

**ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕНОСА
ЭНЕРГИИ
В ПАРАХ
МЕТАЛЛОВ**

РИГА 1981

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

Проблемная лаборатория спектроскопии

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ПАРАХ МЕТАЛЛОВ

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Под ред. проф. Э.К.Краулинь

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1981

Процессы переноса энергии в парах металлов.
Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1981.

В сборнике помещены статьи, в которых приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований по возбуждению и кинетике релаксации заселенности молекулярных и атомных состояний при лазерном облучении паров щелочных металлов; экспериментальных работ по заселению возбужденных уровней атомов и ионов кадмия и цинка в электронном пучке, заселению и кинетике дезактивации состояний $Rb^3P_{1,2}$ при импульсном фотоллизе. Описана проблема пленения излучения в исследованиях быстропротекающих процессов и расчет сечений возбуждения состояний $Ne(4s^1P_{1,3}P_0$ и $5s^1P)$ при тепловых столкновениях с атомами гелия. Сообщается об определении дифференциальных сечений возбуждения по контурам спектральных линий и об эффекте Ханле основного состояния ^{130}Te . Публикуются статьи по разным вопросам экспериментальной техники (источники света для оптической накачки, интерфейс и др.). Работы выполнены в Латвийском, Ленинградском и Петрозаводском университетах, ИТПМ СО АН СССР, ИИМ и ИНХ АН ЛатвССР.

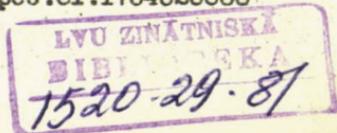
Сборник рассчитан на научных работников, специализирующихся в области оптики и спектроскопии, физики плазмы, квантовой электроники, квантовой химии, а также на студентов и аспирантов этих специальностей. Табл.10, ил.56, библиограф. 230 назв.

Статьи, вошедшие в сборник, закончены и переданы в научную часть ЛГУ им. П.Стучки в октябре 1980 года.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: д-р физ.-мат.наук, проф. Э.К.Крауля (отв.ред.), канд.физ.-мат.наук Э.М.Андерсон, канд.физ.-мат.наук А.Э.Лездинь (отв.секр.), канд.физ.-мат.наук, доц. М.Л.Янсон.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 29 мая 1981 года

П 20402-08Су рез.81.1704020000
М 812(II)-81



© Латвийский
государственный
университет
им.П.Стучки, 1981

М. Л. Янсон
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ И
МОЛЕКУЛ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ПАРАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Наши предыдущие исследования [1] показали, что возбуждение атомных уровней при поглощении лазерного излучения парами щелочных металлов осуществляется в результате столкновительного переноса энергии от возбужденной молекулы к атому и в результате фотораспада молекул под действием лазерного излучения.

В настоящей работе остановимся на процессах фотораспада молекул. Во-первых, рассмотрим явление фотораспада стабильной молекулы при фотодиссоциации или преддиссоциации, во-вторых, индуцируемый столкновениями процесс перезонасного возбуждения атомов (или молекул). Последний процесс иногда в литературе называют оптическим столкновением, но по сути своей он является фотораспадом квазимолекулы, которая образуется при парном столкновении атомов.

Возбуждение атомов в результате фотораспада молекул

При температуре щелочных паров $T > 200$ °C уже в значительной степени заселены сравнительно высокие колебательные уровни основного состояния $X^1\Sigma_g^+$. При поглощении лазерного кванта молекулой может происходить как возбуждение молекулы в стабильные состояния $A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_u$, $C^1\Pi_u$, так и переход молекулы в континуум, т.е. фотодиссоциация (ФД) при переходе с возбужденных колебательных уровней.

Если возбуждается стабильное состояние молекулы, возмущенное отталкивательным термом других нижележащих состояний, происходит диссоциация (ПД) молекул.

В случае ФД и ПД молекула распадается по соответствующему адиабатическому терму, который в пределе разделенных атомов коррелирует с определенным атомным состоянием, и в спектре излучения наблюдается соответствующая атомная линия.

Методика экспериментов, теоретические расчеты и некоторые результаты приведены в работах /2, 3/. В данной работе остановимся на новых результатах, выводах и проблемах.

Основные задачи, которые нас интересовали при изучении ФД: 1) экспериментальное определение абсолютных усредненных по колебательным уровням эффективных сечений $\bar{\sigma}(\omega)$ ФД в зависимости от частоты и выявление области концентрации, где ФД играет основную роль; 2) сравнение полученных значений $\bar{\sigma}(\omega)$ с рассчитанными по классической и квантовой механической теории, 3) выявление возможности использования ФД для получения сведений о ходе молекулярных термов.

Необходимо отметить, что условие ФД соблюдается для разных колебательных уровней основного молекулярного состояния, с которых энергетически возможна ФД ($\nu \geq \nu_{\min}$). Поэтому экспериментально и теоретически определялись усредненные по колебательным состояниям сечения $\bar{\sigma}(\omega)$ ФД.

Из уравнения стационарности, описывающего заселение уровней Р путем ФД, а опустошение - радиационным путем, получаем экспериментально определяемое сечение

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{1}{N_0 j} \sum_i N_i A_i, \quad (I)$$

где N_i и A_i - соответственно концентрация (см^{-3}) и вероятность перехода на i -м атомном уровне; N_0 - концентрация молекул (см^{-3}) в основном электронном состоянии; j - плотность квантового потока лазерного излучения ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Фактически в ФД принимает участие только часть молекул N_0 , колебательная энергия которых достаточна для ФД при воздействии на них лазерным излучением соответствующей частоты (рис. I):

Таким образом, сечение ФД можно определить как по отношению к полной концентрации молекул $N_0(I)$, так и по отношению к концентрации, выраженной уравнением (2). Мы произвели расчеты, используя уравнение (1), поскольку в конкретных условиях эксперимента часто известна N_0 , которая определяется в равновесных условиях упругостью паров /4,5/. Если известны ϵ_0 и D , то при необходимости легко перейти к сечениям, связанным с концентрацией N_T .

При теоретическом расчете сечений /2,6/ возможны два случая. В первом случае $\bar{\sigma}(\omega)$ рассчитывается классическим способом при выполнении условия резонанса между энергией кванта и разностью энергии верхнего $U_2(R)$ и нижнего $U_1(R)$ термов молекулы:

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

Расчет основан на рассмотрении излучательных "вертикаль" переходов в точке R_ω (классическая интерпретация принципа Франка-Кондона) колеблющейся молекулы, где ядра движутся в классически доступной области между поворотными точками потенциальной кривой.

Сечение ФД определяется следующими выражениями:

а) $U_1(R_\omega) \geq \epsilon_0 - \hbar \omega;$

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega d^2(R_\omega) g_2}{3\hbar c \Delta F(R_\omega) \beta} \cdot \left(\frac{\mu k T}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_1(R_\omega)}{kT}\right); \quad (4)$$

б) $U_1(R_\omega) \leq \epsilon_0 - \hbar \omega;$

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega d^2(R_\omega) g_2}{3\hbar c \Delta F(R_\omega) \beta} \cdot \left(\frac{\mu k T}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_1(R_\omega)}{kT}\right) \times \\ \times \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \hbar \omega - U_1(R_\omega)}{kT}}, \quad (5)$$

где μ - приведенная масса атомов; $d(R_\omega)$ - дипольный момент электронного перехода; g_2 - статистический вес верхнего электронного терма. $\Delta F(R)$ является разностью наклонов потенциальных кривых:

$$\Delta F(R) = \left| \frac{d}{dR} (U_2(R) - U_1(R)) \right|. \quad (6)$$

Классический расчет соответствует случаю, когда энергия поглощаемого фотона меньше максимальной разности энергий электронных термов, т.е. $\omega < \omega_0$. Формулы (4) и (5) можно использовать только тогда, когда имеются точки R , в которых выполняется условие резонанса (3), а разность наклонов потенциальных кривых ΔF при R_ω достаточно велика ($\Delta F \neq 0$).

Более общие соотношения, учитывающие "невертикальные" квантовые переходы и особенности при $F=0$, получаются при квантомеханических расчетах.

Приведем окончательные сечения Φ /2,6/:

а) в спектральной области, где $\Delta F(R_\omega) \rightarrow 0$,

$$\sigma(\omega) = \frac{8T^2 \omega d^2(R_\omega) g_e (kT)^{1/3}}{9B^{(2/3, 2/3)} c \beta} \left(\frac{3\kappa}{\kappa^2 \Delta F'(R_\omega)} \right)^{2/3} \times \\ \times A \left(\frac{\epsilon_0 - \hbar\omega - U_1(R_\omega)}{kT} \right) e^{-\frac{U_1(R_\omega)}{kT}} \quad (7)$$

где $F'(R) = \left| \frac{d}{dR} F(R) \right|$;

б) при поглощении фотона с энергией большей, чем максимальная разность энергий электронных термов ($\omega > \omega_0$), т.е.

при "невертикальных" переходах в случае, когда функция $\Delta U(R) = U_2(R) - U_1(R)$ имеет форму "купола" с одним максимумом

$$\sigma(\omega) = \frac{4T\omega}{3\kappa c \beta} \sqrt{\frac{3\kappa kT}{3\hbar \Delta\omega \Delta F'(R^*)}} d^2(R^*) g_e \times \\ \times \exp \left[-\frac{U_1(R^*)}{kT} - \frac{\hbar \Delta\omega}{kT} \left(\frac{4\kappa T^2}{9 \Delta F'^2 \hbar^2} \right)^{1/3} \right] \quad (8)$$

R^* - межъядерное расстояние, при котором потенциальные кривые параллельны ($\Delta F(R^*)=0$); $\hbar \Delta\omega = \hbar(\omega - \omega_0)$, где ω_0 является максимальной частотой для вертикальных переходов, т.е. $\hbar \omega_0 = [U_2(R) - U_1(R)]_{\max}$.

Экспериментально были определены и теоретически рассчитаны $\sigma(\omega)$ для Φ Na₂ и K₂. Значения $\sigma(\omega)$ при T=230 °C для натрия приведены на рис.2.

Отчетливо наблюдается резонансный характер Φ . Распо-

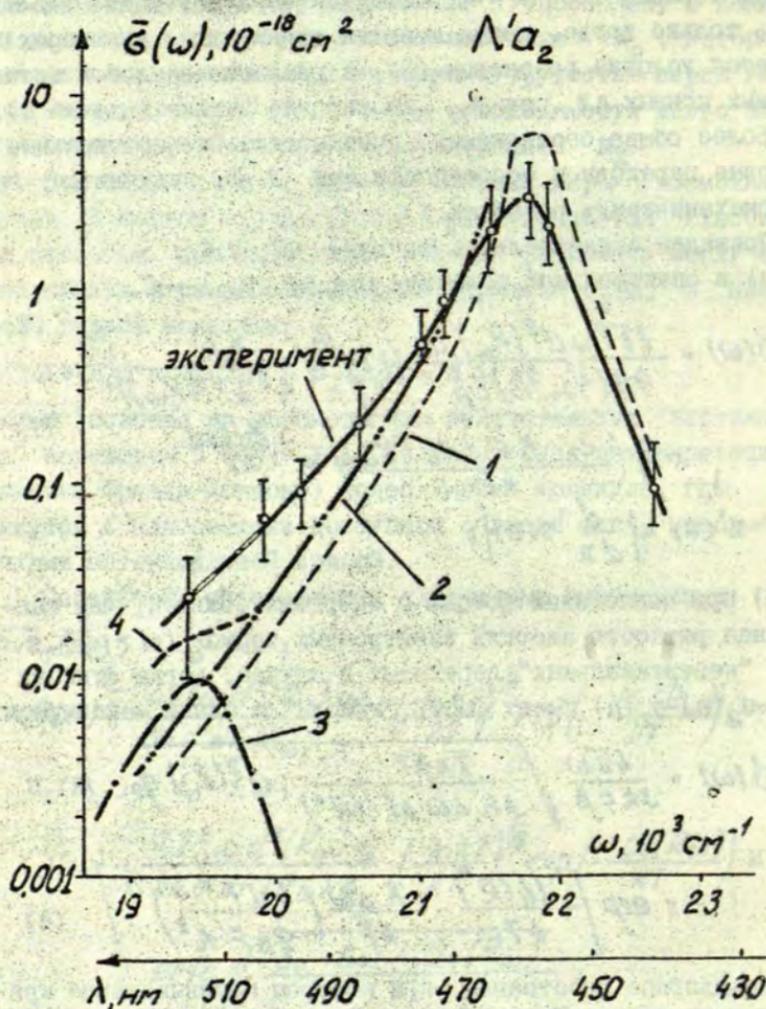


Рис. 2. Спектральная зависимость эффективного сечения $\bar{\sigma}(\omega)$ фотодиссоциации молекулы натрия: 1 - расчет для перехода $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$ без учета вращения; 2 - с учетом вращения; 3 - расчет для перехода $X^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ с учетом вращения; 4 - суммарное сечение для обоих переходов.

ложение максимума $\bar{\sigma}(\omega)$ отвечает частоте ω_0 , удовлетворяющей соотношению $\hbar\omega_0 = |\Delta U(R)|_{\max}$.

Если функция $|\Delta U_I(R)|_{\max}$ имеет, как это часто бывает, один максимум в межъядерной области стабильной молекулы, то $\Delta F(R) = 0$ и сечение резко возрастает - см. формулы (4) и (5). В этом случае классический способ расчета уже непригоден и сечение определяется квантовомеханической формулой (7), имеющей максимальное значение также при ω_0 . Это можно объяснить, исходя из общих качественных соображений: поглощение максимальной частоты происходит из наиболее низких, максимально населенных колебательных уровней.

При поглощении фотона с энергией большей, чем $\hbar\omega_0$, происходит "невертикальный" квантовый переход, и сечение убывает по мере увеличения расстройки частоты $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, которая входит в экспоненту формулы (8).

Результаты эксперимента дают суммарные эффективные сечения для переходов в континуум состояний $B^1\Pi_u$ и $A^1\Sigma_u^+$. Поэто теоретически рассчитывались также суммарные значения $\bar{\sigma}(\omega)$. Сечение $\bar{\sigma}(\omega)$ для перехода $X \rightarrow A$ существенно меньше, чем для $X \rightarrow B$ перехода, и его максимальное значение сдвинуто в длинноволновую область. Это легко объяснить, исходя из потенциальных кривых состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $A^1\Sigma_u^+$. Переход $X \rightarrow A$ осуществляется в области таких межъядерных расстояний, где значения $U_I(R)$ оказываются большими и населенность колебательных состояний мала.

В работах [2,6] при вычислении $\bar{\sigma}(\omega)$ классическим способом не учитывалось вращение молекулы. Его учет приводит к появлению эффективной потенциальной энергии

$$U_{эф}(R) = U(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2}, \quad (9)$$

где J - вращательное квантовое число. При фиксированных R , как и $U_I(R)$, так и к $U_2(R)$ добавляется одинаковый центробежный потенциал, и условие резонанса (3) сохраняется. Неизменной остается также величина $\Delta F(R, \omega)$. Поэтому предполагалось, что при учете вращения молекул сечение не изменяется.

Однако центробежный потенциал зависит от R , в связи с чем изменяется ход термов $U_2^{эф}(R)$ и $U_{Iэф}(R)$, между которых

ми осуществляются оптические переходы. Это приводит к тому, что изменяются энергетические условия ФД: уменьшается уровень минимальной энергии \mathcal{E}_{min} (рис.1), и, следовательно, возрастает число молекул, способных фотодиссоциировать. Другими словами, в ФД могут также принимать участие молекулы, находящиеся на более низких колебательных уровнях ($v'' < v''_{min}$), но обладающие достаточной вращательной энергией при данной температуре.

Как видно из рис.2, учет вращения молекул и вклада перехода в континуум состояния $A^1 \Sigma^+ u^+$ приводит к удовлетворительному согласию экспериментальной и теоретической зависимостей $\bar{\sigma}(\omega)$. Относительный ход экспериментальной кривой хорошо согласуется с ожидаемой по теории зависимостью. Это практически важный результат, позволяющий при известных $U_{1,2}(R)$ определить спектральную область, где процесс ФД играет существенную роль при возбуждении атомных уровней. Источником систематических расхождений теории и эксперимента могут быть ошибки при абсолютных измерениях величин, определяющих $\bar{\sigma}(\omega)$. Наиболее существенную ошибку при расчетах дают неточности используемых потенциальных кривых $U_1(R)$ и $U_2(R)$. Небольшие отклонения в значениях $U_1(R)$ приводят к весьма значительным изменениям расчетных сечений - см. формулы (4), (5), (7) и (8). Величина сечения ФД очень чувствительна к форме потенциальных кривых. Это обстоятельство указывает на возможность успешного решения практически важной обратной задачи - определения хода терма $U_2(R)$ по экспериментально измеренному $\bar{\sigma}(\omega)$ при известном $U_1(R)$. Полученные результаты для молекулы натрия показывают, что такая методика может дать весьма хорошие результаты /1,3/. Это особенно важно в том случае, когда переходы в молекуле осуществляются в области отталкивания $U_2(R)$, лежащей вблизи и выше предела диссоциации. В этой области потенциал взаимодействия обычно определяется в трудных экспериментах по измерению дифференциальных сечений упругого рассеяния.

