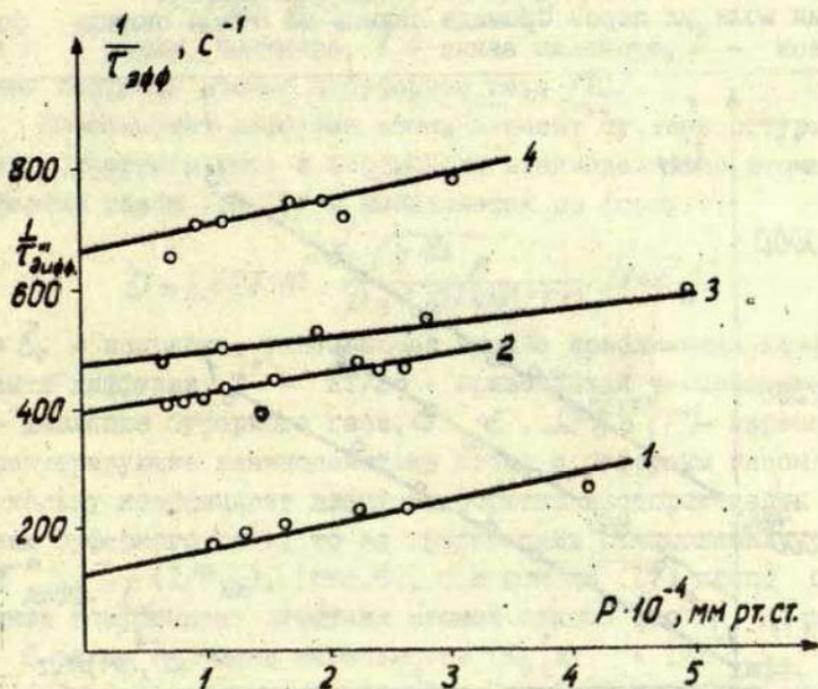


Рис. 4. Зависимость $I/\tau_{\text{эфф.}}$ атомов $\text{Pb } ^3\text{P}_0$ от давления паров бромида свинца. $E = 103 \text{ Дж}$; $T_{\text{кюв.}} = 740 \pm 10 \text{ К}$. $P_{\text{Кр}}$:
 1 - 6,7 мм рт.ст., 2 - 2,6 мм рт.ст., 3 - 2,2 мм рт.ст.,
 4 - 1,4 мм рт.ст.

станта дезактивации для атомов основного состояния свинца $Pb\ ^3P_0$ парами бромид свинца - $(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (рис.5). Результаты настоящей работы дают возможность дать только грубую оценку константы скорости для атомов свинца $Pb\ ^3P_2 \sim 4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Все результаты получены при температуре 740 К.

В расчёте констант дезактивации не учтена степень диссоциации молекул, входящих в состав паров бромида свинца. Экстраполяцией концентраций атомов $Pb\ ^3P_{0,1,2}$ к моменту времени $t=0$ (рис.3) можно получить суммарную концентрацию атомов свинца, образовавшихся в результате фотоллиза бромида свинца. Из этой оценки следует, что диссоциация молекул паров бромида свинца на атомы свинца со-

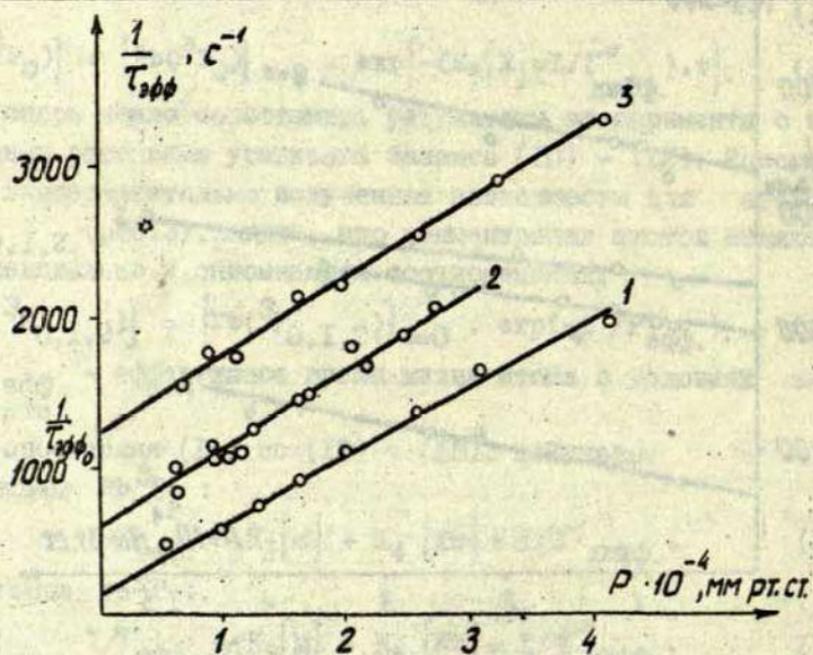


Рис.5. Зависимость $1/\tau_{эфф.}$ атомов $Pb\ ^3P_1$ от давления паров бромида свинца. $E = 103 \text{ Дж}$, $T_{кув.} = 740 \pm 10 \text{ К}$; $P_{кв.}$: 1 - 6,7 мм рт.ст., 2 - 2,6 мм рт.ст., 3 - 1,4 мм рт.ст..

ставляет в среднем 8 % в одиночном акте фотоллиза при $E_{имп.} = 103$ Дж.

Экстраполяция прямых, приведённых на рис. 4 и 5 до пересечения с осью ординат, даёт величины $1/\tau_{дифф.}^m$ для атомов основного состояния Pb^{3P_0} и для атомов Pb^{3P_1} величину $1/\tau_{эфф.} = K_5 [Kr] + 1/\tau_{дифф.}^m$. (формулы (15), (16)).

Простой экспоненциальный спад концентраций атомов (рис. 3) указывает на отсутствие высших диффузионных мод в процессе диффузии. Так как кювета фотоллиза имеет форму цилиндра, то постоянная времени для основной диффузионной моды определяется соотношением:

$$1/\tau_{дифф.} = [(2,405/r)^2 + (\pi/l)^2] \cdot D, \quad (17)$$

где r - радиус цилиндра, l - длина цилиндра, D - коэффициент диффузии атомов в буферном газе /10/.

Коэффициент диффузии атома зависит от температуры, давления буферного газа и потенциала взаимодействия атома с буферным газом /10, 11/ и вычисляется по формуле:

$$D = 2,628 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T^{3/2}} \mu}{P \sigma^2 \Omega^{[4,1]^*}(T^*)} (1 + \bar{\epsilon}_0), \quad (18)$$

где $\bar{\epsilon}_0$ - поправка, учитывающая высшие приближения коэффициента диффузии, $T^* = kT/\epsilon$ - приведённая температура, P - давление буферного газа, σ , ϵ , $\Omega^{[4,1]^*}(T^*)$ - параметры, характеризующие взаимодействие атома с буферным газом /10/. Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению буферного газа, то из графических соотношений $1/\tau_{дифф.}^m = f(I/P_{Kr})$, (рис. 6), при помощи (17) можно определить коэффициент диффузии атомов свинца Pb^{3P_0} . На рисунке 6 также отложена зависимость $(K_5 [Kr] + 1/\tau_{дифф.}^m) = f(I/P_{Kr})$ для атомов Pb^{3P_1} . Линейный характер этой зависимости показывает, что дезактивация атомов Pb^{3P_1} свинца в столкновениях с атомами криптона малоэффективна по сравнению с дезактивацией на стенках кюветы, и поэтому в этом случае можно также применять формулу (17) для определения коэффициента диффузии.

Расчёт по формуле (17) даёт величины коэффициентов диффузии в криптоне для атомов $\text{Pb}^{3\text{P}_0} - (0,23 \pm 0,02) \text{ см}^2/\text{с}$, для атомов $\text{Pb}^{3\text{P}_I} - (0,41 \pm 0,03) \text{ см}^2/\text{с}$ при давлении 760 мм рт.ст. Эти результаты близки к значениям коэффициентов диффузии возбуждённых атомов соседнего элемента системы Менделеева $\text{Tl}^{2\text{P}_{3/2}}$ в криптоне при температуре 663 К : $(0,23 \pm 0,02) \text{ см}^2/\text{с}$ [12].