Как следует из теории, $\bar{\sigma}(\omega)$ существенно зависит от температуры. В рассматриваемой области частот ФД определяется распадом возбужденных колебательных состояний молекул,

степень заселенности которых экспоненциально зависит от температуры. В эксперименте отчетливо наблюдалось ожидаемое увеличение $\bar{\zeta}(\omega)$ с температурой.

При заселении стабильного состояния $S^1\Pi_u$ щелочных молекул возникает еще один, дополнительный, механизм возбуждения атомных резонансных состояний n^2P_j , связанный с ПД состояния $S^1\Pi_u$ в результате его возмущения нижележащими молекулярными термами. В эксперименте четко наблюдалось отсутствие зависимости отношения интенсивности резонансных линий и молекулярной флуоресценции от концентрации невозбужденных атомов. Это прямо указывало на спонтанный характер распада возбужденной молекулы. На основании измерения абсолютных интенсивностей атомной и молекулярной флуоресценции были определены вероятности ПД: $a = 1,1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ для $Cs_2 S^1\Pi_u$ и $a = 0,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ для $K_2(S^1\Pi_u) / 7,8/$. Эти значения в настоящее время должны рассматриваться как оценочные, поскольку точно неизвестно радиационное время жизни состояния $S^1\Pi_u$ для Cs_2 и K_2 .

Если ввести степень преддиссоциации, связанную с атомным (Φ_A) и молекулярным (Φ_M) квантовыми потоками следующим образом:

$$\bar{\eta} = \frac{\Phi_A / \Phi_M}{1 + (\Phi_A / \Phi_M)}, \quad (10)$$

то получим $\bar{\eta} = 70\%$ (Cs_2) и $\bar{\eta} = 60\%$ (K_2). Это означает, что ПД состояния $S^1\Pi_u$ является эффективным механизмом возбуждения резонансных атомных уровней, щелочных металлов.

Изучение ПД представляет интерес с точки зрения теории неадиабатических переходов, которая, как известно, широко применяется в теории столкновений. В сущности, ПД является следствием неадиабатического перехода между молекулярными термами, вызванного взаимодействием электронного движения с ядерным. Экспериментальное и теоретическое определение вероятности ПД с отдельных селективно возбужденных колебательных уровней возбужденного электронного состояния дает полезную информацию о ходе молекулярных термов. Исходя из правил отбора для ПД, корреляционных диаграмм /9/ и проведенных нами измерений степени поляризации в полосе $S^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ можно

закл^ючить, что состояние $C^1\Pi_u$ при Π возмущается состоянием $B^1\Pi_u$ или $3\Sigma_g^+$. В последнем случае запрет $\Delta S = I$ для относительно тяжелых молекул K_2 и Cs_2 может быть не столь строгим.

Во всех исследованных процессах фотораспада молекул $Na_2(B^1\Pi_u)$, $K_2(B^1\Pi_u)$, $Cs_2(C^1\Pi_u)$ и $Rb_2(C^1\Pi_u)$ наблюдался интересный эффект - преимущественное заселение уровня $n^2P_{3/2}$ по сравнению с уровнем $n^2P_{1/2}$. В элементарном акте фотораспада (Φ Д или Π Д) молекула первоначально распадается по определенному адиабатическому терму, который коррелирует с состоянием $n^2P_{3/2} + S_{1/2}$ в пределе разделенных атомов. Однако ожидаемое селективное заселение уровня $n^2P_{3/2}$ может быть нарушено. Радиальное движение разлетающихся атомов индуцирует неадиабатические переходы между термами квази-молекулы, в результате которых появляются атомы в состоянии $n^2P_{1/2}$. Такое представление о развитии системы после первичного акта фотораспада подтверждено теоретическими расчетами и экспериментальными данными /10, 11/. Аналогичные результаты были получены в недавно проведенных экспериментах по фотораспаду молекул в ультразвуковом пучке натрия и в парах рубидия /12/.

Обобщая результаты изучения Φ Д щелочных молекул, можно сделать следующий вывод: первая фаза Φ Д достаточно хорошо описывается квазиклассической ($\omega < \omega_0$) или квантовомеханической теорией ($\omega \approx \omega_0$) фотопереходов с возбужденных колебательных уровней, а вторая фаза - разлет атомов в распадающейся молекуле - методами теории столкновений при малых прицельных параметрах. Влияние неадиабатических переходов в распадающихся молекулах наиболее отчетливо проявляется в случае Φ Д молекулы $Na_2(B^1\Pi_u)$, а при Φ Д $K_2(B^1\Pi_u)$ и Π Д молекул $K_2(C^1\Pi_u)$, $Cs_2(C^1\Pi_u)$ и $Rb_2(C^1\Pi_u)$ фотораспад происходит практически адиабатически.

Индивидуальное столкновением нерезонансное возбуждение атомов и молекул калия

Дальнейшие подробные исследования элементарных актов возбуждения показали, что описанными процессами распада возможности возбуждения атомных и молекулярных состояний при лазерном облучении паров щелочных металлов не ограничиваются.

При концентрации атомов калия выше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и при возбуждении длинноволновыми линиями $\text{Ar}^+ \text{ ОКГ}$ (514,5; 501,7; 496,5; 488,0; 476,5 нм), не приводящими к возожждению молекул калия в состояние $\text{C}^1\Pi_u$, в спектре флуоресценции наблюдались инфракрасные линии I,17; I,18; I,24 и I,25 мкм, свидетельствующие о заселении верхних уровней калия $3^2D_{5/2,3/2}$ и $5^2S_{1/2}$. Одновременно обнаружены весьма слабая сплошная полоса с максимумом при 572,5 нм и резонансные линии калия, которые возбуждались каскадными переходами с указанных верхних уровней калия. Экспериментально установлено, что интенсивность инфракрасных линий строго линейно зависит от мощности лазерного излучения и квадратично - от концентрации нормальных атомов калия. Из полного отсутствия в спектре флуоресценции переходов $\text{C}^1\Pi_u - \text{X}^1\Sigma_g^+$ и $\text{A}^1\Sigma_u^+ - \text{B}^1\Pi_u - \text{X}^1\Sigma_g^+$ следует, что возбуждение верхних уровней калия в данном случае нельзя объяснить передачей энергии в молекулярно-атомных столкновениях. Столкновительная диссоциация и фотодиссоциация молекул K_2 также не может привести к возбуждению указанных уровней.

На основании анализа экспериментальных результатов было высказано предположение, что возбуждение инфракрасных линий и полосы λ 572,5 нм происходит в результате (от)переходов из нижнего триплетного состояния квазимолекулы $3^3\Sigma_u^+$, образующейся при столкновении двух атомов калия, на верхнее триплетное состояние:

$$K(4^2S_{1/2}) + K(4^2S_{1/2}) + h\nu \rightarrow K(3^3\Sigma_u^+) + h\nu, \rightarrow$$

$$\rightarrow K(3^2D_3, 5^2S_{1/2}) + K(4^2S_{1/2}) + \Delta E; \quad (I)$$

$$K(4^2S_{1/2}) + K(4^2S_{1/2}) + h\nu \rightarrow K_2(3^3\Sigma_u^+) + h\nu, \rightarrow$$

$$\rightarrow K_2(3^3\Sigma_g^+, 3^3\Pi_g) + \Delta E. \quad (II)$$

Во всех рассматриваемых случаях процесс (II) является эндотермическим ($\Delta E < 0$). Процесс (II) должен рассматриваться как фотодиссоциация квазимолекулы лазерным излучением с последующим возбуждением состояний $K(5^2S_{1/2})$ и $K(3^2D_j)$ при разлете атомов. При поглощении фотона парой сталкивающихся атомов с кинетической энергией меньшей, чем необходимо для диссоциации молекулы, происходит возбуждение молекулы в стабильное состояние, т.е. осуществляется фотопереход между свободным и связанным состоянием (процесс (I2)). При оптическом переходе $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_g$ излучается диффузная сплошная полоса. Атомные состояния $K(5S)$ и $K(3^2D_j)$ образуют целый набор термов, включая триплетные состояния $^3\Sigma_g^+$ и $^3\Pi_g$. Состояние из разделенных атомов $K(5S)+K(4S)$ коррелирует с $K_2(^3\Sigma_g^+)$, а состояние $K(3D_j)+K(4S)$ - с $K_2(^3\Sigma_g^+)$ и $K_2(^3\Pi_g^+)$. Первоначально фотопереход может происходить как на $^3\Sigma_g^+$, так и на $^3\Pi_g$. Но адиабатическое развитие системы по одному из указанных термов, приводящее к возбуждению $K(5^2S_{1/2})$ или $K(3^2D_j)$, может быть нарушено из-за неадиабатических переходов между квазимолекулярными термами. Таким образом, в результате неадиабатических переходов должно заселяться как состояние $K(5S)$, так и состояние $K(3^2D_j)$. Это отчетливо и наблюдалось экспериментально.

Как показали предыдущие исследования ФД и ПД, рассматриваемый механизм является весьма характерным для фотораспада молекул и должен быть учтен при изучении распределения фотофрагментов.

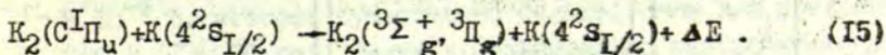
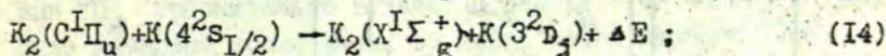
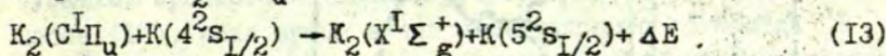
Экспериментально константы скорости процессов (II) и (I2) находили на основании абсолютных измерений квантовых интенсивностей атомной и молекулярной флуоресценции и лазерного излучения при конкретной концентрации атомов калия, которую определяли по упругости паров при данной температуре [5]. Результаты приведены в табл. I. Для процесса (I2) $k \sim 10^{-39} \text{ см}^5$.

В случае малых энергетических расстройек (линия 476,5 нм), когда переходы локализованы при больших межъядерных расстояниях, константа скорости теоретически оценена по порядку $10^{-39} \text{ см}^5 / 13$.

Т а б л и ц а I
Константа скорости нерезонансного возбуждения
атомов калия для процесса (II)

λ возб, нм	$5^2S_{1/2}$		$3^2D_{3/2,5/2}$	
	ΔE, эВ	\mathcal{L} , см ⁵	ΔE, эВ	\mathcal{L} , см ⁵
476,5	-0,005	$40 \cdot 10^{-40}$	-0,07	$50 \cdot 10^{-40}$
488,0	-0,06	$1 \cdot 10^{-40}$	-0,13	$1 \cdot 10^{-40}$
496,5	-0,11	$1 \cdot 10^{-40}$	-0,17	$1 \cdot 10^{-40}$
501,7	-0,14	$1 \cdot 10^{-40}$	-0,20	$1 \cdot 10^{-40}$
514,5	-0,20	$0,8 \cdot 10^{-40}$	-0,26	$1 \cdot 10^{-40}$

В случае возбуждения коротковолновыми линиями Ag^+ лазера (454,5; 457,9; 465,8 нм) в спектре флуоресценции, кроме инфракрасных линий и сплошной полосы с максимумом в области λ 572,5 нм, наблюдалась и молекулярная серия калия перехода С-Х. При этом интенсивность инфракрасных линий заметно возрастала. В этом случае к возбуждению инфракрасных линий и полосы может добавляться столкновительный перенос энергии от $K_2(C^1\Pi_u)$ к атомам:



Для выявления роли каждого из процессов при возбуждении уровней $K(3^2D_j)$ и $K(5^2S_{1/2})$ был проведен следующий эксперимент. Частота лазера Ag^+ сканировалась вдоль контура усиления линии генерации. Таким способом менялось условие возбуждения колебательно-вращательных уровней молекулы $K_2(C^1\Pi_u)$ и тем самым менялась концентрация возбужденных молекул. Это должно непосредственно отразиться на интенсивности инфракрасных линий. Экспериментально была получена полная корреляция изменения интенсивности перехода С-Х.

инфракрасных линий и сплошной полосы (рис. 3). Таким образом, полученные результаты вместе с концентрационными зависимостями отношения интенсивности атомной и молекулярной флуоресценции (переход С-Х) от концентрации атомов К(4s) убедительно показали доминирующую роль столкновительных процессов (I3)-(I5) в возбуждении инфракрасных линий и сплошной полосы при облучении паров коротковолновыми линиями Ag^+ ОКП. Сечения переноса энергии возбуждения следующие: для (I3) - $1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, для (I4) - $3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и для (I5) - $1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

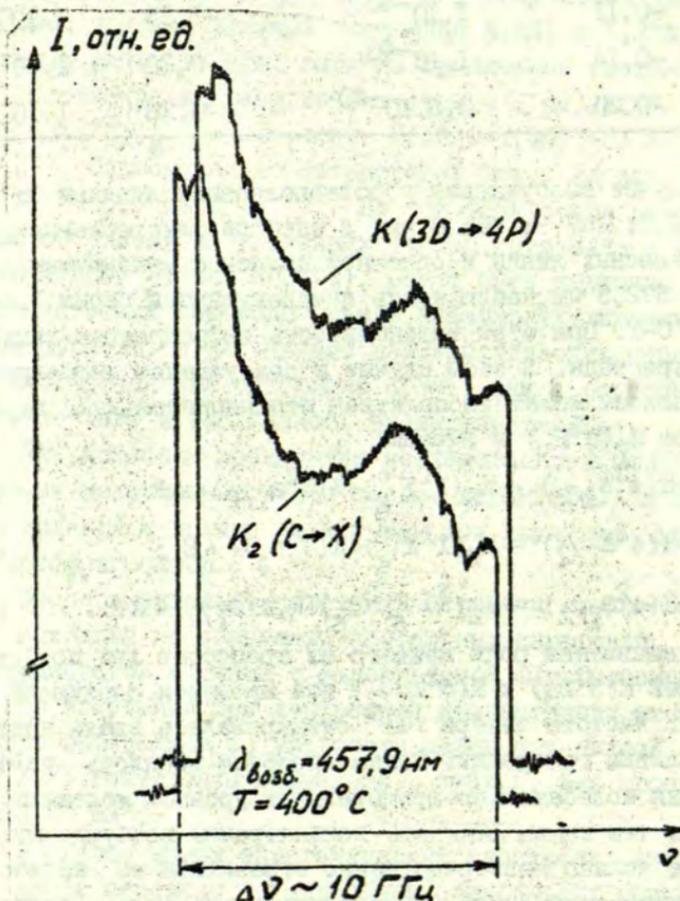


Рис. 3. Изменение интенсивности участка спектра перехода С-Х и инфракрасной линии перехода $3^2D_j - 4^2P$.

Если возбуждение атомов калия и сплошной полосы осуществляется в результате процессов (I1) и (I2), то при сканировании частоты интенсивность инфракрасных линий практически не должна меняться, поскольку константа скорости указанных процессов меняется монотонно и ее изменение несущественно в пределах контура усиления линии генерации (~ 10 Гц). Это предположение полностью подтверждено экспериментально для инфракрасных линий и для сплошной полосы при возбуждении длинноволновыми линиями $\text{Ag}^+ \text{OKT}$, т.е. для процессов (I1) и (I2).

Определенный интерес вызывает изучение механизмов возбуждения и свойств диффузных сплошных полос в парах щелочных металлов. С одной стороны, этот интерес объясняется возможностью получения генерации в пределах полосы. С другой стороны, имеющиеся данные показывают, что верхнее молекулярное состояние полосы, по крайней мере, для калия является долгоживущим. В наших экспериментах (процесс (I5)) измерялось отношение квантовых интенсивностей сплошной диффузной и молекулярной полосы $\text{C}^1\text{P}_u - \text{X}^1\Sigma_g^+$ от концентрации атомов $\text{K}(4^2\text{S}_{1/2})$. При концентрациях $\text{N}(4^2\text{S}_{1/2}) > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ начальная прямолинейная зависимость отношения интенсивностей от $\text{N}(\text{K } 4^2\text{S}_{1/2})$ начинает переходить к насыщению. Это может быть обусловлено тушащими процессами (например, обратными переходами в процессе (I2), если время жизни молекулярного состояния $^3\Sigma_g^+$ или $^3\text{P}_g$ сравнительно велико. В работе / I4 / непосредственно было измерено время жизни верхнего молекулярного состояния $\tau \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, которое существенно больше, чем для состояния $\text{K}_2(\text{C}^1\text{P}_u)$ ($\tau \sim 50 \text{ нс}$). Наличие сравнительно долгоживущих возбужденных молекулярных состояний может существенным образом влиять на столкновительные процессы переноса энергии и тем самым на заселенности атомных и молекулярных состояний.

В настоящее время можно достаточно четко указать на три механизма возбуждения диффузной полосы в парах калия: 1) столкновительный перенос энергии возбуждения от $\text{K}_2(\text{C}^1\text{P}_u)$ (процесс (I5)), 2) непосредственное оптическое возбуждение полосы (процесс (I2)), 3) эффективная столкновительная ре-



комбинация ($q \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) двух резонансно возбужденных атомов $K(4^2P_{3/2})$ /14/. В этом случае рекомбинационный процесс является сильно экзотермическим. Пока неясной при возбуждении полосы остается роль возбужденных молекул в состояниях $B^1\Pi_u$, $A^1\Sigma_u^+$ и $a^3\Pi_u$, которые также возбуждаются в рекомбинационных и столкновительных процессах при наличии возбужденных резонансных атомов калия /15/.

Каждый из указанных механизмов может участвовать в возбуждении сплошной полосы и в других парах щелочных металлов. Подобные сплошные полосы наблюдались также при лазерном возбуждении состояния $S^1\Pi_u$ в парах Rb /16,17/ и Na /18/.

В заключение отметим, что рассмотренные процессы фотораспада в зависимости от давления, частоты и интенсивности излучения могут конкурировать со столкновительным переносом энергии возбуждения, и их вклад должен учитываться в балансе заселения и дезактивации молекулярных и атомных состояний. Изучение процессов фотораспада представляет интерес с точки зрения теории излучательных переходов в молекуле и теории столкновения атомов. Исследование процессов фотораспада позволяет получить сведения о ходе молекулярных термов. При малых межъядерных расстояниях, когда переходы осуществляются на отталкивательную часть верхнего терма, ценную информацию о термах может дать исследование фотодиссоциации. При больших межъядерных расстояниях сведения о потенциалах взаимодействия могут быть получены в результате исследования нерезонансного возбуждения атомов. Приведенными соображениями в основном определяется актуальность исследований фотораспада двухатомных молекул.

Л и т е р а т у р а

1. Краулия Э.К., Янсон М.Л. — Опт. и спектр., 1979, т. 46, с. 1112.
2. Папернов С.М., Шляпников Г.В., Янсон М.Л. — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 324.

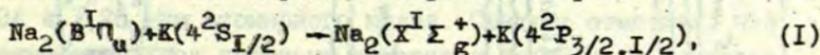
3. Папернов С.М. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. н., 1979, т.2, с.16.
4. Larr M., Harris L.P. - J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1966, vol.6, p.169.
5. Несмеянов А.Н. Давление паров химических элементов, М., АН СССР, 1962. 380 с.
6. Папернов С.М., Шляпников Г.В., Янсон М.Л. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1977, вып.6, с.102.
7. Кобылянский А.И., Папернов С.М., Шведга Ж.Л. и др. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.42.
8. Kraulina E.K., Papernov S.M., Janson M.L. - Chem. Phys. Lett., 1979, vol.63, p.531.
9. Dashevskaya E.T., Voronin A.I., Nikitin E.E. - Can. J. Phys., 1969, vol.47, p.1237.
10. Гордеев Е.А., Грушевский В.Б., Никитин Е.Е. и др. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1977, вып.6, с.87.
11. Грушевский В.Б., Папернов С.М., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1978, т.44, с.809.
12. Rothe E.W., Krause U., Düren R. - J. Chem. Phys., 1980, vol.72, p.5145.
13. Шляпников Г.В., Шматов И.П., Клявиньш Я.П. и др. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с. 37.
14. Korchevoy Ym.P., Lukashenko V.I., Lukashenko S.N. - Physica Scripta, 1979, vol.19, p.271.
15. Корчевой Ю.П., Лукашенко В.И., Лукашенко С.Н. - ИСТО, 1978, т.75, с.846.
16. Brom J.M., Broida H.P. - J. Chem. Phys., 1974, vol.61, p.982.

17. Папернов С.М., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л. - В кн.: Сенси-
облизированная флуоресценция смесей паров металлов. Ри-
га, ЛГУ им. П.Стучки, 1975, вып. 5, с. 71.
18. Woerdman J.P. - Opt. Commun, 1978, vol.26, p.216.

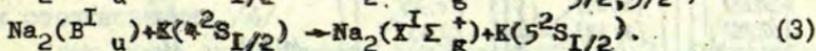
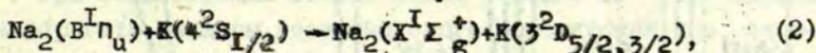
В.Б.Грушевский,
И.П.Клявиньш, М.Л.Янсон
ЛГУ им.П.Стучки
(Рига)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕНОСА
ЭНЕРГИИ С ОТДЕЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ
УРОВНЕЙ Na_2 ($\text{V}^1\Pi_u$) НА УРОВНИ АТОМА КАЛИЯ

В работе /1/ были получены весьма большие значения эффективных сечений передачи энергии для процесса



который, если конечными состояниями $\text{Na}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ считать нижние колебательно-вращательные уровни, проходит с огромным избытком энергии (~ 1 эВ). Было высказано предположение, согласно которому возможна передача энергии с $\text{Na}_2(\text{V}^1\Pi_u)$ на атомарные уровни калия $5^2\text{S}_{1/2}$ и $3^2\text{D}_{5/2, 3/2}$ с последующим каскадным заселением уровней 4^2P_j ;



Обнаружен хороший энергетический резонанс некоторых из возбуждаемых аргонным лазером колебательно-вращательных уровней ν', J' состояния Na_2 $\text{V}^1\Pi_u$ с уровнями атома калия 5S и 3D (см. рис.1).

Передача энергии на уровни 5S и 3D по схемам (2) и (3) была обнаружена нами /2/, и в работе /3/ приводятся значения эффективных сечений процесса (2) для разных линий возбуждения аргонного лазера. Однако, определенные до сих пор сечения передачи энергии от щелочных димеров к атомам /3/, содержат сравнительно мало информации о механизме передачи энергии, так как они усреднены по всем начальным колебательно-вращательным уровням возбужденного электронного состояния.

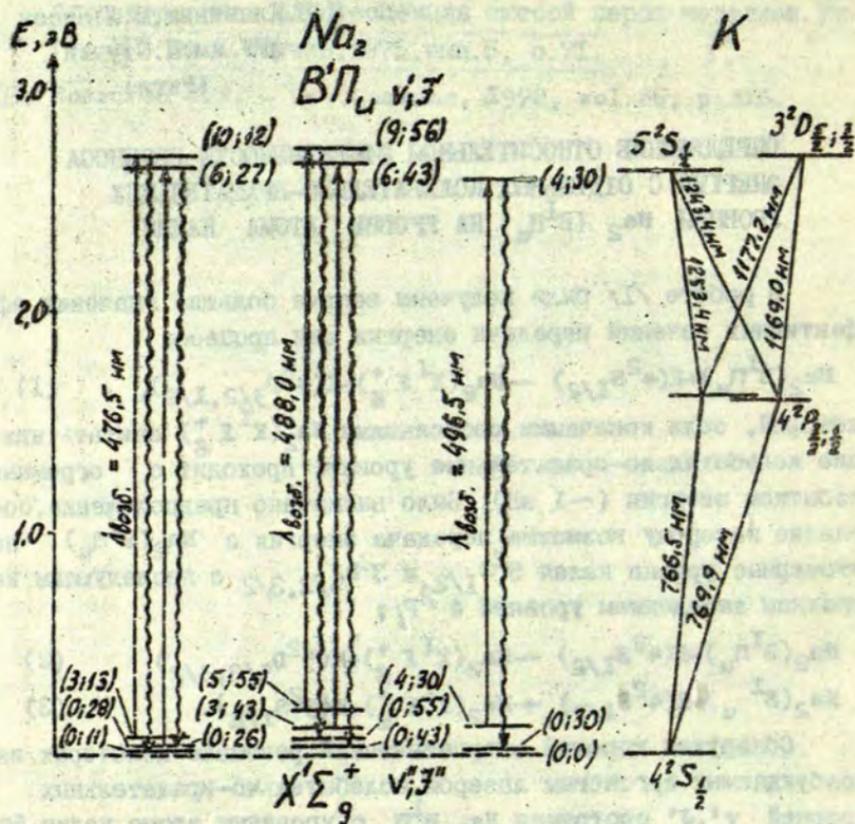


Рис. 1. Энергетическая схема уровней для процессов передачи энергии с возбужденных Ar^+ лазером димеров натрия на атомы калия. Волнистыми линиями указаны разрешенные правилами отбора безизлучательные переходы, для которых дефект энергии ΔE при передаче возбуждения на уровни $3^2D_{5/2, 3/2}$ наименьший. В скобках указаны колебательные и вращательные квантовые числа.

димера и просуммированы по обеим компонентам тонкой структуры атомарного уровня. Определение эффективности передачи энергии на одну из компонент тонкой структуры невозможно

из-за быстрого столкновительного внутримультиплетного "перемешивания", а несколько начальных уровней возбуждаются вследствие перекрытия довольно широкой лазерной линии с несколькими колебательно-вращательными переходами $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow V^1\Pi_u$ полосы поглощения Na_2 . В связи с этим, в данной работе предпринята попытка определить константу скорости (эффективное сечение) передачи энергии с одного отдельного v, J' уровня $Na_2 V^1\Pi_u$.

Пары натрия с малой примесью калия возбуждались разными линиями Ag^+ лазера. Протекание реакций (2) и (3) обнаруживалось по свечиванию инфракрасных линий I, I7; I, I8; I, 24 и I, 25 мкм атомарного калия. Следует отметить, что столкновительная передача энергии с $Na_2 V^1\Pi_u$ является единственно возможным каналом заселения уровней 5S и 3D в условиях нашего эксперимента, так как в спектре флуоресценции молекулярные серии NaK и K_2 не наблюдались. По энергетическим соображениям невозможны также диссоциативные процессы, при которых образуются атомы K в состояниях 5S и 3D. При концентрации атомов калия порядка 10^{14} см^{-3} можно пренебрегать вкладом нерезонансного возбуждения при атомных столкновениях /4/.

Блок-схема эксперимента приведена на рис.2. Развертка спектра флуоресценции осуществлялась монохроматором ДФС-12. Регистрация велась с помощью ФЭУ-79 в видимой области и с помощью специально отобранного, охлажденного ФЭУ-83 в инфракрасной области.

Чтобы обеспечить доминирующее возбуждение одного колебательно-вращательного уровня $Na_2 V^1\Pi_u$, использовался одностотный Ag^+ лазер. Генерация на одной частоте моды TEM_{00q} достигалась введением в резонатор тонкого эталона Фабри-Перо. Частотный спектр излучения лазера контролировался анализатором спектра на основе пьезоэлектрически сканируемого сферического эталона Фабри-Перо (см. рис.2). Так как расстояние между продольными частотами лазера составляло 71,4 МГц, поворотом тонкого эталона достигалась квазилавная перестройка частоты излучения в пределах контура усиления (приблизительно 10 ГГц). Полуширина доплеровского контура отдельной линии поглощения перехода $V^1\Pi_u$

$\Delta^1 \Sigma_g^+ \text{Na}_2$ в наших условиях составляет около 1,5 Итц. Таким образом, если расстояние между линиями поглощения $v'', J'' \rightarrow v', J'$ достаточно велико, в одночастотном режиме возможно преобладающее заселение одного уровня v', J' , что видно на молекулярных спектрах флуоресценции (рис. 3). В ряде других случаев, когда из-за близкого расположения линий поглощения Na_2 невозможно возбуждение только одного уровня v', J' в состоянии $\text{B}^1\Pi_u$, константу скорости передачи энергии с данного уровня можно найти, решая систему из стольких линейных уравнений баланса для атомного состояния, сколько уровней v', J' одновременно дают вклад в возбуждение атомного состояния. Частоту лазера необходимо периодически настраивать на максимальное возбуждение рассматриваемых уровней v', J' , если при этом изменяются соотношения

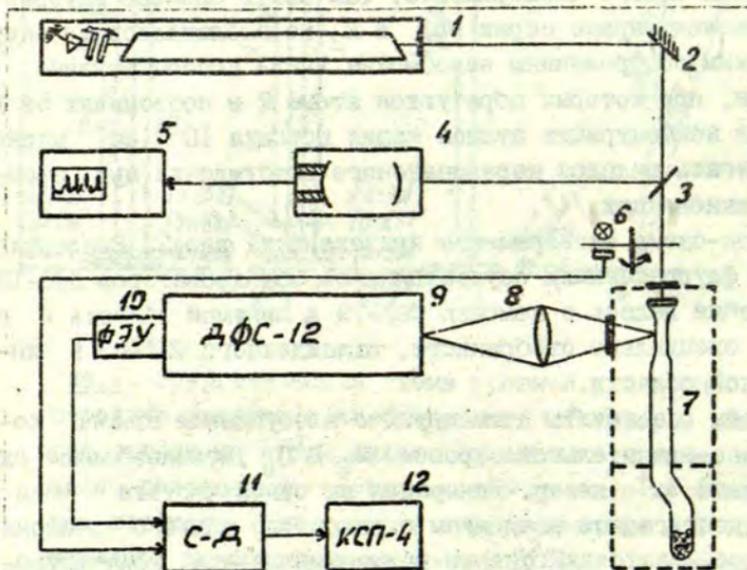


Рис. 2. Блок-схема эксперимента: I - Ar^+ лазер (M 171, Spectra Physics); 2 - зеркало; 3 - разделитель пучка; 4 - анализатор спектра лазера (M 470-02, Spectra Physics); 5 - осциллоскоп (CI-67); 6 - модулятор; 7 - ячейка флуоресценции в термостате; 8 - монохроматор (ДФС-12); 9 - ФЭУ-79 (ФЭУ-83); 10 - синхродетектор; 11 - самописец (КСП-4).

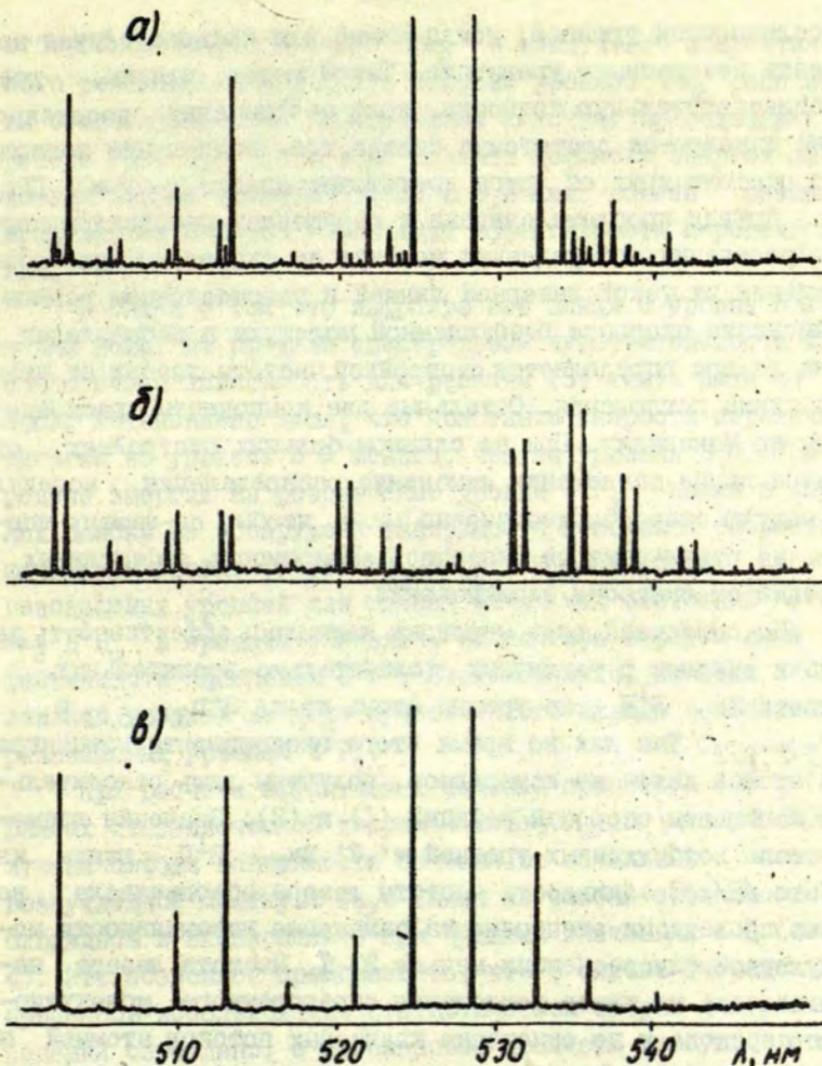


Рис. 3. Часть молекулярного спектра Na_2 ($\text{B}^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$) при возбуждении линией 488 нм Ar^+ лазера: а - возбуждение в многочастотном режиме; б - возбуждение в одночастотном режиме с настройкой частоты на центр перехода $\nu''=5, J''=55 \rightarrow \nu'=9, J'=56$; в - то же, что и "б", но с настройкой на центр перехода $\nu''=3, J''=43 \rightarrow \nu'=6, J'=43$.