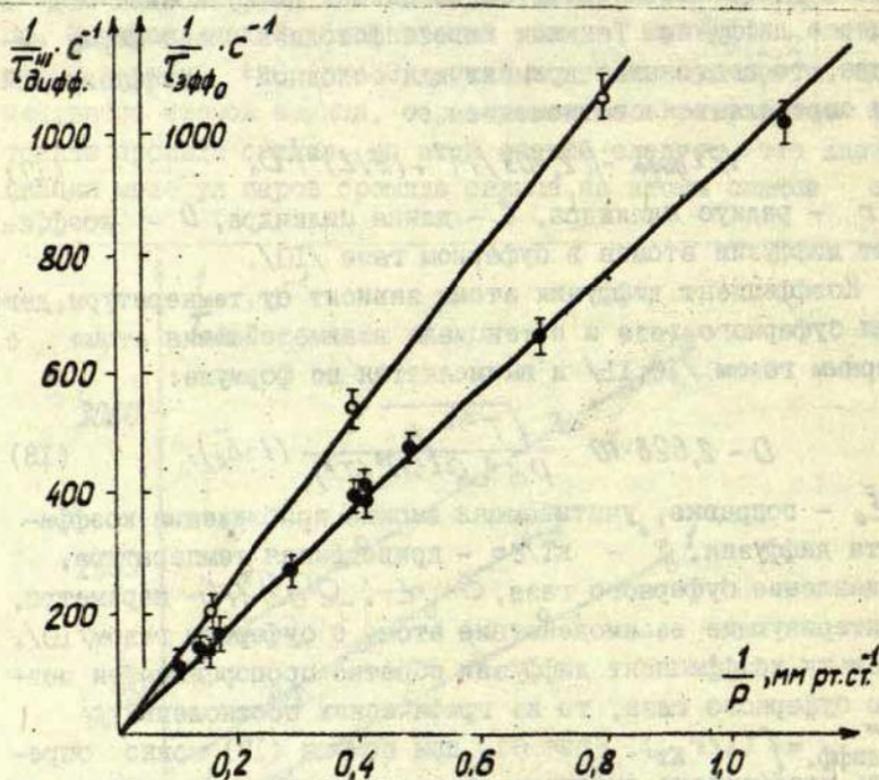


Рис.6. Зависимость $1/\tau^{\text{дифф}}$ атомов Pb^{3P_0} и $1/\tau^{\text{эфф}}$ атомов Pb^{3P_I} от обратной величины давления криптона. $E = 103 \text{ Дж}$; $T_{\text{кюв.}} = 740 \pm 10 \text{ К}$,
● — атомы Pb^{3P_0} , ○ — атомы Pb^{3P_I}

Л и т е р а т у р а

- I. Убелис А.П., Рупкус Я.Э., Силиньш Ю.А. - В кн.: Прикладная спектроскопия. М., АН СССР, 1977, с. 103.
2. Убелис А.П., Силиньш Ю.А. - Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 479.
3. Убелис А.П. - Изв. АН Латв. ССР, 1978, № 2, с. 20.
4. Кучинский П.В., Ломано В.П. - ПТЭ, 1976, № 4, с. 261.
5. Murgulescu J.G., Eugenia Ivana - Rev. Roum. Chim., 1973, vol. 18, p. 1667.
6. Теренин А.Н. Избранные труды. Л., Наука, 1972, т. I, с. 110.
7. Wieland K., Newburg R. - Helvetica Physica acta, 1952, vol. 25, p. 87.
8. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия и металлургия. М., ИЛ, 1954, с. 364.
9. Garstang R.H. - J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1964, vol. 68, p. 61.
10. Пенкин Н.П., Редько Г.П. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., Наука, 1970, с. 51.
11. Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М., Атомиздат, 1975, с. 60.
12. Александров Е.Б., Баранов А.В., Кулясов В.Н. - Опт. и спектр., 1978, т. 44, с. 1065.

А.П.Убелис, Я.Э.Рупкус
ЛГУ им. П.Стучки
(Рига)

ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМИЛМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ ПАРОВ ТЕЛЛУРА

В исследованиях импульсного фотолиза паров теллура обнаружено существование интенсивного спектра хемилминесценции в области 400 - 650 нм с слабо выраженным максимумом около 530 нм /1/. В настоящей работе приводятся результаты качественных экспериментальных исследований интенсивности спектра хемилминесценции в зависимости от различных условий в кювете фотолиза. Описание экспериментальной установки приведено в работах /1,2/. В настоящей работе приводятся только основные параметры установки. Импульсный фотолиз паров теллура при давлениях 10^{-3} - 1 мм рт.ст. и в присутствии инертного газа 15 - 100 мм рт. ст. проводился в кварцевой кювете, длиной 30 см, расположенной коаксиально с импульсной лампой, работающей в режиме одиночных импульсов. Электрическая энергия разряда 100 - 1000 Дж, длительность импульса света 20 - 50 мкс на уровне половины интенсивности и менее 200 мкс на уровне 95 % от максимальной интенсивности.

Свечение хемилминесценции наблюдалось с торца кюветы фотолиза в течение несколько миллисекунд после фотолизирующего импульса света и проходило через монохроматор **SPM-2** фирмы Цейс-Иена, на выходной щели которого располагался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79. Сигнал от ФЭУ подавался на осциллограф СГ-30, установленный на ждущую развертку. Типичные осциллограммы хемилминесценции и результаты их обработки приведены на рис.1.

При обработке большого количества осциллограмм хеми-

люминесценции, полученных в различных условиях эксперимента, установлено, что интенсивность хемиллюминесценции максимальная сразу по завершении импульса света. Интенсивность хемиллюминесценции I_{max} растёт пропорционально числу квантов в импульсе фотолизирующего света, давлению паров теллура в кювете фотолиза и практически не зависит от давления инертного газа в кювете фотолиза в интервале 15 - 100 мм рт.ст.

При малых давлениях паров теллура в кювете фотолиза интенсивность хемиллюминесценции обнаруживает экспоненциальный спад во времени. При давлениях паров теллура больше $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст., рис. I, спад хемиллюминесценции становится более

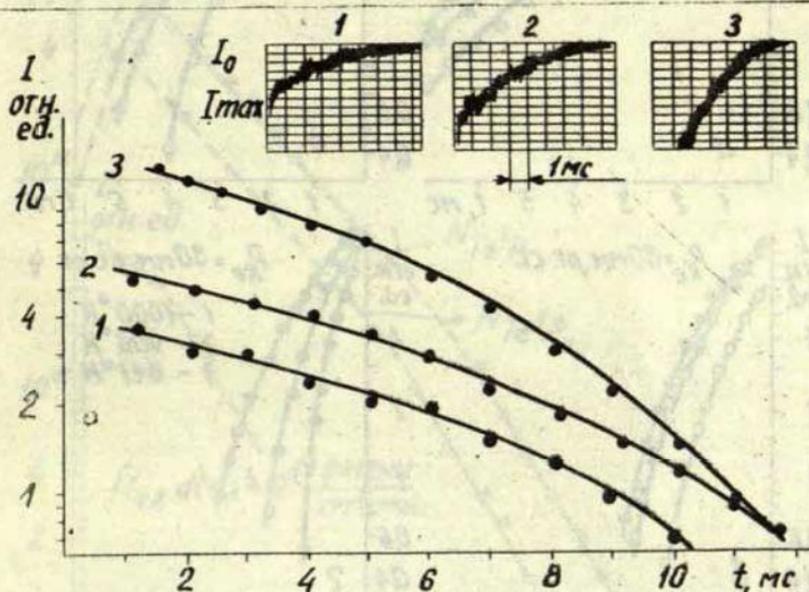


Рис. I. Хемиллюминесценция ($\lambda = 530$ нм) в парах теллура после фотолизирующего импульса света. $T = 1000$ К; $E = 625$ Дж; $P_{He} = 30$ мм рт.ст.; P_{Te_2} (мм рт.ст.):
 1 - $2,059 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2,744 \cdot 10^{-2}$; 3 - $3,930 \cdot 10^{-2}$

сложным, и экспоненциальный характер спада сохраняется только в начальном промежутке времени после фотолизирующего импульса света. Характерно, что с уменьшением атомарного веса инертного газа, отклонение от экспоненты в спаде хемиллюминесценции начинается при более высоких давлениях паров теллура.

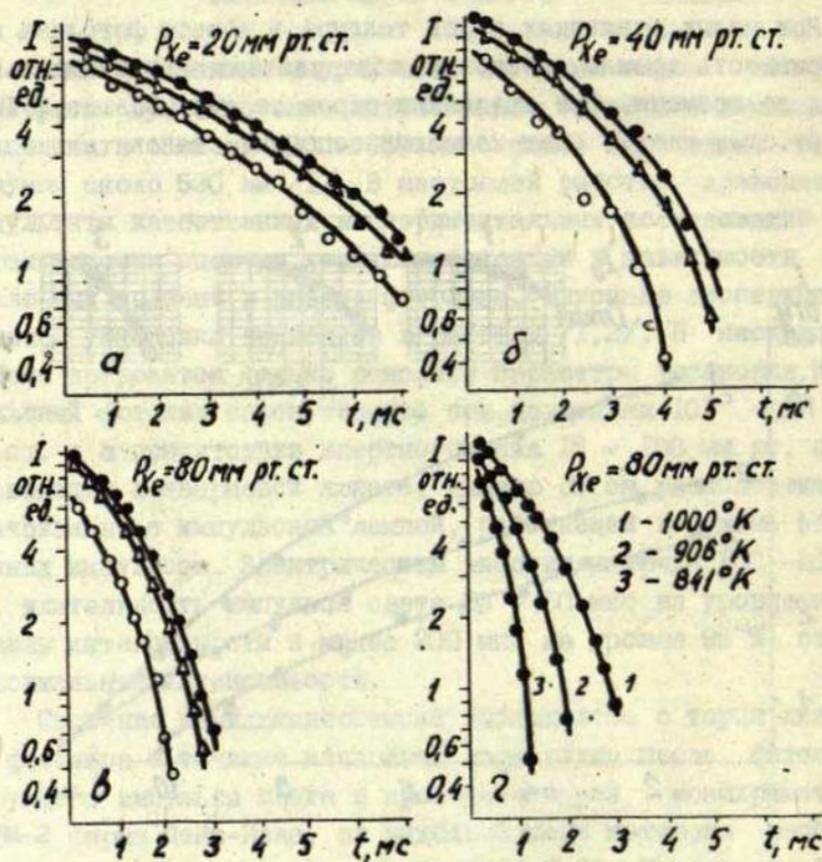


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемиллюминесценции ($\lambda = 530 \text{ нм}$) от давления ксенона, энергии фотолизирующего импульса и температуры кюветы фотолиза. $P_{\text{Te}_2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$; E (Дж): \circ - 324, \triangle - 576, \bullet - 819²; T (K): а, б, в - 1000

Рис.2 показывает, что спад интенсивности хемиллюминесценции во времени обнаруживает зависимость от давления инертного газа, температуры кветы фотолиза, но не зависит от энергии фотолизирующего импульса света. Зависимости (рис. 2) сняты при длине волны 530 нм, соответствующей максимальной интенсивности хемиллюминесценции, но аналогичные зависимости имеют место и при других длинах волн полос излучения.