населенностей уровней, тогда можно для каждого случая записать независимое уравнение. Такой метод, однако, дает удовлетворительную точность, если соотношения населенностей изменяются достаточно сильно, т.е. если линии поглощения отстоят друг от друга достаточно далеко ($\Delta \nu \gg \Gamma$ ПЦ).

Другая проблема связана с нарушением максвелловского распределения возбужденных молекул по скоростям при возбуждении их узкой лазерной линией в одночастотном режиме. Компонента скорости возбужденной молекулы в направлении луча лазера определяется отстройкой частоты лазера от центра линии поглощения. Остальные две компоненты распределены по Максвеллу. При не слишком больших отстройках от центра линии поглощения изменение распределения молекул по модулю скорости достаточно мало, чтобы, по нашему мнению, на результате не сказалась зависимость эффективных сечений от скорости столкновений.

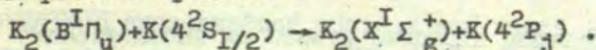
По описанной выше методике изучалась эффективность передачи энергии с различных колебательно-вращательных уровней Na_2 $V^1\Pi_u$ на уровни атома калия $3^2D_{3/2, 5/2}$ и $4^2P_{1/2, 3/2}$. Так как во время этого эксперимента концентрация атомов калия не измерялась, получены лишь относительные константы скорости реакций (1) и (2). Значения времени жизни возбужденных уровней $v', J' \text{Na}_2$ $V^1\Pi_u$ взяты из работы /5/. Стабильность частоты лазера обеспечивала во время проведения эксперимента изменение интенсивности молекулярной флуоресценции меньше 20%. Частота лазера настраивалась на центр поглощения определенного молекулярного перехода, и по отношению квантовых потоков атомной и молекулярной флуоресценции определялись относительные константы скорости передачи энергии с данного уровня $v', J' \text{Na}_2$ $V^1\Pi_u$. Если интенсивность молекулярных серий других уровней составляла больше 5%, решалась система уравнений, позволяющая определить константу скорости и для этих уровней.

Полученные относительные константы скорости реакции (2) в зависимости от дефекта энергии ΔE представлены на рис. 3. ΔE рассчитывалось с учетом разрешенных правилами

отбора конечных состояний Na_2 и наилучшего энергетического резонанса (см. рис. I). Энергии уровней Na_2 рассчитаны с использованием молекулярных констант, приведенных в работе /6/. При достаточно больших дефектах энергии наблюдается слабая зависимость от ΔE , и лишь вблизи резонанса проявляется сильное увеличение эффективности передачи энергии.

В связи с тем, что инфракрасные линии с уровня $5^2s_{1/2}$ калия лежат на пределе спектральной чувствительности ФЭУ-83, аналогичную зависимость для реакции (3) снять пока не удалось. Установлено лишь, что константа скорости передачи энергии на уровень $5 S$ меньше, чем на уровень $3 D$. При передаче энергии на резонансные уровни 4^2P_j калия в пределах ошибки не обнаружена зависимость константы скорости от начальных уровней v', J' Na_2 $V^I\Pi_u$. Эффективность заселения резонансных уровней для разных начальных состояний v', J' Na_2 $V^I\Pi_u$ в среднем оказалась на полтора порядка выше эффективности заселения $3 D$. Следовательно, каскады с выше лежащих уровней не дают существенного вклада в заселение резонансных уровней 4^2P_j .

При расчете эффективных сечений процессов (2) и (3) в рамках статистической теории бимолекулярных реакций была получена слабая зависимость сечений от начальных состояний возбужденной молекулы Na_2 . Такая же слабая зависимость наблюдалась в эксперименте при больших значениях ΔE (см. рис. 4). Это позволяет предполагать, что в случае нерезонансных процессов использование статистической теории для расчета сечений оправдано, а резонансные процессы требуют отдельного рассмотрения. Сечения нерезонансных процессов, идущих в соответствии со схемами (2) и (3), были рассчитаны по методике, подробно изложенной в работе /7/ и ранее примененной для расчета процесса



При расчете предполагалось, что взаимодействие атома и молекулы в рассматриваемом случае может быть представлено в виде $U(R) = -CR^{-n}$, где R - межмолекулярное расстояние, а

показатель степени n и постоянная C определяются конкретными особенностями взаимодействия. Так, для процессов (2) и (3) в первом порядке теории возмущений матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия равны нулю, а первый неисчезающий член отвечает, очевидно, дисперсионному взаимодействию с $n=6$. Постоянная Ван-дер-Ваальса рассчитывалась на основе приближенных формул /8/ и данных о дипольном моменте перехода из $V^1\Pi_u$ состояния Na_2 /9/. Полученные значения сечений удобно представить в виде $\sigma(v', j'; T) = \sigma_0(T) K(v', j')$, где в условиях эксперимента $\sigma_0(T) = 10^{-15} \text{ см}^2$, а множитель $K(v', j')$ учитывает зависимость сечения от начальных состояний реагентов. В наших условиях (см. рис. 4) $K(v', j')$ для реакции (3) меняется в интервале 0,6-0,8. Значение сечения для реакции (2) менялось в пределах $\sigma(v', j', T) = 0,2 \cdot 10^{-14} - 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Экспериментально определенная константа скорости вблизи резонанса резко возрастает и не согласуется с результатами расчета в приближении статистической модели, однако для нерезонансных случаев согласие с усредненными по начальным состояниям сечениями, полученными в эксперименте /3/, вполне удовлетворительное.

В резонансном случае (процесс 3) была решена система связанных уравнений для амплитуд вероятности нахождения возбуждения у молекулы (a_i) и у атома (b_k) (вращение межмолекулярной оси не учитывалось):

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_i = E_i a_i + \sum_k H_{ik} b_k; \\ i\hbar \dot{b}_k = E_k b_k + \sum_i H_{ik} a_i. \end{cases}$$

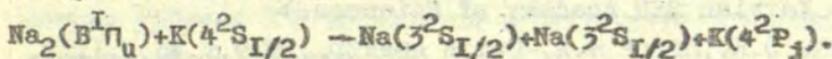
Здесь E_i и E_k - энергии возбуждения соответствующего состояния системы; H_{ik} - матричные элементы гамильтониана. В качестве оператора взаимодействия использовался оператор

$$V = (3e^2/2R^4) \sum_{ik} (\vec{r}_i \cdot \vec{n}) r_k^2 [3(\vec{n}_k \cdot \vec{n})^2 - 1], \quad (10)$$

где \vec{n}_i , \vec{n}_k и \vec{n} - единичные векторы, направленные соответственно по \vec{r}_i , \vec{r}_k и \vec{R} , а \vec{r}_i и \vec{r}_k - координаты электронов молекулы и атома. Рассчитанные сечения при оценке интеграла перекрытия с использованием волновых функций гармонического

осциллятора оказались на порядок меньше сечений, полученных в приближении статистической теории. Такие значения сечений объясняются, по-видимому, тем обстоятельством, что при расчетах не принималось во внимание обменное взаимодействие, которое в случае атома калия может быть значительным для области прицельных параметров, дающих основной вклад в сечение процесса.

Конечные состояния передачи энергии на $4^2P_{3/2}$ уровень калия с учетом энергетического резонанса лежат вне предела диссоциации димера натрия, и в таком случае реакцию (1) следует писать в виде



При расчете эффективного сечения передачи энергии на резонансные уровни калия, видимо, следует учитывать этот весьма вероятный канал распада статистического комплекса, так

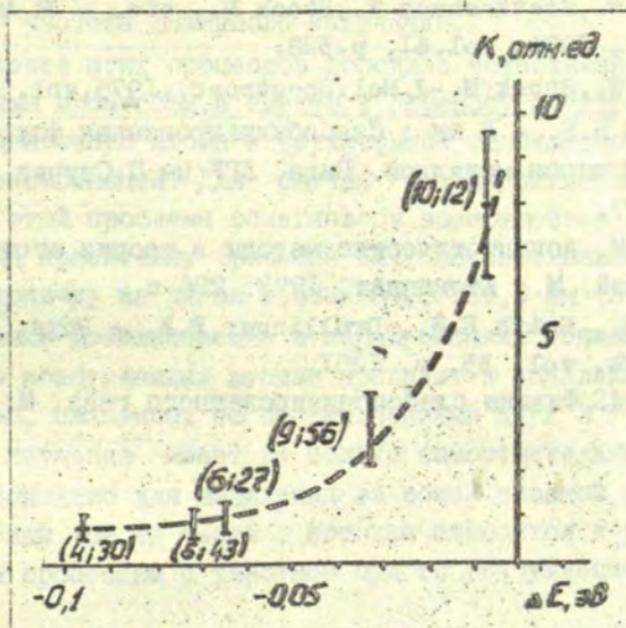


Рис. 4. Относительная константа скорости реакции $\text{Na}_2(\text{B}^1\Pi_u; v', J') + \text{K}(4\text{S}) \rightarrow \text{Na}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{K}(3\text{D}) + \Delta E$ в зависимости от дефекта энергии ΔE для разных начальных уровней v', J' (значения v', J' указаны в скобках).

как при этом в энергию поступательного движения трех частиц переходит энергия лишь 0,2 - 0,3 эВ.

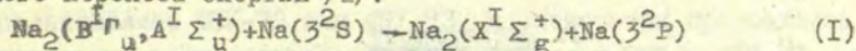
Все расчеты при обработке спектров флуоресценции провела М.С.Армане на ЭВМ "Электроника С-50".

Л и т е р а т у р а

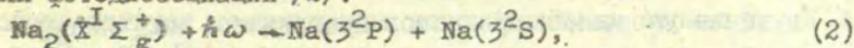
1. Копейкина Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 378.
2. Klavins J.P., Janson M.L., Shlyapnikov G.V. - In: Abstracts of Papers of the VI International Conference on Atomic Physics. Riga, 1978, p.285. (Printed by Physics Institute of the Latvian SSR Academy of Sciences.)
3. Краулина Э.К., Янсон М.Л. - Опт. и спектр., 1979, т. 46, с. III2.
4. Клявиньш Я.П., Шляпников Г.В., Шматов И.П. и др. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1979, с. 37.
5. Demtröder W., Stetkenbach W., Stock M., etc. - J. Mol. Spectrosc., 1976, vol. 61, p. 382.
6. Demtröder W., Stock M. - J. Mol. Spectrosc., 1975, vol. 55, p. 476.
7. Грушевский В.Б. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1975, вып. 5, с. 77.
8. Смирнов Б.М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973. 296 с.
9. Hessel M.M., Smith E.W., Drullinger R.E. - Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, p. 1251.
10. Смирнов Б.М. Физика слабоионизированного газа. М., Наука, 1972, с. 66.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ПАРАХ НАТРИЯ ПРИ
РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ УРОВНЯ 3^2P

При изучении закономерностей заселения атомных резонансных состояний в парах щелочных металлов, возбуждаемых лазерным излучением, попадающим в полосу поглощения щелочной двухатомной молекулы, было показано, что в случае натрия уровень 3^2P заселяется в результате столкновительного переноса энергии /1/:



или фотодиссоциации /2/:



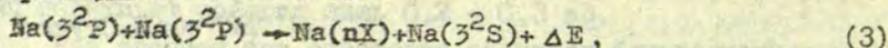
где ω - частота лазерного излучения.

Изучение этих процессов породило естественный интерес к обратным процессам, а именно, к переносу электронной энергии от щелочного атома к двухатомной одноименной молекуле и фоторекомбинации. Для случая натрия экспериментальное решение этой проблемы облегчается возможностью применения лазера на красителях (родамин 6Ж), обеспечивающего эффективную накачку на длине волны 589,0/589,6 нм ($3^2S \rightarrow 3^2P$).

Однако возникновение в парах высоких концентраций резонансно возбужденных атомов приводит к появлению ряда процессов, связанных со столкновениями двух 3^2P -атомов /3-8/. Их изучение имеет не только самостоятельный интерес, но и необходимо для выделения из общей сложной спектральной картины той ее части, которая относится к упомянутым обратным процессам с участием одного возбужденного 3^2P -атома.

В настоящей работе рассмотрены особенности распреде-

ления атомов натрия по возбужденным состояниям, заселенным в реакции:



где $\text{Na}(nX)$ - возбужденное электронное состояние атома натрия, характеризуемое главным квантовым числом n и симметрией X ; ΔE - дефект энергии реакции (3).

Другим процессом, подвергнутым изучению, является фоторекомбинация при соударении двух атомов натрия в 3^2P - и 3^2S -состояниях с последующим излучением квазимолекулы в полосе $V^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$.

Обсуждается также роль заряженных частиц, которые могут возникать в процессе ассоциативной ионизации при столкновении двух 3^2P -атомов.

I. Эксперимент

Изучение указанных процессов проводилось на экспериментальной установке, схема которой дана на рис. I.

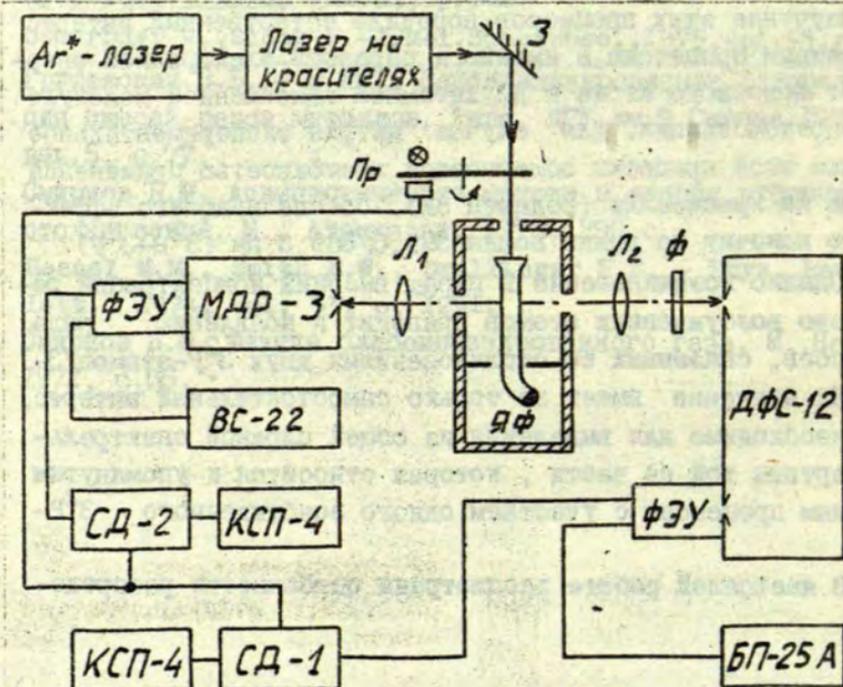


Рис. I. Блок-схема экспериментальной установки.