Параллельно исследованиям хемиллюминесценции проводились измерения временной зависимости концентрации атомов телура в состояниях I_{S_0} , I_{D_2} , ${}^3P_{0,1,2}$ по методике

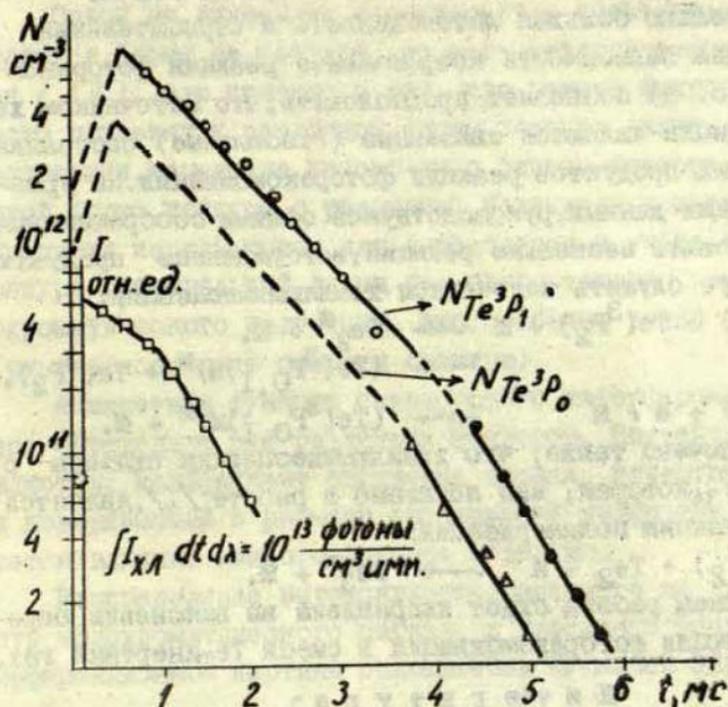
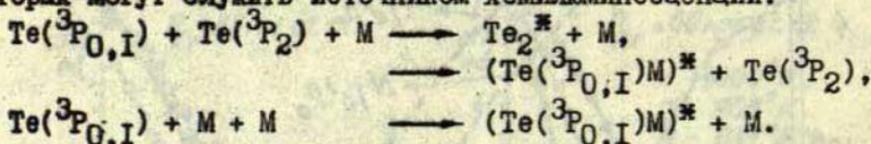


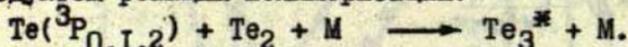
Рис.3. Интенсивность хемиллюминесценции и концентрация атомов $Te^3P_{0,1}$. $T=1000$ К, $E = 625$ Дж, $P_{He}=50$ мм рт.ст., $N(Te_2) = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N(Te^3P_2) = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N(Te I_{S_0}, I_{D_2}) \ll 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Используемые длины волн: \circ - 253,1 нм, \bullet - 238,6 нм, Δ - 238,3 нм, \square - 530 нм.

поглощения атомарного спектра теллура, подробно изложенной в работах /1,2/. На рис.3 приведены результаты измерения абсолютных концентраций атомов теллура в условиях эксперимента, при которых, на основе сравнения с эталонным источником, оценено число фотонов с см³ объёма смеси фотолиза в импульсе хемиллюминесценции во всей полосе спектра. Учитывая некоторую неопределённость в значениях сил осцилляторов /3,4/, по результатам, приведённым на рис.3, можно сделать вывод, что число фотонов хемиллюминесценции с см³ с точностью до порядка совпадает с количеством метастабильных атомов теллура в состояниях ³P_{0,1}, полученных в результате фотолиза смеси паров теллура с инертным газом.

Сравнительно большая интенсивность и отрицательная температурная зависимость коэффициента реакции фоторекомбинации (рис.2д) позволяет предположить, что источником хемиллюминесценции являются связанные (стабильные) состояния промежуточных продуктов реакции фоторекомбинации. На уровне современных данных, руководствуясь общими соображениями, можно предложить несколько реакций, возбуждённые продукты которых могут служить источником хемиллюминесценции:



Не исключено также, что хемиллюминесценция связана с молекулой Te₃, которая, как показано в работе /1/, является продуктом реакции полимеризации:



В дальнейшем работа будет направлена на выяснение определяющей реакции фоторекомбинации в смеси Te-инертный газ.

Л и т е р а т у р а

1. Убелис А.П.—Изв.АН Латв.ССР, 1978, № 2, с.20.
2. Убелис А.П., Силиньш Ю.А.—Опт.и спектр., 1974, т.38, с.479.
3. Garpmán S., Holmgren L., Rosen A. —Phys. scr., 1974, vol. 10, p.221.
4. Груздев П.Ф.—Опт.и спектр., 1969, т.27, с.877.

С. Я. Ляпеа
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)
И. Ю. Луко
ИНХ АН ЛатвССР
(Рига)

УЧЁТ АППАРАТНОЙ ФУНКЦИИ СКАНИРУЮЩЕГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ФАБРИ-ПЕРО ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ КОНТУРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Одной из важнейших характеристик спектральной линии является форма ее контура, то есть аналитическое выражение для $I(\nu)$. Это связано с тем, что разные факторы уширения часто приводят к различной форме контура линии, хотя количественное изменение какого-либо одного фактора приводит к одной форме контура с различной величиной уширения. Эти соображения используются для определения и учёта аппаратного контура спектральной линии без использования источника монохроматического излучения. Это особенно важно при работе в ультрафиолетовой области спектра.

Аппаратную функцию сканирующего интерферометра Фабри-Перо определяют ряд различных факторов. Важнейшими из них являются; коэффициент отражения зеркал, качество обработки их поверхностей и размеры сканирующей диафрагмы. Рассматривается влияние каждого фактора отдельно.

Распределение интенсивности падающего на интерферометр монохроматического сигнала в плоскости фокусировки интерференционной картины описывается функцией Эйри:

$$A(\nu) = \frac{I}{I_{\max}} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\pi(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu}} \quad (1)$$

где ν_0 - частота падающего излучения, $\Delta \nu$ - константа интерферометра. Относительная ширина функции Эйри в долях порядка:

$$\delta k_R = \frac{1-R}{\pi/R} \quad (2)$$

зависит от коэффициента отражения зеркал R . Спектральная ширина линии идеального интерферометра

$$\delta\nu_R = \Delta\sigma\delta k_R \quad (3)$$

зависит от константы интерферометра.

Если распределение микродефектов поверхности зеркал имеет случайный характер, аппаратная функция описывается гауссовской функцией $G(\nu)$. Относительная ширина аппаратной функции:

$$\delta k_D = \frac{\delta\nu_D}{\Delta\sigma} \quad (4)$$

где $\delta\nu_D$ - спектральная ширина гауссовской части аппаратного контура.

Для сканирования интерференционной картины обычно используется круглая диафрагма. Аппаратная функция такой диафрагмы представляет собой прямоугольник с относительной шириной ε в долях порядка:

$$\varepsilon = \frac{1}{2\lambda} \cdot \frac{r^2}{f^2} \cdot \frac{1}{\Delta\sigma} \quad (5)$$

где r - радиус диафрагмы, f - фокусное расстояние конденсора.

При соответственно выбранной скорости сканирования этими тремя факторами определяется результирующая аппаратная функция $W(\nu)$, которая является сверткой отдельных распределений:

$$W(\nu) = cA(\nu) * G(\nu) * E, \quad (6)$$

где c - константа нормировки, $*$ - обозначает взятие интеграла свертки. Свертываются аналитические функции с соответствующими ширинами в качестве параметров.

Для расчёта (6) используется теорема о Фурье-образе свертки:

$$\mathcal{F}[W] = c\mathcal{F}[A]\mathcal{F}[G]\mathcal{F}[E], \quad (7)$$

где $\mathcal{F}[\]$ означает Фурье-образ соответствующей функции. n -ая гармоника Фурье-образа для данных функций A , G и E с точностью до постоянного множителя равна:

$$\mathcal{F}_n[A(\nu)] \sim R^n, \quad (8)$$

$$\mathcal{F}_n[G(\nu)] \sim \exp(-\pi^2 n^2 \beta^2), \quad (9)$$

$$\mathcal{F}_n [E(\nu)] \sim \frac{\sin \pi n \epsilon}{\pi n \epsilon} \quad (10)$$

Учитывая периодичность функции Эйри $A(\nu)$, вместо интеграла получаем тригонометрический ряд, и выражение (7) представляется следующим образом:

$$\frac{W(x)}{W_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \pi n \epsilon}{\pi n \epsilon} \exp \left[-2\pi n \frac{\delta k_e}{2} - \pi^2 n^2 \left(\frac{\delta k_e}{2} \right)^2 \right] \times \cos 2\pi n x, \quad (11)$$

где $x = \nu - \nu_0 / \Delta \nu$.

Истинный контур спектральных линий в низкотемпературной плазме определяет главным образом тепловое движение атомов. Контур имеет гауссовский профиль:

$$\frac{I^0(\nu)}{I_0} = \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_0} \right)^2 \right], \quad (12)$$

где $\Delta \nu_0$ - уширение спектральной линии из-за эффекта Доплера.

Дисперсионная функция учитывает распределение интенсивности по частотам для спектральной линии из-за естественного и столкновительного уширений:

$$\frac{I^L(\nu)}{I_0} = \left[1 + 4 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_L} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (13)$$

где $\Delta \nu_L$ - уширение линии, n - ная гармоника Фурье-образа дисперсионной функции представляется в виде:

$$\mathcal{F}_n [I^L(\nu)] \sim \exp(-2\pi n \Delta \nu_L). \quad (14)$$

Тогда истинный контур имеет фойгтовский профиль, являясь сверткой функций $I^L(\nu)$ и $I^0(\nu)$:

$$I(\nu) = I^L(\nu) * I^0(\nu). \quad (15)$$

Экспериментально наблюдаемый контур с учётом апаратной функции $W(\nu)$ (6) и истинного контура $I(\nu)$ представляется сверткой:

$$\phi(\nu) = W(\nu) * I(\nu). \quad (16)$$

Учитывая выражения (II), (12) и (14), получаем разложение реальной интерференционной картины в ряд Фурье I/I .

$$f(x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{\sin \pi n \epsilon}{\pi n \epsilon} \exp(-2\pi n \beta - \pi^2 n^2 \beta^2) \cos 2\pi n x, \quad (17)$$

где

$$\alpha = \frac{\Delta \nu_L}{2\Delta\sigma} + \frac{\delta k_R}{2} = \frac{\Delta \nu_L}{2\Delta\sigma} + \frac{\delta \nu_R}{2\Delta\sigma} = \frac{\Delta \nu_{\text{дисп.}}}{2\Delta\sigma}, \quad (18)$$

$$\beta^2 = \left(\frac{\Delta \nu_L}{2\Delta\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\delta k_R}{2}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \nu_L}{2\Delta\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{2\Delta\sigma}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \nu_L}{2\Delta\sigma}\right)^2. \quad (19)$$

В выражении (17) содержатся параметры уширения как чисто аппаратные, так и спектральные. Для отыскания неизвестных параметров α и β используется метод наименьших квадратов. Задача состоит в нахождении условий минимума для функции качества:

$$Q = \sum_{i=1}^m [\varphi_i - f(x_i/\alpha, \beta)]^2 \rightarrow \min_{\alpha, \beta}, \quad (20)$$

где φ_i - интенсивность выходного сигнала в различных точках интерференционной картины, m - число измеряемых точек. Значения теоретического контура $f(x)$ при конкретных параметрах получаются суммированием ряда Фурье (17). Из-за экспоненциального множителя для реальных величин α и β ряд быстро сходится, так что обычно можно ограничиться несколькими первыми гармониками. Расчёт параметров уширения выполнялся на вычислительной машине ЕС-1020.

Вопросы корректности задачи определения параметров рассмотрены в работе [2]. Отмечается, что в том случае, когда случайные ошибки измерения подчиняются гауссовскому распределению, параметры уширения контура, определенные методом наименьших квадратов, стабильны по отношению к случайным ошибкам.

В данной работе использованы зеркала с диэлектрическими покрытиями, предназначенные для спектрального интервала 240-290 нм. Для нахождения отдельных уширяющих факторов дисперсионной формы, выражение (18) представляется в следующем виде:

$$\Delta \nu_{\text{дисп.}} = \Delta \nu_L + \Delta \sigma \delta k_R = \Delta \nu_L + \delta \nu_R \quad (18a)$$

Тот факт, что величина дисперсионной части аппаратной функции прямо пропорциональна константе интерферометра, позволяет определить значение $\delta \nu_R$. Экспериментальные результаты приведены для контура спектральной линии 266,1 нм

от высокочастотной безэлектродной лампы (ВБЛ) $\text{Sn}^{120}\text{Cl}_2$. На рис. I показана экспериментально полученная зависимость $\Delta \nu_{\text{дисп.}} = f(\Delta \sigma)$. Видно, что в данном случае $\Delta \nu_{\text{дисп.}}$ полностью определяется шириной дисперсионной части аппаратного контура.

Гауссовская часть аппаратной функции определяется следующим выражением:

$$\Delta \nu_G^2 = \Delta \nu_D^2 + \delta k_D^2 \Delta \sigma^2. \quad (19a)$$

Для экспериментальных точек, взятых при двух разных константах интерферометра, составляется система уравнений (19a). Учитывая, что доплеровское уширение $\Delta \nu_D$ в обоих случаях одинаково, из системы уравнений определяется δk_D :

$$\delta k_D = \sqrt{\frac{(\Delta \nu_G'')^2 - (\Delta \nu_G')^2}{(\Delta \sigma'')^2 - (\Delta \sigma')^2}}, \quad (21)$$

где $\Delta \nu_G'$ и $\Delta \nu_G''$ гауссовская часть уширения спектральной линии при двух разных константах интерферометра $\Delta \sigma'$ и $\Delta \sigma''$.

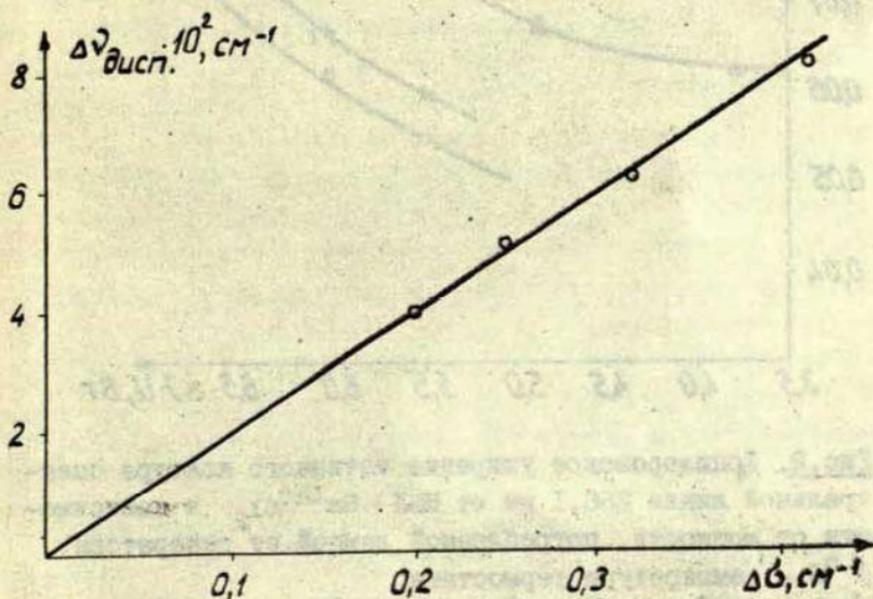


Рис. I. Уширение дисперсионной части измеренного контура спектральной линии $\lambda = 266,1 \text{ нм}$ от ВБЛ $\text{Sn}^{120}\text{Cl}_2$ в зависимости от константы интерферометра

С помощью выражения (19а) получается величина доплеровского уширения $\Delta \nu_D$. На рис. 2 показано полученное доплеровское уширение спектральной линии 266,1 нм в зависимости от режима работы лампы при использовании генератора с термостатом /3/.

Представленные результаты показывают, что ширина кон-

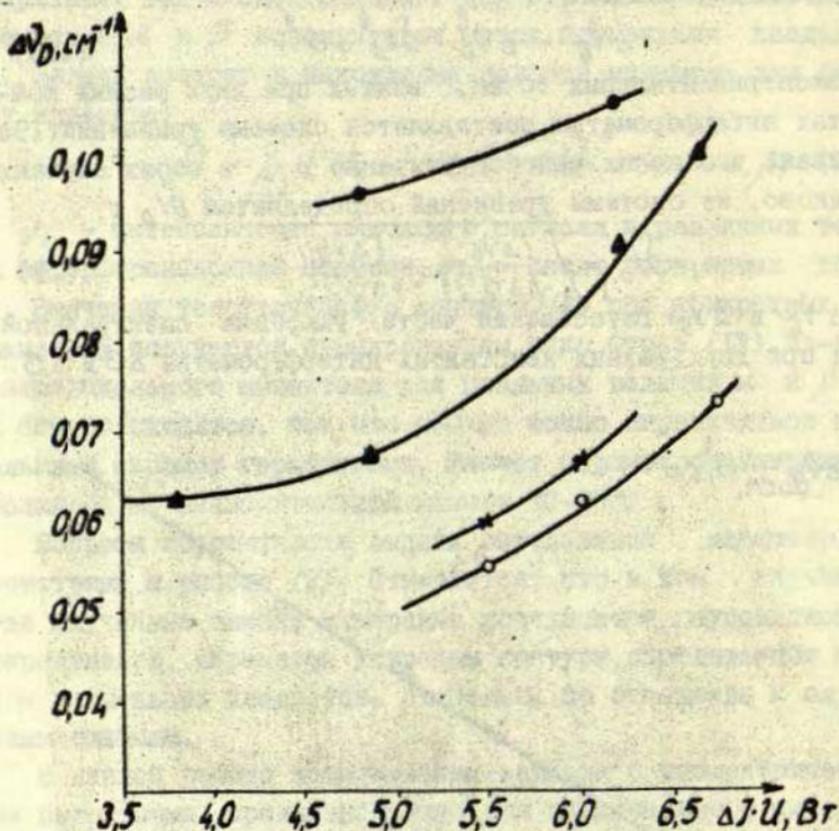


Рис. 2. Доплеровское уширение истинного контура спектральной линии 266,1 нм от ВБЛ $\text{Sn}^{120}\text{Cl}_2$ в зависимости от мощности, потребляемой лампой от генератора.

t °C - температура термостата:

○ - 66 °C, × - 76 °C, ▲ - 86 °C, ● - 96 °C

тура спектральной линии обнаруживает сильную зависимость от режима работы лампы, и поэтому при использовании результатов измерений ширины контуров в аналитических целях необходимо проявлять особую осторожность.

Результаты, полученные по данной методике относительно факторов уширения аппаратного контура, используются нами и для других исследований на той же установке и с использованием тех же зеркал интерферометра.