Источником возбуждения служил лазер на красителях (родамин 6Ж) (SR - модель 580-01), генерировавший в стационарном режиме излучение на длине волны 589,0 нм ($\Delta \lambda \sim 0,01$ нм) при максимальной мощности $P \sim 100$ мВт. Флуоресценция возбуждалась в отпаянной стеклянной ячейке (остаточный вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.), имеющей форму цилиндрического капилляра ($D=2$ мм), и регистрировалась в двух каналах. Первый - (монокроматор МЦР-3) служил для регистрации резонансной флуоресценции на длине волны 589,6 нм, что позволило постоянно контролировать концентрацию ЗР-атомов в ячейке. Во втором канале (спектрометр ДЭС-12) регистрировался спектр атомной и молекулярной флуоресценции в диапазоне 330,0 - 1140,0 нм, для чего в зависимости от исследуемой области спектра использовались ФЭУ-79 или ФЭУ-83. Исследования проводились в диапазоне температур отсростка с металлом 350 - 410 °С, что соответствует концентрации невозбужденных атомов Na (1,4-7) $\cdot 10^{15}$ см⁻³ /9/.

Определение эффективных сечений рекомбинации через состояние В^{II} молекулы Na₂ проводилось в условиях однородного по объему возбуждения паров натрия. Для исследования распределения атомов натрия по возбужденным состояниям лазерное излучение слегка фокусировалось (минимальный диаметр лазерного пятна $\sim 0,1$ мм). Как в условиях однородного возбуждения, так и для случая фокусировки лазерного излучения, насыщение на переходе $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ (589,0 нм) не было обнаружено, о чем свидетельствовала линейность зависимости интенсивности флуоресценции на длине волны 589,6 нм от плотности мощности возбуждающего излучения (рис.2).

II. Результаты экспериментов и их обсуждение:

При возбуждении паров натрия лазерным излучением на длине волны 589,0 нм ($3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$), как и в работах /3-8/, наблюдался весьма богатый атомно-молекулярный спектр, который можно разбить на три основные части:

- 1) 10 атомарных дублетов в области 330-1140 нм;
- 2) различные по интенсивности молекулярные полосы -

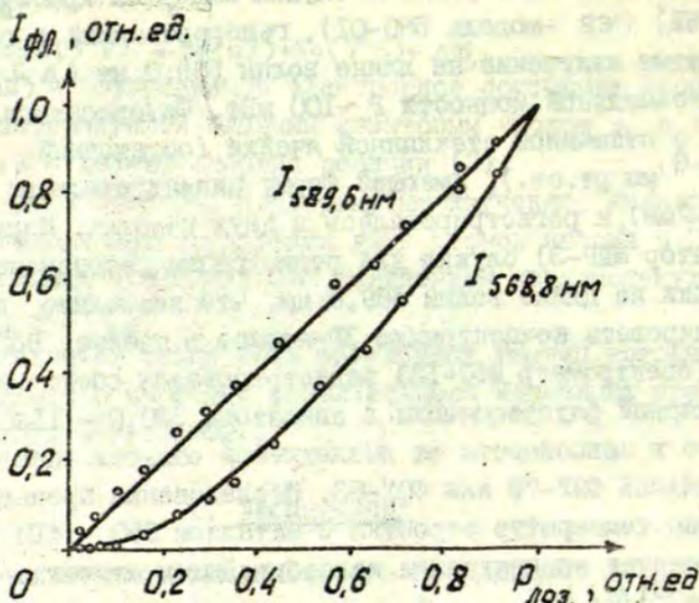


Рис.2. Зависимость интенсивности резонансной атомной флуоресценции на длине волны 589,6 нм ($3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$) и атомной линии 568,8 нм ($4^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$) от плотности мощности лазерного излучения (максимальная плотность мощности 10 Вт/см^2).

$A^1\Sigma_g^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (540,0 - 800 нм) и $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (460 - 540 нм);
 3) диффузная молекулярная полоса в области 435 - 420 нм, соответствующая переходу из неидентифицированного до сих пор молекулярного состояния /5-8/.

Для выяснения закономерностей распределения атомов натрия по возбужденным состояниям определялись относительные эффективные сечения возбуждения атомных уровней, расположенных в энергетическом интервале 3,2 - 4,8 эВ (см. рис. 3).

При этом принималось, что основным каналом заселения электронных состояний атомов натрия являются столкновения двух возбужденных атомов 3^2P в соответствии с реакцией (3). Косвенным подтверждением возможности такого механизма является наблюдаемая квадратичная зависимость от мощности возбуждения интенсивности спектральных линий, излучаемых с вы-

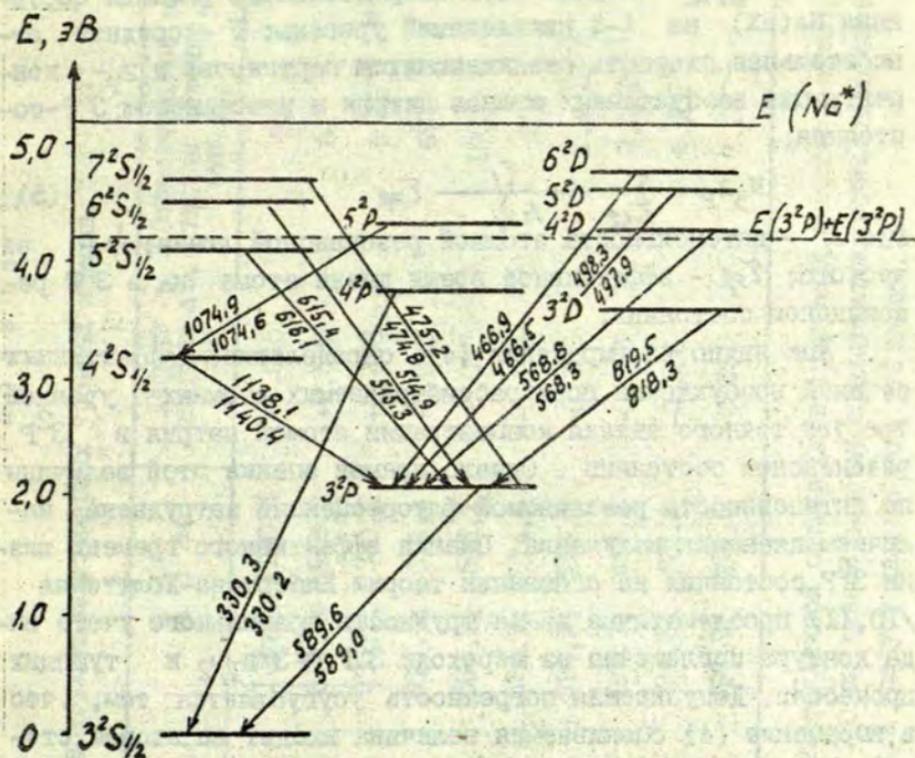


Рис. 3. Схема уровней атома натрия. Прерывистой линией обозначена двойная энергия атома 3^2P . Наклонные линии иллюстрируют наблюдаемые экспериментально излучательные переходы.

соковозбужденных атомных уровней. Пример такой зависимости для перехода 4^2D-3^2P ($\lambda = 568,8$ нм) дан на рис.2.

Расчет относительных эффективных сечений процесса (I) проводился на основании предположения о максвелловском характере распределения сталкивающихся частиц по скоростям, что справедливо из-за столкновительной термализации в условиях сильного пленения излучения на переходе $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P$. В этом случае эффективное сечение возбуждения n X атомного уровня определялось по формуле

$$\bar{\sigma} = \left(\sum_i N_i \frac{A_{i \rightarrow nX}}{nX} \right) / (N_{3^2P}^2 \bar{v}) \quad (4)$$

где N_{nX} - концентрация атомов Na в возбужденном nX состоянии; $A_{nX \rightarrow i}$ - вероятность излучательного распада состояния $Na(nX)$ на i -й нижележащий уровень; \bar{v} - средняя относительная скорость сталкивающихся партнеров; $N_{3^2P^-}$ - концентрация возбужденных атомов натрия в резонансном 3^2P -состоянии.

$$N_{3^2P} = \sum_{j=1,2} \frac{I_j}{h \nu_j} \tau_{эф} \quad (5)$$

где I_j - интенсивность атомной резонансной линии; ν_j - ее частота; $\tau_{эф}$ - эффективное время жизни атома Na в 3^2P резонансном состоянии.

Как видно из выражения (4), определение эффективных сечений возбуждения всех рассматриваемых атомных уровней требует точного знания концентрации атомов натрия в 3^2P резонансном состоянии. Однако прямая оценка этой величины по интенсивности резонансной флуоресценции затруднена наличием пленения излучения. Оценка эффективного времени жизни 3^2P состояния на основании теории Бибермана-Холштейна /Ю, II/ проблематична из-за трудности правильного учета вида контура поглощения на переходе $3^2P \approx 3^2S_{1/2}$ и тушащих процессов. Допускаемая погрешность усугубляется тем, что в выражение (4) оцениваемая величина входит во второй степени. Поэтому в настоящей работе исследовались только относительные сечения возбуждения атомных уровней Na. Концентрация атомов Na в исследуемом состоянии nX определялась по интенсивности соответствующих атомных линий, берущих начало с уровня nX , в основном по интенсивности переходов $nX \rightarrow 3^2P$. Учет переходов (с данного уровня nX на другие уровни), не наблюдаемых экспериментально, проводился на основании таблиц вероятностей переходов /12/. Результаты экспериментов приведены в табл. I и иллюстрируются на рис. 4.

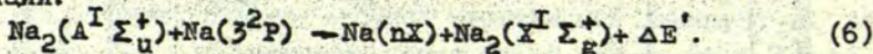
Как видно из рис. 4, наиболее эффективно заселяются состояния с энергией, близкой к удвоенной энергии уровня 3^2P атома натрия, а именно, 4^2D и $5^2S_{1/2}$ и часть уровней, имеющих положительный дефект энергии ΔE - $4^2S_{1/2}$ и 3^2D . Учитывая, что дефекты энергии для этих состояний достаточно велики (0,59 - 1,02 эВ), полученные сечения для процесса (3) кажутся аномально большими. Отметим, что каскадные пе-

Эффективные сечения возбуждения атомарных уровней натрия.

№	Уровень	Энергия уровня, эВ	Излучательный переход	λ , нм	Дефект энергии ΔE , эВ	Относительное эффек- тивное сечение, отн. ед.
1	$4^2S_{1/2}$	3,191	$4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P$	1138,1; 1140,4	+1,015	40
2	3^2D	3,616	$3^2D \rightarrow 3^2P$	819,4; 818,3	+0,590	60
3	4^2P	3,753	$4^2P \rightarrow 3^2S_{1/2}$	330,2; 330,3	+0,453	$6 \cdot 10^{-2}$ *)
4	$5^2S_{1/2}$	4,116	$5^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P$	615,4; 616,1	+0,090	65
5	4^2D	4,283	$4^2D \rightarrow 3^2P$	568,8; 568,2	-0,077	100
6	5^2P	4,344	$5^2P \rightarrow 4^2S_{1/2}$	1074,9; 1074,6	-0,138	2
7	$6^2S_{1/2}$	4,509	$6^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P$	514,9; 515,3	-0,303	$1,4 \cdot 10^{-1}$
8	5^2D	4,591	$5^2D \rightarrow 3^2P$	498,3; 497,8	-0,385	$2,0 \cdot 10^{-1}$
9	$7^2S_{1/2}$	4,712	$7^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P$	474,8; 475,2	-0,506	$4 \cdot 10^{-3}$
10	6^2D	4,759	$6^2D \rightarrow 3^2P$	466,9; 466,5	-0,550	$7 \cdot 10^{-3}$

*) В связи с критичностью параметров стеклянной оптики регистрирующей системы в спектральной области (перехода $4^2P \rightarrow 3^2S_{1/2}$) 330 нм данное сечение представляет собой лишь оценку нижней границы исследуемой величины и требует дальнейшего уточнения.

переходы, как показывает анализ интенсивностей спектральных линий, не могут давать заметный вклад в заселение этих состояний. Например, для уровня 4^2S их общий вклад не превышает 5%. Это заставляет предположить, что для уровней $4^2S_{1/2}$ и 3^2D имеется дополнительный эффективный механизм заселения, который может быть связан со столкновениями электронно-возбужденных молекул с 3^2P атомами согласно реакции:



Наличие таких возбужденных молекул подтверждается интенсивным молекулярным спектром в области 560-750 нм, соответствующим переходам в $A \rightarrow X$ полосе молекулы Na_2 . Для реакции (6) дефект энергии $\Delta E'$ уже оказывается другим, поскольку молекулы имеют богатый выбор колебательно-вращательных состояний в пределах $X^1\Sigma_g^+$ -терма, куда они переходят в результате передачи энергии электронного возбуждения.

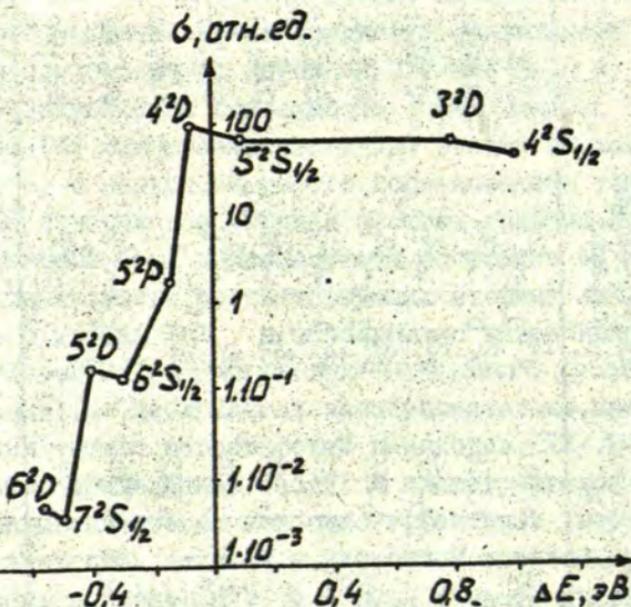


Рис. 4. График зависимости эффективного сечения реакции (3) от дефекта энергии ΔE заселяемого уровня nX атома натрия.

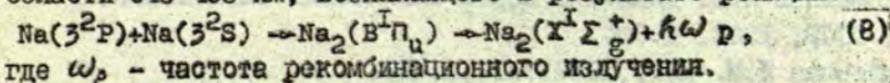
Из описанной картины исключением представляется результат для состояния 4^2P . Однако, как уже указано в примечании к табл. I, данное значение является лишь грубой оценкой нижней границы и требует дальнейшего уточнения.

Более простая картина наблюдается для уровней с отрицательным дефектом энергии, которые характеризуются быстрым спадом значений сечений с ростом абсолютного значения дефекта энергии ΔE .

Дальнейшей задачей в исследовании закономерностей заселения возбужденных атомных состояний является получение абсолютных значений эффективных сечений реакции (3) и конкретизация механизма заселения уровней с положительным дефектом энергии ΔE . Решение этих проблем предусматривает также корректный учет роли заряженных частиц, которые при наличии высоких концентраций атомов натрия в состоянии 3^2P могут появляться в процессе ассоциативной ионизации /13,14/: $Na(3^2P) + Na(3^2P) \rightarrow Na_2^+ + e^-$. (7)

Возникающие таким образом электроны могут в дальнейшем разогреваться в тушащих столкновениях с 3^2P -атомами и участвовать в прямом возбуждении состояний $Na(nX)$ из состояния 3^2P . Определенную роль электроны могут играть и в перемешивании высоколежащих уровней натрия с энергией $> 4,2$ эВ, т.е. уровней с отрицательным дефектом энергии для реакции (3). Однако полученный закономерный спад сечений с ростом энергии для таких уровней позволяет предположить малую роль такого процесса.

Другим аспектом данной работы было количественное изучение рекомбинационного излучения в полосе $3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ в области 540-460 нм, возникающего в результате реакции:



Эффективное сечение рекомбинации σ_p определялось по формуле:

$$\sigma_p = k \frac{I_M}{I_A \sigma_{pN_0} \bar{v}}, \quad (9)$$

где I_M и I_A - интегральные интенсивности молекулярной флуоресценции в полосе $3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ и атомной резонансной

флуоресценции соответственно; N_0 - концентрация невозбужденных атомов натрия; k - коэффициент пропорциональности.

Как видно из формулы (8), и здесь результат зависит от метода расчета величины $T_{эф.}$. Поэтому мы дадим лишь оценочное значение величины \bar{Q}_p для случая расчета $T_{эф.}$ по формуле, соответствующей случаю доплеровского уширения контура линии поглощения на переходе $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/0, II/}$.

При температуре паров натрия 650 К получено значение $\bar{Q}_p \approx 10^{-20} \text{ см}^2$.