Л и т е р а т у р а

1. Донцов Ю.П., Завенягин Ю.А. - КПС, 1976, т.24, с.886.
2. Козырев А.А., Терпугова Н.С. - Опт. и спектр., 1978, т.44, с.669.
3. Силинш, Ю.А., Убелис А.П. - Настоящий сборник, с. 136.

Ю.А.Силинш, А.П.Убели
ЛГУ им. П.Стучки
(Рига)

ГЕНЕРАТОР С ТЕРМОСТАТОМ ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ БЕЗЭЛЕКТРОДНЫХ ЛАМП

Высокочастотные безэлектродные спектральные лампы (ВБЛ) широко используются как наиболее высокоинтенсивные источники атомарного спектра. Однако применение и полное использование их преимуществ (интенсивные, узкие спектральные линии, высокая стабильность и долговечность) возможно только при наличии высококачественного генератора возбуждения. Генератор для питания ВБЛ должен иметь регулируемую с большой точностью, стабильную мощность, стабильные параметры при изменении окружающих условий, небольшие габариты и малые высокочастотные помехи, влияющие на другие измерительные приборы.

Промышленный генератор ШБЛ-3 в целом удовлетворяет этим требованиям, но труднодоступен и не всегда может применяться в экспериментах из-за своих геометрических размеров и необходимости охлаждать генератор воздушной струей от вентилятора.

Общезвестно, что спектральные параметры атомарных линий ВБЛ очень чувствительны к малым изменениям температуры лампы. Поэтому имеется необходимость в надёжной но одновременно малогабаритной и простой системе термостатирования. Известно также, что важное значение имеет конструкция узла индуктора и крепление ВБЛ в индукторе /1,2/.

В литературе можно найти несколько описаний схем и конструкций генераторов /2,3,4,5,6/, однако их воспроизведение связано с определёнными трудностями или они не-

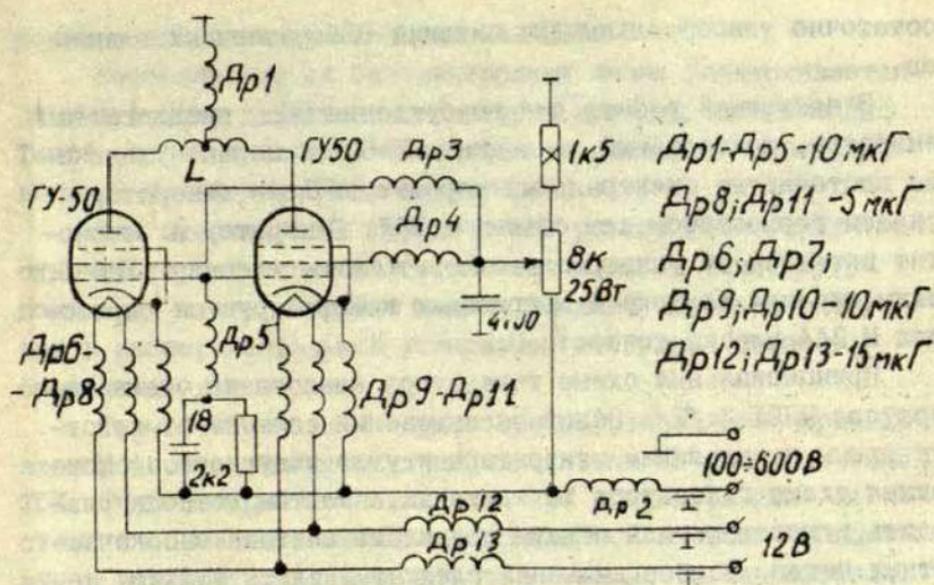


Рис.1. Принципиальная схема генератора

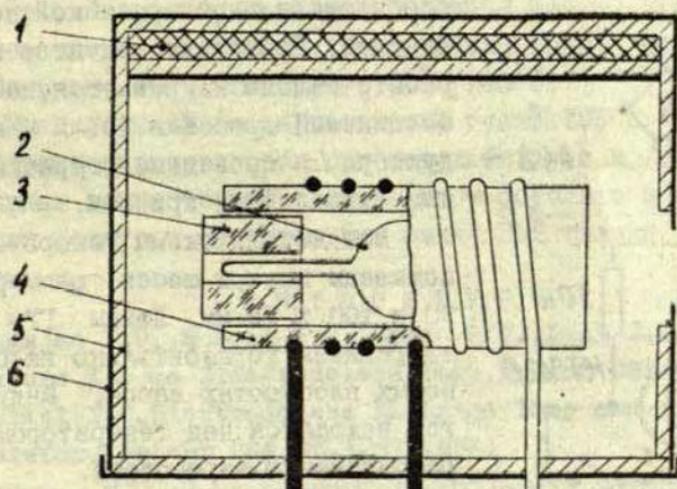


Рис.2. Конструкция индуктора с термостатом.

1 - нагреватель; 2 - высокочастотная безэлектродная лампа; 3 - керамический держатель ВБЛ; 4 - керамическая трубка; 5 - асбестовая термоизоляция; 6 - корпус термостата

достаточно универсальны для питания ВБЛ различных элементов.

В настоящей работе для возбуждения ВБЛ предлагается генератор, построенный на лампах ГУ-50. С целью увеличения постоянства спектральных параметров ламп генератор оснащен термостатом для объема с ВБЛ. Генератор и термостат питается от универсального источника питания УИП-1. Режим питания по току и напряжению контролируется приборами М 244 класса точности 0,2.

Принципиальная схема генератора аналогична схеме генератора ШБЛ-3 /7/. Основные изменения связаны с конструктивным исполнением генератора и узла индуктора. Монтажная схема генератора не критична и монтаж можно производить, руководствуясь общими правилами монтажа высокочастотных цепей. Особое внимание следует уделить только цепям от анодов ламп к индуктору L и дроссели DpI . Монтаж этих цепей следует вести возможно короткими проводами с

особо тщательной пропайкой соединений. Поскольку индуктор при работе сильно нагревается, пайка соединений дросселя DpI и индуктора L проведена серебряным тугоплавким припоем.

Все детали схемы генератора помещены внутри шасси размеров 90 x 100 x 75 мм. Лампы ГУ-50 закреплены горизонтально на боковых плоскостях шасси. Индуктор находится над генератором и расположен в термостате.

Для обеспечения жесткости индуктор намотан на керамической трубке с шлифованными канавками и имеет 3+3 витка с шагом 6 мм. Намотка ведется с небольшим разделом обеих половин для уши-

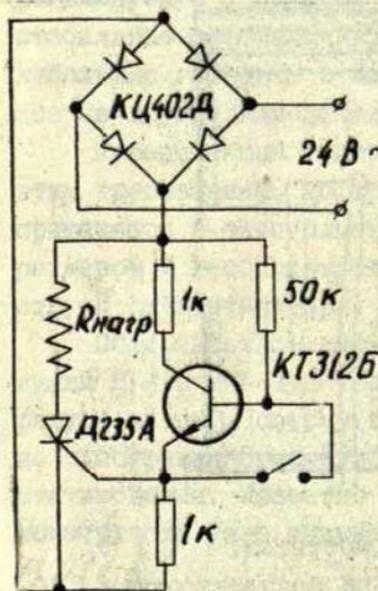


Рис. 3. Принципиальная схема терморегулятора

рения зоны максимума возбуждения ВБЛ.

Высокочастотная безэлектродная лампа поддерживается керамическим держателем, в котором помещен штенгель ВБЛ. Такой способ крепления обеспечивает надежную и воспроизводимую установку ВБЛ в индукторе.

Для стабилизации термического режима ВБЛ индуктор охвачен термостатом. Это исключает влияние температуры помещения и, что особенно важно, влияние локальных нагревов в экспериментальной установке, воздушных потоков, сквозняков и т.п.

Термостабилизация термостата осуществляется простой электронной схемой с ртутным контактным термометром типа ТК. Температурная стабильность при использовании такой схемы в основном зависит от термической инерции промежутка нагреватель-термоконтактор и мощности нагревателя. Неустойчивость температур для построенного термостата менее $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Оптимальные температуры термостабилизации зависят от наполнения выбранной лампы ВБЛ. Термостатом предложенной конструкции термостабилизация осуществлялась в промежутке температур $50^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$.

Предложенный высокочастотный генератор с термостатом хорошо оправдал себя при использовании в измерениях атомарных концентраций в импульсном фотолизе и при регистрации контуров спектральных линий ВБЛ таллия, олова и свинца. \square

Л и т е р а т у р а

1. Haugsjaa P.O., McNeil W.H., Regan R.J., Lech J.M. Termination Fixture for an Electrodeless Lamp, Patent USA No. 3.943.402.
2. Gabriel F.C. Electrodeless Discharge Lamp and Power Coupler Therefor. Patent USA No. 3.873.884.
3. Огриньш М.П. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1968, вып. I, с. 18.
4. Франц-Приборы для научных исследований, 1963, №5, с. 129.
5. Ларионов В.Н. - ПТЭ, 1974, № I, с. 190.
6. Баранов С.В., Маштаков Л.К., Пофралиди Л.Г. - ЖПС, 1969, т. 10, с. 595.
7. Инструкция к прибору питания безэлектродных ламп ШБЛ-3.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ВЫБОР ВРЕМЕНИ ИЗМЕРЕНИЯ В СЧЕТЧИКАХ ФОТОНОВ

Для измерений слабых и сверхслабых световых потоков широко применяется метод счёта фотонов. Использование фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) в режиме счёта фотонов обеспечивает по сравнению с другими методами наибольшую чувствительность $/I/$. Принципы работы электронных схем счётчиков фотонов описаны в /2/.

В данной работе рассмотрено построение счётчика фотонов, работающего при оптимальных условиях, независимо от интенсивности светового потока, и обеспечивающего заранее выбранную относительную ошибку.

Автоматический выбор времени измерения удобно использовать при ранее неизвестных световых потоках, а также при неквалифицированных операторах и автоматизации экспериментов.

Составляющая относительной ошибки времени измерения R_t определяется формулой /3/:

$$R_t = \sqrt{\frac{2 N_c + 4 N_{ш}}{t \cdot N_c^2}} \quad (1)$$

где N_c - количество сигнальных импульсов, $N_{ш}$ - количество шумовых импульсов, t - время измерения. Из формулы (1) следует, что ошибку можно уменьшить, увеличивая время измерения.

В /4/ описана функциональная схема счётчика фотонов с автоматическим выбором времени измерения. В первом цикле счёта производится оценка интенсивности света и, в зависимости от ожидаемой интенсивности, задается необходи-

мое количество циклов измерения, чтобы обеспечить заданную относительную погрешность.

На рис. I представлена принципиальная электронная схема автоматического выбора времени измерения. В таблице I дана спецификация электронной схемы. В первом цикле измерения сигнальные + шумовые импульсы по входу N через вентиль D 4.1 поступают на суммирующий вход вспомогательного реверсивного счётчика D 7, ..., D 10, а шумовые импульсы через вентиль D 4.2 на вычитающий вход. Вентили D 4.1 и D 4.2 управляются блоком автоматики. В первом цикле вентили D 4.3 и D 3.2 закрыты логической "1", поступающей по входу "I цикл". В конце первого цикла на входе "I цикл" появляется логический "0". Закрываются вентили D 4.1; D 4.2, и открываются вентили D 4.3 и D 3.2. При переключении на входе "I цикл" от логического "1" на логический "0", т. е. при переходе от высокого напряжения на низкое, на дифференцирующей цепи C1, R1 формируется положительный импульс. Содержание вспомогательного реверсивного счётчика записывается в регистр сдвига D11, ..., D14 и переключается триггер D 5. По входам V_0 и C_I открывается делитель импульсов D6 с переменным коэффициентом деления. В зависимости от положения переключателя B I и, следовательно, заданной относительной ошибки от генератора импульсов I МГц формируется последовательность, состоящая из 1, 2, ..., 7 импульсов. Информация в регистре сдвига сдвигается на 1, 2, ..., 7 разрядов.

Количество циклов в зависимости от интенсивности при разных заданных относительных ошибках представлена в табл. 2. Относительная ошибка оценена по формуле (1) при отношении $N_c/N_{ш} = I$. При отношении $N_c/N_{ш} > I$ погрешность R_f меньше заданной.

Дешифратор на элементах D 15, ..., D22 определяет старший значащий разряд регистра. Дешифратор управляет делителями с переменным коэффициентом деления D 24, D27, D28.

Сигнальные + шумовые импульсы поступают на суммирующий вход основного реверсивного счётчика через вентиль.

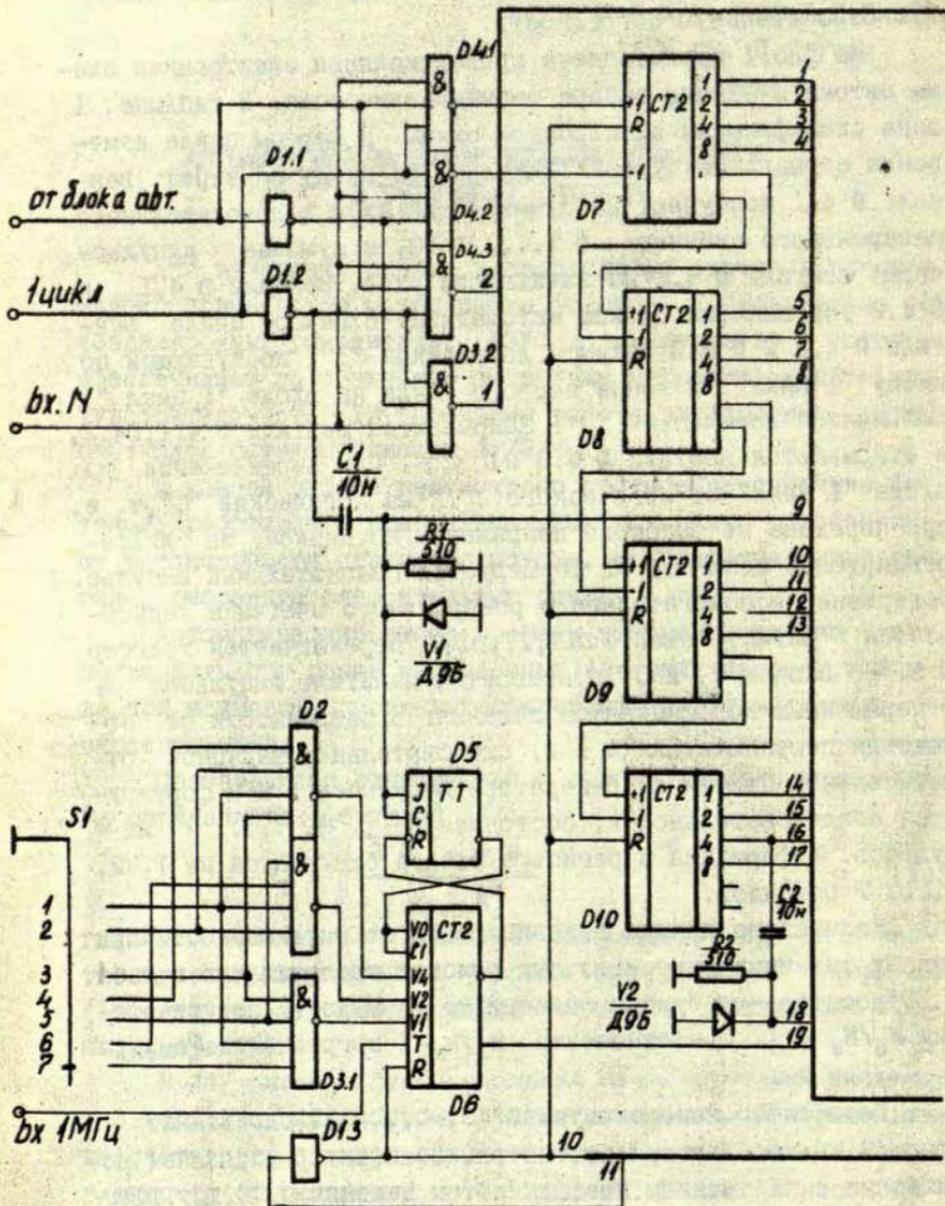
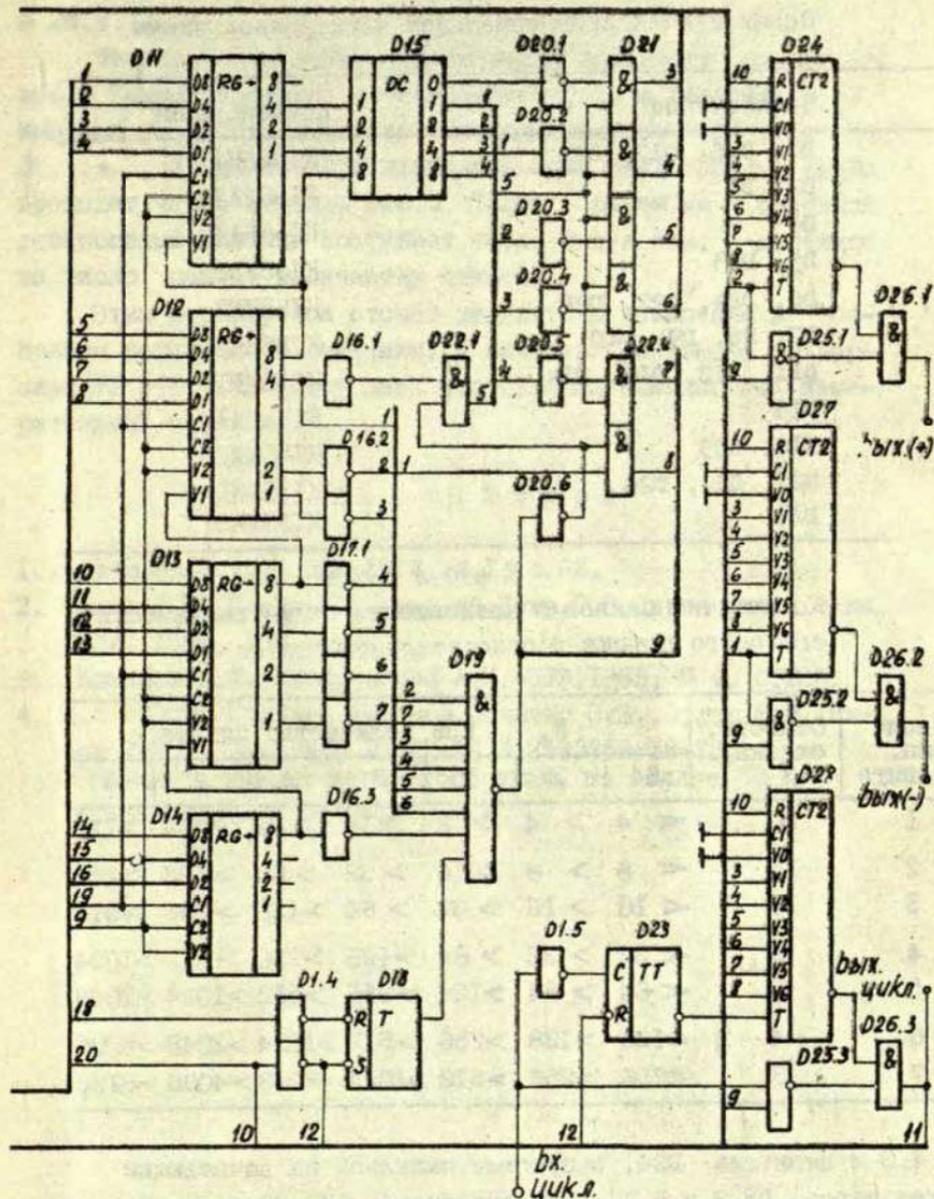


Рис. I. Схема принципиальная электри-



Ческая устройства выбора диапазонов.