Для сравнения отметим, что для случая рекомбинационных процессов с излучением в аналогичной полосе $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ квазимолекул K_2 в работе /15/ получено значение $\bar{Q}_p = 1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

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. Папернов С.М. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, 132, с. 16.
3. Lam L.K., Fujimoto T., Gallagher A.C., Hessel M.M. - J. Chem. Phys., 1978, vol. 68(8), p. 3553.
4. Allegrini M., Alzetta G., Kopystinska A., Moi L. etc. - Opt. Commun., 1977, vol. 22, p. 329.
5. Allegrini M., Alzetta G., Kopystinska A. et al. - Opt. Commun., 1977, vol. 22, p. 329.
6. Kopystinska A., Kowalczyk P. - Opt. Commun., 1979, vol. 28, p. 78.
7. Kopystinska A., Kowalczyk P. - Opt. Commun., 1978, vol. 25, p. 351.
8. Allegrini M., Moi L. - Opt. Commun., 1980, vol. 32, p. 91.
9. Несмеянов А.Н. Давление паров химических элементов. М., АН СССР, 1962, с. 380.
10. Биберман Л.М. - ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 416.
11. Holstein I. - Phys. Rev., 1947, vol. 72, p. 1212.
12. Андерсон Э.М., Зилитис В.А. - Опт. и спектр., 1964, т. 16, с. 177.
13. Добролеж Б.В., Ключарев А.Н., Сепман В.Ю. - Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 630.

14. Long A., Valk F. - J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., 1979, vol.12, p:561.
15. Корчевой Ю.П., Лукашенко В.И., Лукашенко С.Н. - ЖЭТФ, 1978, т.75, с.846.

А. Е. Суворов
ИГиМ СО АН СССР
(Новосибирск)

М. П. Аузиньш, И. Я. Пирагс, Р. С. Фербер
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ЗАСЕЛЕННОСТИ ПРИ ТЕПЛОМ ДВИЖЕНИИ МОЛЕКУЛ ЧЕРЕЗ ЛАЗЕРНЫЙ ЛУЧ

Введение

В лазерной спектроскопии распространенной является ситуация, когда зона действия лазерного излучения значительно меньше объема, заполненного частицами газа. Обмен между частицами, находящимися под лучом, и частицами остального объема является процессом релаксации с характерным временем порядка длительности "пролета" через диаметр луча, способным в ряде случаев конкурировать с другими релаксационными процессами. Так появляется "пролетное" уширение спектральных линий, например, уширение лэмбовского провала в нелинейной лазерной спектроскопии /1/. Особенно существенную роль играет пролетная релаксация для сравнительно медленно релаксирующих систем, где может выступать в качестве доминирующего процесса.

В настоящей работе явление рассматривается в связи с изучением релаксации заселенности по колебательно-вращательным уровням v'' , J'' основного электронного состояния двухатомных молекул (см. также настоящий сборник, работу /2/). Лазерное излучение, вызывая переход с v'' , J'' (состояние a) на уровень v' , J' возбужденного состояния (состояние b) со скоростью, сравнимой с релаксационной, опустошает нижнее состояние a , и его заселенность становится меньше термически равновесной. При выключении возбуждения происходит восстановление заселенности в общем случае в результате одновременного действия как излучательных процессов, так и пролет-

ной и столкновительной релаксации. Это может быть зарегистрировано по поглощению слабого пробного луча или по возбужденной им флуоресценции; именно последний способ реализован в /2/.

Целью данной работы является совместно рассмотреть кинетику процессов пролетной и столкновительной релаксации, провести численные расчеты и экспериментальные измерения для случая, когда единственным процессом релаксации является тепловое движение через луч с произвольным пространственным распределением плотности мощности.

Кинетические уравнения

В физической кинетике состояние газа описывается функцией распределения молекул газа $f(t, q, p)$ в их фазовом пространстве /3/. Она является функцией обобщенных координат q и соответствующих им обобщенных импульсов p , а в нестационарном случае также функцией времени t . В данной задаче нас интересует распределение молекул по координатам поступательного движения $\vec{r}(x, y, z)$ и ориентациям классического углового момента \vec{J} , описываемым углами θ, φ . Считая, что по остальной совокупности координат, обозначенной символом Γ , проведено интегрирование, перейдем к функции $\sigma(\vec{r}, \theta, \varphi, t) = \int f(\Gamma, \vec{r}, \theta, \varphi, t) d\Gamma$. Физический смысл $\sigma(\vec{r}, \theta, \varphi, t) d\Omega$ есть концентрация молекул в элементарном объеме dV с координатой \vec{r} (рис. I), имеющих направления \vec{J} внутри телесного

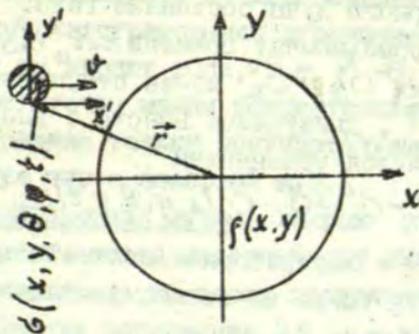


Рис. I. Движение группы молекул через лазерный луч.

угла $d\Omega = a \cos \theta d\varphi$.

Выделим группу молекул с заданной ориентацией \vec{J} , движущуюся вдоль оси x со скоростью v (рис.1) и налетающую на лазерный луч, который направлен вдоль oz и имеет распределение плотности мощности $\rho(x, y)$. Концентрация частиц $\sigma_a(x, y, \theta, \varphi, t)$ в основном электронном состоянии a меняется по времени согласно уравнению

$$\dot{\sigma}_a(x, y, \theta, \varphi, t) = -v\rho(x, y) C(\theta, \varphi) \sigma_a + \lambda - \gamma \sigma_a, \quad (1)$$

где B - коэффициент Эйнштейна; $C(\theta, \varphi)$ - коэффициент, характеризующий зависимость поглощения от взаимной ориентации вектора напряженности электрического поля \vec{E} в лазерном луче и углового момента молекулы \vec{J} . Величины λ и γ описывают релаксацию в столкновительных процессах: λ - частота актов, восстанавливающих концентрацию состояния a , $\gamma \sigma_a$ - уменьшающих ее. В уравнении (1) пренебрегается спонтанными и вынужденными переходами из b состояния в состояние a : условия, допускающие такое приближение, рассмотрены в работе /4/. Так как $dx = vdt$, решение уравнения (1) имеет вид:

$$\sigma_a(x, y, \theta, \varphi) = \sigma_a^0 \exp \left[- \int_{-\infty}^x \left(\frac{v\rho(\xi, y)}{v} C(\theta, \varphi) + \frac{\gamma}{v} \right) d\xi \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\lambda}{\gamma} \int_{\beta}^x \exp \left[\int_{\beta}^{\eta} \left(\frac{v\rho(\eta, y)}{v} C(\theta, \varphi) + \frac{\gamma}{v} \right) d\eta \right] d\beta \right\}, \quad (2)$$

где ξ, η, β - текущие координаты интегрирования, а σ_a^0 - характеризует распределение молекул до воздействия лазерного луча ($\rho = 0$). Выражение (2) описывает установившееся под действием лазерного луча состояние газа.

Пусть в некоторый момент времени $t = t_0$ опустошающий луч выключен. Релаксация σ_a к σ_a^0 из-за столкновений в системе координат x', y' , движущейся вместе с выбранной группой частиц, описывается уравнением

$$\dot{\sigma}_a(x', y', \theta, \varphi, t) = \sigma_a^0 - [\sigma_a^0 - \sigma_a(x', y', \theta, \varphi, t)] e^{-\gamma(t-t_0)} \quad (3)$$

Если вернуться к лабораторной системе координат x, y , проявится релаксация также из-за поступательного движения частиц, и уравнение

$$\dot{\sigma}_a(x, y, \theta, \varphi, t) = \sigma_a^0 - \left\{ \sigma_a^0 - \sigma_a[x - v(t-t_0), y, \theta, \varphi] \right\} e^{-\gamma(t-t_0)} \quad (4)$$

отражает оба процесса релаксаций.

Так как интересующий нас сигнал флуоресценции $\Phi_{ij}(t)$ пропорционален числу возбуждаемых частиц, то для его вычисления нужно, во-первых, усреднить $\sigma_a(x, y, \theta, \varphi, t)$ по проекциям абсолютного значения скорости v в плоскости x, y . При этом следует учесть, что распределение модулей скоростей в указанной плоскости описывает максвелловская функция распределения:

$$F(v) = 2 \exp(-u^2) u \, du, \quad (5)$$

здесь $u = v / v_{н.в.}$, где $v_{н.в.}$ - наиболее вероятная скорость молекул. Во-вторых, усреднение нужно провести также по направлениям вектора \vec{J} в пространстве, учитывая угловую зависимость вероятности поглощения $C_1(\theta, \varphi)$ и излучения $C_2(\theta, \varphi)$ при определенных поляризациях возбуждения и наблюдения [5]. Наконец, в-третьих, нужно проинтегрировать по пространству, в пределах которого действует пробный лазерный луч $\rho_i(x, y)$. При этом удобно ввести нормировку $\rho'_i(x, y) = \rho_i(x, y) / \int \rho_i(x, y) \, dx \, dy$.

В результате получаем окончательное выражение для сигнала флуоресценции $\Phi_{ij}(t) =$

$$= \iiint_{x, y, \theta, \varphi} F(v) C_1(\theta, \varphi) C_2(\theta, \varphi) \sigma_a(x, y, \theta, \varphi, t) \rho'_i(x, y) \sin \theta \, dv \, dx \, dy \, d\theta \, d\varphi. \quad (6)$$

Решения для частных случаев

Сигнал флуоресценции (6) характеризует кинетику релаксации заселенности уровня ρ , вызванную одновременно тепловым движением молекул и столкновениями. Ввиду громоздкости численного интегрирования ограничимся случаем, когда столкновения не играют роли, т.е. $J^t = 0$, что физически соответствует достаточно малым концентрациям частиц. Тогда релаксация обусловлена только поступательным движением (пролетом) молекул через лазерный луч.

Прямоугольный профиль луча. Вначале рассмотрим наиболее простой случай, когда лазерный луч имеет радиус r_0 , внутри которого плотность мощности постоянна. При бесконечно большой скорости поглощения $B\rho \rightarrow \infty$ интеграл (6)

допускает аналитическое вычисление (рис. 2, а, кривая 1):

$$\Phi(\tau) = \exp(2/\tau^2) \left[I_0(2/\tau) + I_1(2/\tau) \right], \quad (7)$$

где I_0, I_1 - модифицированные функции Бесселя соответствующих порядков, $\tau = v_{н.в.} t/r_0$.

Для произвольного $V\rho$ производилось численное интегрирование (6) на ЭВМ. Коэффициенты C_1, C_2 выбирались для случая Q- ветви поглощения и излучения при линейно поляризованном возбуждении. Для компоненты флуоресценции, поляризованной параллельно вектору \vec{E} возбуждающего света (направления возбуждения и наблюдения взаимно перпендикулярны), значения $C_1(\theta, \varphi) = C_2(\theta, \varphi) = (2/\pi) \cos^2 \theta / 5$. Результаты интегрирования изображены на рис. 2, а, сплошные кривые 2 и 3.

Гауссов профиль луча. Для случая, когда как ошустошающий, так и пробный луч имеют одинаковые профили $\rho = \rho_0 \exp(-(x^2 + y^2)/r_0^2)$, семейство кривых $\Phi(\tau)$ изображено на рис. 2, б.

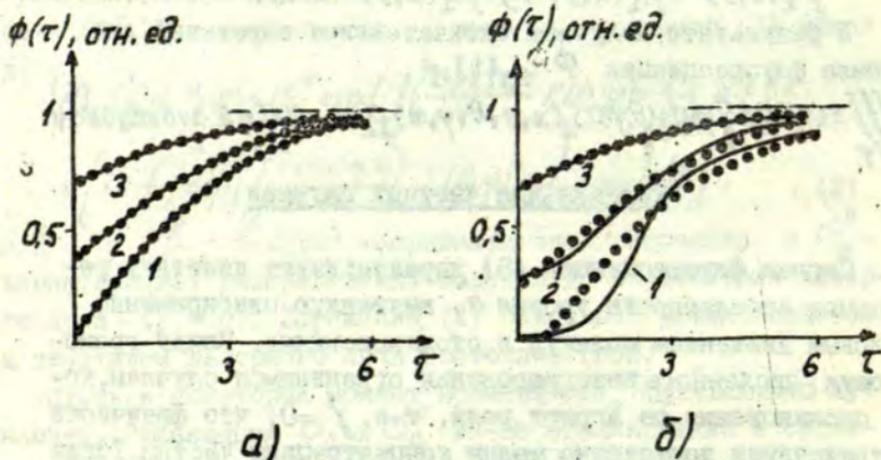


Рис. 2. Расчеты кривых кинетики флуоресценции $\Phi(\tau)$ для различных параметров накачки $x = V\rho r_0 / v_{н.в.}$: а - прямоугольный профиль луча (1 - $x \rightarrow \infty$, 2 - $x=16$, 3 - $x=0,33$); б - гауссов профиль луча (1 - $x \rightarrow \infty$, 2 - $x=16$, 3 - $x=0,5$). Точечными линиями изображены аппроксимации экспоненциальными кривыми (а: 1 - $\alpha = 0,284$; 2 - $\alpha = 0,280$; 3 - $\alpha = 0,279$; б: 1 - $\alpha = 0,040$; 2 - $\alpha = 0,083$; 3 - $\alpha = 0,197$).

При расчетах контур луча обрывался, полагая $\rho(x, y) = 0$ для $x^2 + y^2 > 2r_0^2$. Для сравнения на рис.2 пунктиром приведены кривые, полученные путем аппроксимации экспоненциальной функцией вида $c_1 - c_2 \exp(-\mathcal{L}T)$ подбором параметров c_1, c_2, \mathcal{L} . Из рисунка видно, что для прямоугольного профиля луча форма сигнала $\Psi(T)$ достаточно близка к экспоненциальной в широких пределах изменения параметра накачки $x = r_0 v \rho / v_{н.в.}$, причем показатель экспоненты $\mathcal{L} = 0,280$ сохраняется (с точностью - 2%). Для гауссова профиля (рис.2,б) развитие процесса во времени сильно отличается от экспоненциального закона для $x \gg 1$; но и для $x < 1$ показатель \mathcal{L} сохраняет зависимость от x .

В этой связи отметим, что высказанное в работах /6-8/ предположение об аддитивности скоростей пролетной и столкновительной релаксации при гауссовом профиле луча

$$\gamma_{\Sigma}^t = \gamma_{\text{прол.}}^t + \gamma^t \quad (8)$$

в определенной мере справедливо только для небольших значений параметра x , т.е. при слабой накачке. Но и в этих

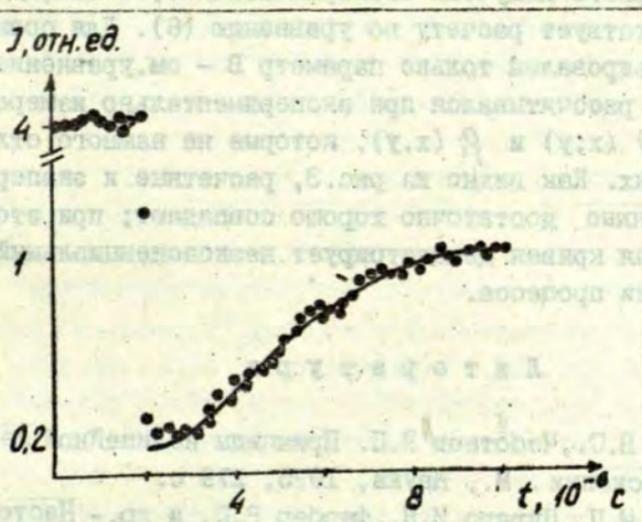


Рис.3. Зависимость интенсивности флуоресценции K_2 от времени (температура $T=438 \text{ }^\circ\text{K}$, концентрация атомов калия $N_{K_1} = 2,45 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, концентрация молекул $N_{K_2} = 1,03 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$).

случаях предположение, что $\int_{\text{прол.}} = v_{\text{н.в.}} / r_0$, может привести к ошибкам в несколько раз. Это особенно существенно влияет на результат определения сечений столкновительной релаксации молекул J_2 в работе /8/, где неверно определенные значения $\int_{\text{прол.}}$ использовались авторами для определения скоростей и сечений столкновительной релаксации.