Т а б л и ц а 1
 Спецификация принципиальной электронной схемы

Обозначение	Наименование
D1, D16, D17, D20	KI55JHI
D2, D3	KI55LAI
D4	KI55LA4
D5, D23	KI55TBI
D6, D24, D27, D28	KI55IE8
D7, D8, D9, D10	KI55IE7
D11, D12, D13, D14	KI55IPI
D15	KI55IPI
D18, D25	KI55LA3
D21, D22, D26	KI55LII
D19	KI55LA2

Т а б л и ц а 2
 Количество циклов в зависимости от интенсивности
 светового потока и относительной ошибки

Число имп. сдвига	Относит. ошибка, %	N _c при количестве циклов						
		64	32	16	8	4	2	1
1	20	< 4	> 4	> 8	> 16	> 32	> 64	> 128
2	15	< 8	> 8	> 16	> 32	> 64	> 128	> 256
3	10	< 16	> 16	> 32	> 64	> 128	> 256	> 512
4	8	< 32	> 32	> 64	> 128	> 256	> 512	> 1024
5	5	< 64	> 64	> 128	> 256	> 512	> 1024	> 2048
6	4	< 128	> 128	> 256	> 512	> 1024	> 2048	> 4096
7	3	< 256	> 256	> 512	> 1024	> 2048	> 4096	> 8192

D 4.3 и делитель D24, а шумовые импульсы на вычитающий вход через D3.2 и D 27. При диапазонах 64, 32, ..., 2 циклов коэффициент в делителях импульсов D 24 и D 27 по входам V 1, V2, ..., V6 устанавливается равным количеству циклов.

При одном цикле импульсы проходят через вентили D25.1 и D 25.2.

Тактовые импульсы, определяющие количество циклов, от входа "цикл" проходят через триггер D 23 и делитель D 28. Импульс на выходе делителя останавливает счётчик после 64, 32, ... , 2 циклов. При диапазоне один цикл импульс цикла проходит через вентиль D25.3. Таким образом на основной реверсивный счётчик поступает число импульсов, деленное на число, равное количеству циклов.

Этим нормируется отчёт результата измерения в основном реверсивном счётчике. В качестве основного реверсивного счётчика может быть использован стандартный измерительный счётчик.

Л и т е р а т у р а .

1. Артемьев В.В. - ОПМ, 1974, № 1, с.62.
2. Орлов Р.В., Янсон У.В. - Изв. АН Латв. ССР, Серия физ. и техн. наук. 1976, № 6, с.8.
3. Комаров Л.И., Писаревский А.Н. - ПТЭ, 1965, № 4, с.226.
4. А.с./СССР/ Счётчик фотонов. Вилитис О.Э., Орлов Р.В., Янсон У.В. - Заявлено 20.02.78 № 2583758/18-25; Решение о выдаче авторского свид. по заявке №2583758/18-25 от 24.08.78.

Г.А. Скуиньш, А.Э. Эрглис
ЛГУ им. П.Стучки
(Рига)

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ МОНОХРОМАТОРА **SPM-2**

В спектроскопии большой разрешающей силы при исследовании сверхтонкого расщепления и контуров спектральных линий для скрещивания с интерферометром Фабри-Перо необходим монохроматор, обладающий как большой разрешающей способностью, так и большой светосилой. Зеркальный монохроматор **SPM-2** (производства народного предприятия "Карл Цейсс Йена") является спектральным прибором, сочетающим в себе оба эти свойства. Однако высокая чувствительность монохроматора к нестабильности температуры окружающей среды является серьезным препятствием для успешной работы, так как полоса пропускания **SPM-2** изменяется в течение 10-20 минут, необходимых для регистрации трех-четырёх порядков интерференционной картины. Уход спектральной линии λ 535,0 нм в плоскости выходной щели в зависимости от температуры окружающей среды изображено на рис.1.

Чтобы избежать неточных измерений при ширине выходной щели 0,05 - 0,3 мм в зеркальный монохроматор **SPM-2** вмонтированы нагревательные элементы, к которым подключается терморегулятор /I/. В этом случае как термодатчик используется не термопара, а термосопротивление, и поэтому во входном каскаде терморегулятора /I/ внесены изменения, изображенные на рис.2. Места расположения нагревательных элементов и термосопротивления, а также мощность нагревательных элементов, подбирались экспериментально. В результате на основании монохроматора **SPM-2** в двух местах расположены нагревательные элементы мощностью 400 Вт и 180 Вт, размером 150 x 80 x 5 мм, а вблизи основания призмы и пово-

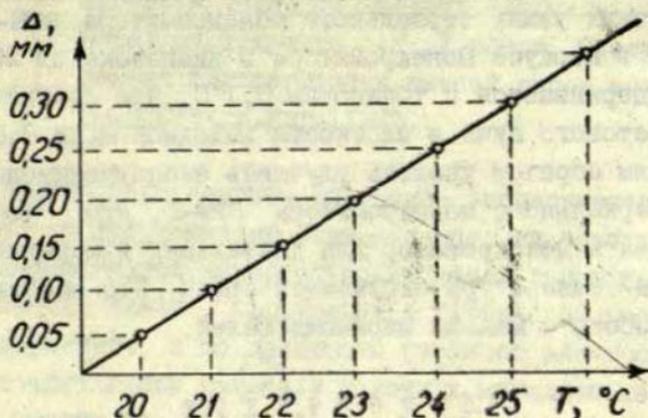


Рис.1. Уход линии таллия 535,0 нм в плоскости выходной щели

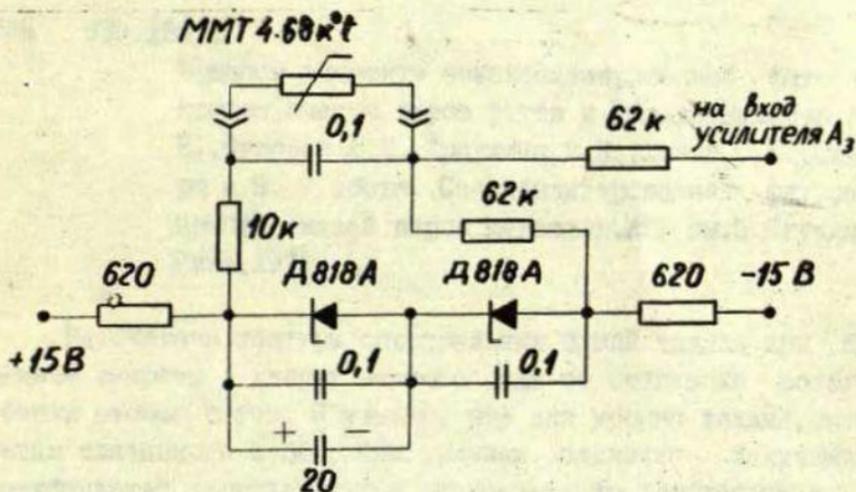


Рис.2. Входной каскад терморегулятора.

ротного механизма находится нагреватель мощностью 90 Вт, размером 150 x 40 x 5 мм. Термосопротивление находится недалеко от призмы и поворотного механизма с другой стороны перегородки. Эти приспособления дадут возможность поддержи-

вать постоянную температуру внутри корпуса и в основных механических узлах зеркального монохроматора СРМ-2. Температура в корпусе монохроматора в диапазоне от 25°C до 40°C поддерживается с точностью 0,1°C, что соответствует уходу светового луча в плоскости выходной щели 0,005 мм.

Таким образом удалось улучшить эксплуатационные качества зеркального монохроматора СРМ-2, что позволяет использовать монохроматор для длительных измерений при изменении температуры окружающей среды. Это особенно важно при работе с малыми ширинами щелей.

Л и т е р а т у р а

1. Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛПУ им. П. Стучки, 1977, вып.6, с.144.

УДК 539.186.1

Процессы передачи энергии возбуждения в парах металлов, Крауля Э.К., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

В статье дано краткое обобщение экспериментальных результатов по исследованию передачи энергии возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Na, Hg-Cd, Hg-Zn, Hg-Tl, Hg-In, полученных в Латвийском государственном университете, и по процессам переноса электронной энергии от возбужденной молекулы щелочных металлов на щелочные атомы в смесях Na₂-Na, K₂-K, Na₂-K, Rb₂-Rb, Cs₂-Cs, когда молекулы щелочных металлов возбуждались лазерным излучением.

Табл.-5, иллюстр.-9, библиогр.- 28 назв.

УДК 539.186.1

Вопросы кинетики сенсibilизированной флуоресценции смесей паров ртути и таллия, Булышев А. Е., Суворов А. Е., Крауля Э. К., Лица С. Я., Скудра А. Я., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

o

Рассчитаны контуры спектральных линий таллия при передаче энергии в ударах второго рода от оптически возбужденных атомов ртути. Показано, что для уровня таллия, оптически связанного с основным уровнем, пленение излучения модифицирует первоначальное распределение возбужденных атомов по скоростям. Получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных.

Табл.-1, иллюстр.-2, библиогр.- 5 назв.