Экспериментальная проверка

Экспериментально временная зависимость интенсивности флуоресценции в условиях заметного опустошения нижнего уровня под действием лазерного луча измерялось для молекул K_2 в парах калия при концентрациях, позволяющих пренебречь столкновительными процессами. Одна из таких кривых приведена на рис. 3.

Метод расчета кинетики восстановления термической заселенности и экспериментальная установка описаны в работе /2/. Точки на рис. 3 получены экспериментально, а сплошная кривая соответствует расчету по уравнению (6). Для совмещения кривых варьировался только параметр B - см. уравнение (1). Интеграл (6) рассчитывался при экспериментально измеренных функциях $\rho(x, y)$ и $\rho_i(x, y)$, которые не намного отличались от гауссовых. Как видно из рис. 3, расчетные и экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают; при этом экспериментальная кривая демонстрирует неэкспоненциальный характер кинетики процесса.

Л и т е р а т у р а

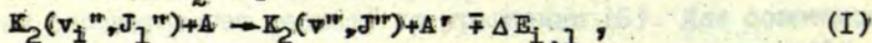
1. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М., Наука, 1975, 279 с.
2. Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С. и др. - Настоящий сборник, с. 50.
3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М., Наука, 1979, 527 с.
4. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 116.

5. Фефилов П.Д. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., Физматгиз, 1959, 288 с.
6. Drullinger R.E., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1969, vol. 51, p. 5532.
7. Фербер Р.С., Известия АН СССР, Сер. Физ., 1979, т. 43, с. 419.
8. Clark R., McCaffery A.J. - Mol.Phys., 1978, vol. 35, p. 617.

М.П. Аузиньш, И.А. Пираго
Р.С. Фербер, О.А. Шмит
ЛГУ им.П.Стучки
(Рига)

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ЗАСЕЛЕННОСТИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ K_2 ПРИ СОУДАРЕНИЯХ С Ar И Kr

Поглощение молекулами K_2 лазерного излучения с колебательно-вращательного уровня v'', J'' основного электронного состояния на уровень v', J' возбужденного состояния может уменьшить стационарную заселенность нижнего уровня /1/. Из столкновительных процессов, восстанавливающих его заселенность, существенными являются процессы обмена между поступательной энергией сталкивающихся частиц и внутренней энергией молекул K_2 в реакциях



означающих перенос энергии с v_1'', J_1'' на v'', J'' с изменением внутренней энергии на величину $\Delta E_{1,1}$; A - атомы среды. Незначительная доля молекул K_2 относительно атомов, а также большое число участвующих в реакциях (I) равносильно заселенных уровней v_1'', J_1'' (в основном за счет вращательных уровней) позволяет рассматривать элементарные процессы (I) как релаксацию молекул по внутренним состояниям при термализующих столкновениях с атомами, играющими роль теплового резервуара /2/. Такие процессы, определяющие кинетику неравновесных газофазных реакций, плохо поддаются теоретическим расчетам, и основную информацию об их скоростях дает эксперимент.

Экспериментальное измерение параметров релаксации типа (I) требует "маркировки" уровня v'', J'' и последующего "слежения" за его заселенностью. В первых работах /3,4/ для Na_2 и позднее /5/ для K_2 и /6/ для J_2 использовалась селективность стационарного опустошения по магнитным подуров-

ныи M'' углового момента J'' , названная оптической накачкой, и детектировавшаяся по уменьшению степени поляризации флуоресценции, сопровождающей лазерное возбуждение. Однако, во-первых, скорости и сечения процессов получались косвенным путем, следуя упрощенным модельным представлениям; во-вторых, из дополнительных измерений с большой погрешностью определялась скорость лазерного возбуждения; в-третьих, сечения относятся к релаксации продольного выстраивания /7/.

Перечисленные недостатки устраняются непосредственным изучением кинетики процесса релаксации. Первой такой работой, в которой измерялась для Na_2 в среде Ar зависимость коэффициента поглощения слабого пробного лазерного импульса от времени задержки относительно интенсивного опустошающего импульса, была работа /8/, однако сечения релаксации ее авторами не определялись. Значительно более чувствительный метод прямой регистрации кинетики репопуляции уровня v'', J'' по измерению кинетики флуоресценции, возбужденной промодулированным по интенсивности лазерным лучом, предложен в работе /9/ и реализован в /10/ авторами настоящей статьи. В /10/ определено сечение релаксации $(1,72) \chi^I \Sigma g^+$ для K_2 при соударениях K_2-K . В данной работе исследована релаксация указанного уровня K_2 при соударениях с Ar и Kr .

Пусть опустошающее лазерное излучение плотности мощности ρ индуцирует поглощение $v'', J'' \rightarrow v', J'$ с частотой $\nu \rho$ (ν - коэффициент Эйнштейна), сравнимой с частотой релаксационных переходов γ^t . При этом устанавливается некоторая стационарная уменьшенная заселенность уровня v'', J'' , которая определяется из кинетических уравнений /1/. Если в некоторый момент времени t_0 достаточно быстро, т.е. за время Δt , удовлетворяющее условию $(\Delta t)^{-1} \ll \gamma^t$, ослабить возбуждающий луч до плотности $\rho_0 \ll \rho$, приводящей к $\nu \rho_0 \ll \gamma^t$ (рис. 1, а), то луч из опустошающего станет пробным, а временная зависимость индуцированной им флуоресценции при $t > t_0$ будет отражать процесс восстановления заселенности нижнего уровня (рис. 1, б).

Практически данная идея реализована путем модуляции лазерного излучения прямоугольными импульсами с глубиной около 0,90 - 0,95. Длительность импульса T_I выбиралась такой,

чтобы $T_1^{-1} \gg \gamma + \nu \rho$, т.е. значительно превышала время установления стационарного режима, а промежуток между соседними импульсами T_2 превышал характерное время термализации $T_2 \gg \gamma^{-1}$. Для изложенных условий интенсивность флуоресценции $I_{\text{фл}}$ при $t > t_0$ пропорциональна концентрации молекул на уровне $\nu^+ J^0$.

В блок-схеме экспериментальной установки, приведенной на рис. 2, ЛГ- источник возбуждающего излучения: He-Ne лазер ЛГ-38 мощностью около 50 мВт на 632,8 нм; МЛ-3 - электрооптический модулятор, управляемый генератором высоко-

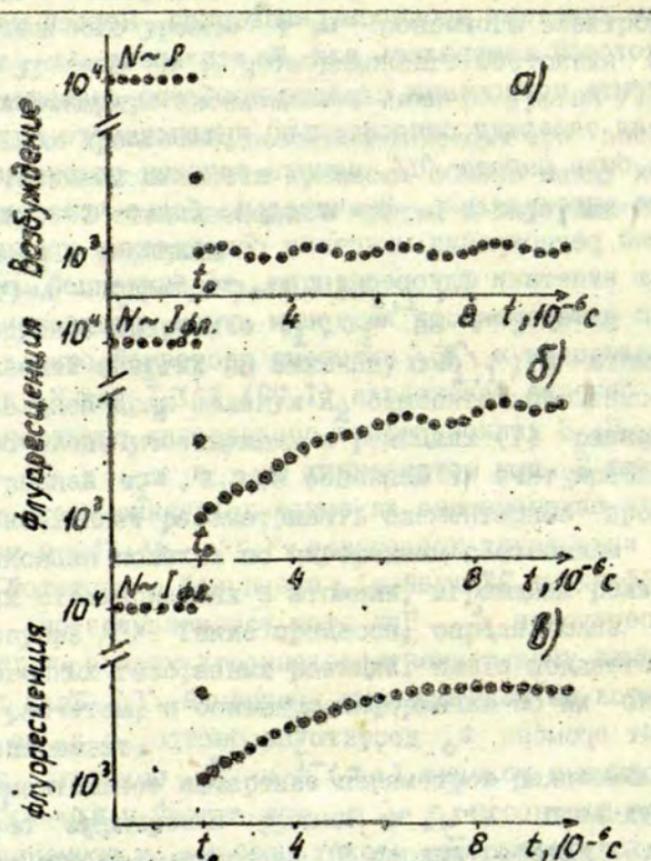


Рис. 1. Зарегистрированные анализатором сигналы: а - возбуждающие импульсы (задняя часть и подложка); б - соответствующий сигнал флуоресценции; в - тот же сигнал после учета периодических помех в возбуждении.

вольтных импульсов ГВИ. Промодулированный лазерный луч падает в ячейку флуоресценции (из стекла СБ1-1) с металлическим калием, помещенную в печь - термостат, где температура в верхней части на несколько градусов выше, чем в нижней. Ячейка через капилляр и сухой вакуумный затвор соединяется с вакуумной системой, обеспечивающей откачку до 10^{-6} мм рт.ст. и запуск инертных газов, давление которых $(1 - 30) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. измеряется вакуумметром ВДГ с предварительным делением объемов. Линия флуоресценции выделяется монохроматором ДФС-12 (0,5 нм/мм) и регистрируется охлажденным ФЭУ-79 в режиме счета фотонов (блок СФ). Временная зависимость однофотонных импульсов измеряется методом однофотонного статистического анализа /11/. Блок время - амплитудного преобразователя ВАП преобразует интервал времени от момента t_0 до момента прихода первого импульса от СФ (момент t_1) в электрический импульс с амплитудой, пропорциональной $t_1 - t_0$. Амплитудное распределение импульсов от ВАП регистрируется анализатором АИ-256-6 (запись на ЦПУ), на 256 каналов которого блок ВАП задает развертку по времени 10^{-5} с (см. рис. 1). Выполнение условий, необходимых при однофотонном статистическом анализе (число поступающих за 10^{-5} с однофотонных импульсов много меньше единицы), контролируется по методу, описанному в работе /12/. Системой управляет синхроблок СБ на базе трех генераторов импульсов

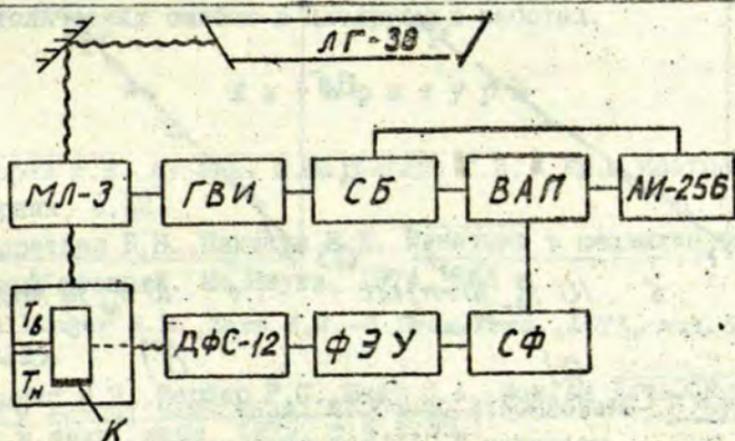


Рис.2. Блок-схема экспериментальной установки.

Г5-15. Частота повторения лазерных импульсов 10^4 Гц, их длина $T_I = 30 \cdot 10^{-6}$ с.

Зарегистрированные сигналы приведены на рис. I. Из рис. I, а видно, что подложка возбуждающего импульса промодулирована периодическими колебаниями интенсивности, вызванными собственными колебаниями электрооптического кристалла модулятора ("пьезозвонами"). Лазер возбуждал переход ($\nu''=1$, $J''=72$) $X^1_8 \rightarrow (\nu'=8, J'=72) V^1_{10}$. Сигнал флуоресценции (см. рис. I, б) получен на линии Q_{16} , переход ($\nu'=8, J'=72$) $\rightarrow (\nu''=16, J''=72)$ - при температуре 435 °К и давлении Кг, равном $4,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Тот же сигнал после устранения "пьезозвона" при ЭВМ-обработке приведен на рис. I, в и отражает кинетику релаксации уровня (I, 72) после ослабления лазерного луча.

Так как в условиях экспериментов $\beta p \leq \gamma$, причем значение βp не изменялось, обработка экспериментальных зависимостей проводилась в предположении аддитивности скоростей пролетной γ_0 и столкновительной $\gamma^{ст}$ релаксации /1/. Зависимость, приведенная на рис. I, в, при $t > t_0$ аппроксимировалась экспонентой с показателем $\gamma = \gamma_0 + \gamma^{ст}$, см. /1/. Полученные значения γ в зависимости от давления Ar и Кг приведены на рис. 3.

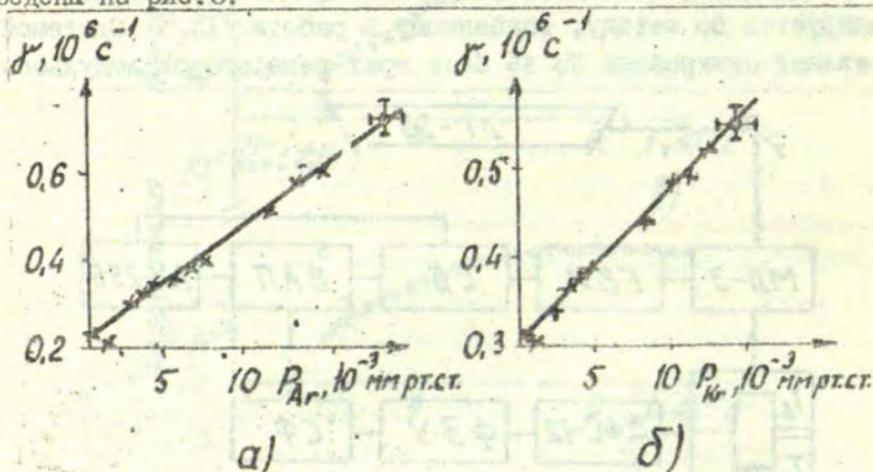


Рис. 3. Зависимость скорости релаксации уровня $\nu''=1$, $J''=72$, молекулы K_2 от давления примесного газа:
а - $K_2 + Ar$; б - $K_2 + Kr$.

Согласно /2/ полная скорость $\gamma_{I,72}^{CT}$ столкновительной релаксации уровня (I,72) в процессах (I) связана с усредненным полным сечением σ (I,72) следующим выражением:

$$\gamma_{I,72}^{CT} = N_A \sum_{i,1} x^{i,1} \int u \sigma_{i,1;I,72}(u) f(u) du \sim \sim N_A \sum_{i,1} x^{i,1} \langle \sigma_{i,1;I,72} \rangle \cdot \bar{u} = N_A \cdot \bar{u} \cdot \sigma_{I,72}, \quad (2)$$

где $x^{i,1}$ и $f(u)$ - функции распределения по внутренним состояниям v_1, J_1 и по относительным скоростям u ; N_A - концентрация атомов Ar либо Kr; усреднение подразумевает максвелловское распределение по u . Выражение (2) справедливо, если $x^{i,1}$ и $f(u)$ не зависят от N_A .

Аппроксимируя зависимости, приведенные на рис.3, а и б, прямыми $\gamma^{CT} = \gamma_0 + N_A \bar{u} \sigma_{I,72}$, определяем значения полных сечений релаксации $\sigma_{I,72}(K_2+Ar) = (1,54 \pm 0,19) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и $\sigma_{I,72}(K_2+Kr) = (1,59 \pm 0,12) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ с доверительной вероятностью 0,9. Измеренные сечения являются суммарным по процессам переноса с разных v_1, J_1 , причем вклад вращательных переходов без изменения колебательного числа предстает наибольшим, а число участвующих в реакции J_1 весьма большим (десятки) - см./13/.

Как видно из рис.3, зависимости γ^{CT} от давления инертного газа не обнаруживают излома, описанного в работах /3/, /6/, что, на наш взгляд, объясняется наличием уже упомянутых методических ошибок в цитируемых работах.

Л и т е р а т у р а

1. Суворов А.Е., Аузиньш М.П., Жраго И.Я. и др. - Настоящий сборник, с.42.
2. Кондратьев В.Н., Никитин В.Е. Кинетика и механизм газо-газовых реакций. М., Наука, 1974, 558 с.
3. Drullinger R.E., Zare R.N. - J.Chem.Phys., 1973, vol.59, p.4225.
4. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - Изв.АН ЛатвССР.Сер. физ.и техн. наук, 1975, т.4, с.33.
5. Грушевский В.Б., Таманис М.Я., Фербер Р.С. и др. - Опт.и спектр., 1977, т.42, с.993.

6. Clark R., McCaffery A.J. - Mol. Phys., 1978, vol. 35, p. 617.
7. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л., ЛГУ, 1975, 191 с.
8. Feinberg R., Teets R.E., Rubmark J., etc. - J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, p. 4330.
9. 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.
10. Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 589.
11. Болинджер Л.М., Томас Г.Е. - Приборы для научных исследований, 1961, т. 9, с. 39.
12. Coates P.V. - J. Scient. Instr., 1968, Ser. 2, vol. I, p. 878.
13. Bergmann K., Engelhardt R., Hefter U., etc. - Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, p. 1446.