УДК 539.186.1

o Кинетике заселения высоких уровней щелочных

атомов в условиях сенсibilизированной флуоресценции, Спигулис Я.А., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Результаты импульсных измерений сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K сравнены с расчётом в рамках двухуровневой модели. Установлено, что эффективные времена жизни уровней Na(6 - 9)S, Na(4 - 8)D, Cs(II - 15)²D_{5/2}, K 6, 7 S и K 5, 6 D в условиях сенсibilизированной флуоресценции существенно отличаются от соответствующих спонтанных времен жизни.

Табл.-2, иллюстр.-2, библиогр.- 20 назв.

УДК 539.186.1

Индукцируемое столкновениями лазерное возбуждение атомов калия, Клявиньш Я.П., Шляпников Г. В., Шматов И.П., Янсон М.Л., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Определены константы скорости возбуждения уровней 5 S и 3 D калия при облучении паров калия линиями Ar⁺ ОКГ. Проведено сравнение с теоретическими результатами.

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

УДК 535.338.43

Фотодиссоциация и прелиссоциация в парах калия, возбуждаемых лазерным излучением, Кобылянский А.И., Папернов С.М., Шведжда Ж.Л., Янсон М.Л., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Получены абсолютные эффективные сечения фотодиссоциации молекулы калия через континуум В^IС_u-состояния. Показано, что основным механизмом заселения 4²P_{3/2, 1/2}-состоя-

ний атома калия при возбуждении паров линией 441,6 нм является предиссоциация $S^1\Pi_u$ -состояния димера калия. Проведён анализ молекулярного сплошного спектра, сопутствующего возбуждению $S^1\Pi_u$ -состояния.

Иллюстр.- 5, библиогр.- 15 назв.

УДК 539.196

Эффект Ханле в основном $^1\Sigma_g^+$ состоянии молекул K_2 и Na_2 , Таманио М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Исследован эффект Ханле уровней (v'' , J'') основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ в молекулах K_2 и Na_2 . Экспериментальные данные сравниваются с результатами теоретического расчёта. Получены зависимости скорости релаксации молекул от концентрации собственных атомов и определены эффективные сечения столкновительных процессов K_2+K , Na_2+Na . Обнаружен сигнал гексадекапольного резонанса в основном состоянии K_2 . По эффекту Ханле определено время жизни возбуждённого ($v'=8$, $J'=72$) $S^1\Pi_u$ -состояния K_2 .

Табл.- 1, иллюстр.- 8, библиогр. - 18 назв.

УДК 539.121.42 539.186.3

Спиновая релаксация при спиновом обмене, Дашевская Б.И., Кобзева Е.А., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

В работе дана оценка сечения релаксации спина щелочного димера в рамках асимптотического метода оценки взаимодействия. Вычисленные сечения релаксации оказываются на несколько порядков меньше таких же сечений для релаксации спина щелочного атома с атомом инертного газа.

Табл.- 1, иллюстр.- 1, библиогр.- 5 назв.

УДК 539.186

Взаимодействие атомов неона и кислорода на средних и больших межъядерных расстояниях, Круглевский В.А., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

В работе делается попытка распространить асимптотический метод расчёта молекулярных термов в область более малых межъядерных расстояний. Дается описание программы для ЭВМ. Результаты расчёта взаимодействия атомов неона и кислорода сравниваются с эмпирическим расчётом. Имеющиеся расхождения результатов объясняются приближённым учётом взаимодействия валентной оболочки одного атома с орбиталью другого атома, а также отсутствием учёта ионных состояний.

Табл.- 2, иллюстр.- 1, библиогр.- 13 назв.

УДК 539.186.1, 539.196.6

Диссоциативное возбуждение при столкновении молекул с возбуждёнными атомами, Бочкова О.П., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

В статье дан обзор экспериментальных работ по диссоциативному возбуждению при столкновениях молекул с возбуждёнными атомами. Показано, что диссоциативное возбуждение атомами может играть преобладающую роль в заселении возбуждённых уровней атомов и радикалов в низкотемпературной и распадающейся плазме.

Табл.- 3, иллюстр.- 4, библиогр.- 20 назв.

УДК 541.124.7, 539.186.

Фотосенсibilизированная ионизация телочных атомов, Ключарев А.Н., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П.

Стучки, Рига, 1979.

В статье рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов ионизации при оптическом возбуждении паров щелочных металлов. Обсуждаются механизмы хемоионизации в столкновениях невозбуждённых и возбуждённых (на резонансных и более высоких уровнях) щелочных атомов. Основное внимание уделено процессам ассоциативной ионизации атомов натрия, калия, рубидия и цезия.

Табл.- 3, иллюстр.- 4, библиогр.- II назв.

УДК 541.14

Исследования кинетики дезактивации атомов Pb ($^3P_{0,1,2}$) в импульсном фотолизе паров бромида свинца, Рупкус Я.Э., Убелис А.П., 7 сборн., Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1979.

Установлено, что в условиях импульсного фотолиза паров бромида свинца в результате фотодиссоциации молекул $PbBr_2$, $PbBr$ ультрафиолетовым излучением происходит образование атомов свинца $Pb(^3P_{0,1,2})$. Определены константы дезактивации атомов $Pb(^3P_{0,1,2})$ молекулами $PbBr_2$, $PbBr$ и коэффициенты диффузии атомов $Pb(^3P_{0,1})$ в криптоне.

Иллюстр.- 6, библиогр.- 12 назв.

УДК 535.379

Исследования хемилюминесценции при импульсном фотолизе паров теллура, Убелис А.П., Рупкус Я.Э., Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1979.

Проведены качественные исследования интенсивности спектра хемилюминесценции смеси фотолиза-пары теллура - инертный газ. Предполагается, что источником хемилюминес-

ценции являются возбуждённые продукты рекомбинации атомов теллура, полученных в результате фотолиза молекул теллура.

Иллюстр.- 3, библиогр.- 4 назв.

УДК 543.42

Учёт аппаратной функции сканирующего интерферометра Фабри-Перо при исследованиях контуров спектральных линий, Лица С.Я., Лукс И.Ю., 7 сборник, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Для определения аппаратной функции сканирующего интерферометра Фабри-Перо используется разложение интерференционной картины в ряд Фурье. Величина параметров уширения разных уширяющих факторов находится по минимальному значению функционала, являющегося разностью между реальной картиной и расчётным данным.

Иллюстр.- 1, библиогр.- 3 назв.

УДК 621.373.421

Генератор с термостатом для возбуждения высокочастотных безэлектродных ламп, Силиньш Ю.А., Убелис А.П., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Дано описание схемы и конструкции простого высокочастотного генератора для питания высокочастотных безэлектродных ламп. Для стабилизации интенсивности излучения ламп применяется термостатирование объёма с индуктором и высокочастотной безэлектродной лампой.

Иллюстр.- 3, библиогр.- 7 назв.

УДК 621.374

Автоматический выбор времени измерения в счётчиках фотонов, Круминьш А.П., Янсон У.В., 7 сборник, Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Описано устройство автоматического выбора времени измерения в счётчике фотонов. Схема обеспечивает заданную погрешность измерения независимо от измеряемой интенсивности света.

Табл.- I, иллюстр.- I, библиогр.- 4 назв.

УДК 536.581

Термостабилизация монохроматора SPM-2, Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э., 7 сборн., Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1979.

Описана термостабилизация монохроматора SPM-2, позволяющая поддерживать температуру в корпусе монохроматора в диапазоне от 25⁰ до 40⁰С с точностью 0,1⁰С. При этом уход светового луча - 0,005 мм.

Иллюстр.- 2, библиогр.- I назв.

С о д е р ж а н и е

1. Краулия Э.К. Процессы передачи энергии возбуждения в парах металлов	3
2. Булишев А.Е., Суворов А.Е., Краулия Э.К., Лиёпа С.Я., Скудра А.Я. Вопросы кинетики сенсibilизированной флуоресценции смесей паров ртути и таллия	23
3. Спигулис Я.А. О кинетике заселения высоких уровней щелочных атомов в условиях сенсibilизированной флуоресценции	29
4. Клявиньш Я.П., Шляпников Г.В., Шматов И.П., Янсон М.Л. Индуцируемое столкновениями лазерное возбуждение атомов калия..	37
5. Кобылянский А.И., Папернов С.М., Шведжда Ж.Л., Янсон М.Л. Фотодиссоциация и преддиссоциация в парах калия, возбуждаемых лазерным излучением	42
6. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Эффект Ханле в основном $^1\Sigma_g^+$ состоянии молекул K_2 и Na_2	53
7. Дашевская Е.И., Кобзева Е.А. Спиновая релаксация при спиновом обмене	68
8. Круглевский В.А. Взаимодействие атомов неона и кислорода на средних и больших межъядерных расстояниях	76
9. Ключарев А.Н. Фотосенсibilизированная ионизация щелочных атомов	85
10. Рупкус Я.Э., Убелис А.П. Исследования кинетики дезактивации атомов $Rb^3P_{0,1,2}$ в импуль-	

	сном фотоллизе паров бромиди свинца	98
11.	У б е л и с А.П., Р у п к о в Я.Э. Исследования хемиллюминесценции при импульсном фотоллизе паров теллура	110
12.	Л и е п а С.Я., Л у к о в И.Ю. Учёт аппаратной функции сканирующего интерферометра Фабри-Перо при исследованиях контуров спектральных линий ...	115
13.	С и л и н ь ш Ю.А., У б е л и с А.П. Генератор с термостатом для возбуждения высокочастотных безэлектродных ламп	122
14.	К р у м и н ь ш А.П., Я н с о н У.В., Автомати- ческий выбор времени измерения в счётчиках фото- нов	126
15.	С к у и н ь ш Г.А., Э р г л и с А.Э. Термоста- билизация монохроматора $SPM-2$	132