И. П. Богданова
ЛГУ им. А. А. Жданова
(Ленинград)

РОЛЬ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В ЗАСЕЛЕНИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМНЫХ УРОВНЕЙ КАДМИЯ И ЦИНКА ЭЛЕКТРОНАМИ

Возбуждение атомов и молекул можно осуществить, облучая их фотонами, электронами или ионами. Возбуждение фотонами может происходить, если энергия фотона практически точно совпадает с энергией перехода в атоме.

Наиболее универсальный способ возбуждения атома - неупругое столкновение его с электроном. Эксперимент сводится в первую очередь к определению эффективности возбуждения уровней и зависимости этих сечений от энергии налетающих электронов, т.е. к выявлению вида функции возбуждения уровней.

Задача столкновения электрон - атом решается и теоретически. Но точные квантово-механические расчеты весьма трудоемки, а приближенные результаты необходимо сравнивать с полученными в эксперименте. Следовательно, чрезвычайно важно иметь уверенность в надежности экспериментальных данных.

Однако даже в простейшем случае при возбуждении атомов гелия электронным ударом эксперимент приводит к неожиданным результатам.

Принципиальная схема эксперимента, в котором определяются эффективные сечения возбуждения уровней, следующая. Трубка возбуждения имеет подогреваемый катод и несколько управляющих анодов. В нашем случае их три (рис. 1). На первый анод A_1 подается относительно катода такой потенциал, который обеспечивает достаточный ток в пучке. Вторым анодом A_2 обычно служит для регулировки монокинетичности электронного пучка, на него подается небольшой (несколько вольт) положи-

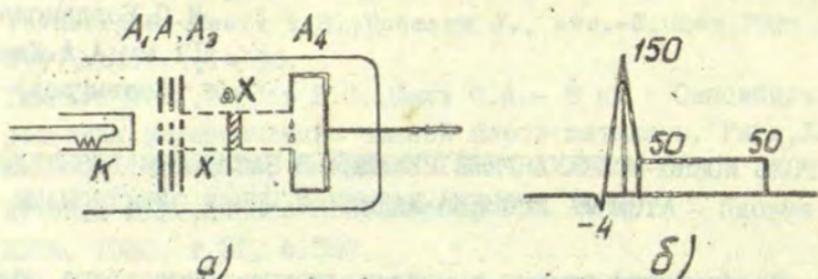


Рис. I. Трубка возбуждения: а - схеме электронной пушки; б - распределение потенциалов на электродах.

тельный потенциал. Третий анод A_3 - управляющий, потенциал на нем определяет энергию электронов, попадающих в пространство наблюдений, ограниченное электродами A_3 и коллектором электронов A_4 . В пространстве наблюдений электроны, приобретшие определенную энергию, летят с постоянной скоростью, так, как электрод A_4 находится под тем же потенциалом, что и A_3 .

Если длина свободного пробега электрона превосходит размеры пространства на людений $A_3-A_4 = l$: $l / N_0 \sigma_k \gg 1$, а ток в пучке достаточно мал, то для конкретного случая $l = 1$ см можно выдвинуть, какие концентрации атомов можно считать малыми. Пусть эффективное сечение возбуждения $\sigma_k \sim 10^{-16}$ см². Для гелия это значение взято с запасом. Тогда $l / N_0 \sigma_k \sim 100$ см при $N_0 = 10^{14}$ см⁻³.

Это означает, что если через газ, находящийся при давлении приблизительно 10^{-2} мм рт.ст., пропускать пучок электронов заданной энергии, то электрон в зоне наблюдения сможет только один раз столкнуться с атомом и возбудить его. Очевидно, при более низком давлении эксперимент может быть только чище. Однако в действительности было обнаружено, что в гелии на $n^{1,3D}$ уровнях при энергиях электронов 30-100эВ и выше эффективное сечение возбуждения σ_k не осталось по-

стоянной величиной, что выражалось в изменении формы функций возбуждения с увеличением давления /1/ или в зависимости эффективного сечения от давления /2/. Линейность по току в пучке сохранялась во всех случаях. Таким образом, установить предел давления, ниже которого оно перестает влиять на сечения, пока не представляется возможным.

Анализ всех возможных процессов заселения уровней показал, что объяснить наблюдаемое явление, находясь на позициях атомных представлений /3-5/, нельзя. Пришлось предположить, что наблюдаемая картина обязана своим происхождением молекулярным образованиям, которые живут дольше, чем атомы /6,7/. Поиски в гелии привели к обнаружению молекулярного спектра. При сравнительно низких давлениях (меньше 1 мм рт.ст.) яркость этого спектра нелинейно зависела от давления /8/.

Группа элементов Cd, Zn, Hg в нормальном состоянии образует, подобно инертным газам, ван-дер-ваальсовы молекулы. Глубина потенциальных ям у нормальных молекул этих элементов составляет 0,1-0,2 эВ, поэтому можно было предположить, что таких молекул может быть больше, чем молекул инертных газов при равных условиях.

Измерения показали /9/, что в интервале давлений (0,1-15) · 10⁻³ мм рт.ст. изменение кажущихся эффективных сечений составляет значение, превышающее порядок. При этом изменяется также форма функций возбуждения: эффективные сечения при больших энергиях электронов возрастают быстрее, чем при малых.

Удается проследить некоторые закономерности: 1) наименьшее изменение сечения происходит на уровнях n^1S атома, где n - главное квантовое число; 2) внутри серии обнаруживается обратная зависимость - эффект возрастает по мере уменьшения n ; 3) наибольшее изменение претерпевают сечения 3D и 3S уровней. Обнаружена также зависимость эффективных сечений от давления и на ионных линиях D, G и G серий. Во всех случаях зависимость яркости спектральных линий от тока в пучке остается линейной.

Аналогичные зависимости получены и для цинка. При воз-

буждении паров кадмия и цинка импульсным электронным пучком было обнаружено, что наряду с обычным послесвечением, обусловленным радиационным временем жизни уровней, наблюдалось возгорание послесвечения. Особенно ярко это возгорание проявлялось на ионных линиях кадмия и цинка (рис.2) /10/. Радиационные времена жизни этих уровней не превышают десятка наносекунд /11/, а максимум послесвечения образуется более чем через 1 мкс после начала возбуждения. Сигналы накапливались на амплитудном анализаторе АИ-256 и записывались на самопишущее. На всех записях (рис.1 и 2) совмещены значения электронного возбуждения в импульсе электронного тока. Доля этого необычного послесвечения возрастает с повышением давления и с увеличением энергии электронов. С изменением тока в пучке картина мало меняется. Дальнейшие исследования показали, что и на одной из самых ярких линий в спектре кадмия $\lambda = 441,7$ нм с верхним уровнем $4d^9 5s^2 \ ^2D_{5/2}$, эффективное сечение возбуждения которой не зависит от давления, также наблюдается максимум яркости в послесвечении.

Для выяснения природы долгоживущих возбужденных заряженных частиц был проделан следующий эксперимент /12/. На электрод A_1 электронной пушки (рис.1) был подан отрицательный потенциал, запиравший электронный пучок, а затем положительный прямоугольный импульс, отпирающий его. Длительность этого импульса составляла 20-40 нс. На электрод A_2 был подан постоянный положительный потенциал, достаточно большой, чтобы могли образовываться ионы (значение его будет приведено ниже). На электроды A_3 и A_4 , ограничивающие пространство наблюдений, подавался одинаковый потенциал, который определялся спецификой эксперимента, - была необходимость возбуждать пары электронами в промежутке $A_3 - A_4$ или нет.

При таком распределении потенциалов происходило следующее: во время подачи положительного импульса электроны попадали в пространство $A_1 - A_2$, ускорялись электрическим полем до энергии 100-150 В. На сетке электрода A_2 или в пространстве $A_2 - A_3$, где для электронов существовало тормозящее поле, эти электроны, пока у них хватало энергии, создавали ионы, затем приходили в пространство наблюдений $A_3 - A_4$, проходили его с постоянной скоростью и достигали коллектора A_4 . Весь

этот процесс у электронов протекал за несколько наносекунд.

Образовавшиеся же на сетке A_2 или в пространстве A_2 - A_3 ионы, пройдя в ускоряющем для них поле и приобретя определенную энергию, попадали в пространство наблюдений A_3 - A_4 , где электрическое поле отсутствует, и начинали двигаться равномерно. Если эти ионы оказывались возбужденными и долгоживущими, то в пространстве A_3 - A_4 , спустя достаточно длинный промежуток времени по сравнению с временем прохождения электронного импульса, распространялся направленный пакет ионов, излучавший определенные спектральные линии.



Рис. 2. Кривые зависимости интенсивности $\lambda = 533,9$ нм от времени: 1 - $p = 10^{-4}$ мм рт.ст.; 2 - $p = 2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.; 3 - $p = 4 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.; 4 - $p = 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.; 5 - $p = 1,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.; 6 - $p = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Длительность возбуждающего импульса $T = 80$ нс. Интенсивность в импульсе совмещена для всех кривых.

Можно выделить на щели монохроматора свечение возможно узкого участка ΔX , отстоящего на расстоянии X от электрода A_3 (см. рис. I). Если увеличить расстояние X от электрода A_3 , то ионы, двигаясь с постоянной скоростью, будут все позже и позже проходить мимо открытого участка щели монохроматора, и, соответственно, все позже и позже будет регистрироваться излучение, возникшее при их прохождении. Если же фиксировать расстояние до места наблюдения и изменять разность потенциалов между A_2 и A_3 , то будет изменяться кинетическая энергия ионов, набираемая ими в электрическом поле, а, следовательно, и время прихода их в фиксированную точку пространства наблюдений.

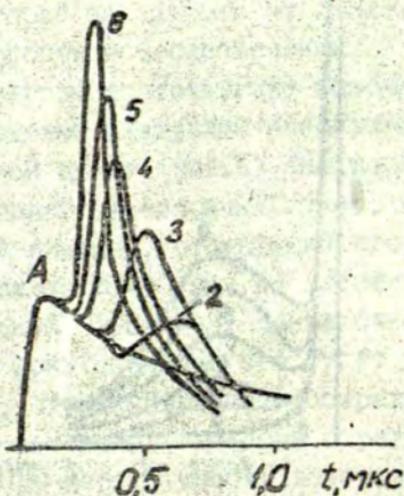


Рис. 3. Кривые зависимости интенсивности $\lambda = 441,7$ мм от времени при $V_2 = 50$ В (1), 70 В (2), 80 В (3), 100 В (4), 120 В (5), 150 В (6); $V_3 = V_4 = 50$ В. Длительность импульса $T = 40$ нс.

Наибольшее число измерений проведено на спектральной линии кадмия $\lambda = 441,7$ нм (энергия возбуждения уровня $4d^9 5s^2 2D_{5/2}$ составляет 17,5 эВ от нормального уровня атома) ввиду ее большой интенсивности.

На рис. 3 приведена зависимость времени появления "пика" яркости, обусловленного прохождением светящегося пакета ионов перед открытой частью щели, от энергии ионов, т.е. от разности потенциалов между A_2 и A_3 . Кривая 6 соответствует

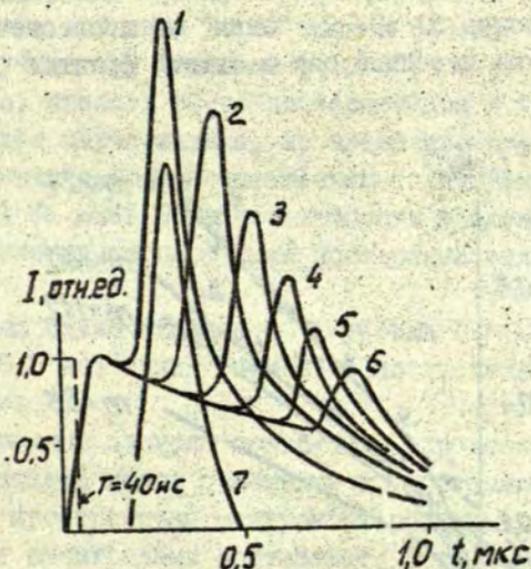


Рис. 4. Кривые зависимости интенсивности $\lambda = 441,7$ нм от времени. $V_2 = 150$ В, $V_3 = V_4 = 50$ В (кривые 1 - 6) и $V_2 = 95$ В, $V_3 = V_4 = -5$ В (кривая 7) при разных расстояниях X от электрода A_3 : 1 - 0,46 мм; 2 - 1,38 мм; 3 - 2,30 мм; 4 - 3,22 мм; 5 - 4,14 мм; 6 - 5,06 мм. Кривые 1 и 7 получены при одинаковом значении диафрагмы.

нормальному режиму работы электронной пушки, когда потенциалы на электродах A_1 и A_2 меньше, чем на $A_3 - A_4$, а последний равен 50 В. Все остальные кривые получены при том же потенциале на $A_3 - A_4$, но потенциал на A_2 для кривой 5 на 20 В выше, чем на A_3 , а для кривой 1 - на 100 В. Соответственно и время появления "пика" на кривой 5 в 2,2 раза больше, чем на кривой 1. Отсчет - от импульса электронного тока.

Измерения в задерживающих электрических полях показали, что движутся положительные ионы с энергией, не меньшей проходимой ими разности потенциалов $A_2 - A_3$.

Обращает на себя внимание, что: 1) образующиеся "пики" на послесвечении сравнимы с электронным возбуждением при энергии электронов 50 эВ; 2) "пики" на послесвечении узкие, у них крутые как передний, так и задний фронты.

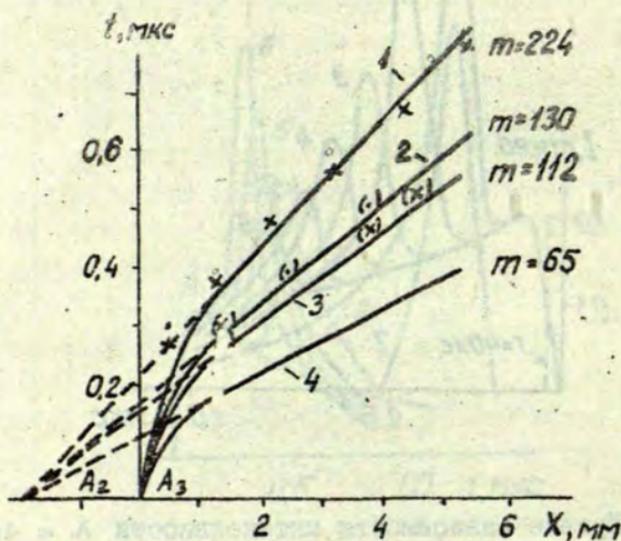


Рис. 5. Теоретическая зависимость времени появления "пика" на кривых послесвечения от расстояния X для ионов: 1 - Ca_2^+ , 2 - Zn_2^+ , 3 - Ca^+ , 4 - Zn^+ . Экспериментальные точки X - для $\lambda = 441,7$ нм Ca II ; • - для $\lambda = 503,6$ нм Ca I ; (X) - для $\lambda = 589,6$ нм Zn II ; (•) - для $\lambda = 472,2$ нм Zn I .

На рис. 4 приведены картины послесвечения, полученные при перемещении диафрагмы на щели монохроматора вдоль пучка электронов в пространстве $A_3 - A_4$. При этом расстояние от A_3 изменилось от 0,45 до 5,06 мм. На этом же рисунке приведена запись "пика" послесвечения пакета ионов, полученная в условиях, когда электронное возбуждение в промежутке $A_3 - A_4$ отсутствует, так как на электроды подавался потенциал +5 В.

На рис. 5. приведены записи в аналогичных условиях кривых послесвечения на атомной линии $\lambda = 508,6$ нм (верхний уровень 6^3S). Здесь также хорошо заметен "пик" послесвечения, обусловленный прохождением пакета ионов перед открытой частью щели монохроматора (кривые 1-5). Измерения проводились при давлении паров кадмия $p = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., а кривая 6 получена при давлении $p = 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Как видно из рисунка, яркость всего послесвечения и "пика" зависит от давления паров кадмия, но время пролета "пика" до точки наблюдения остается неизменным с изменением давления. На линии $\lambda = 441,6$ нм неизменность времени пролета "пика" от давления паров кадмия прослежена вплоть до 10^{-5} мм рт.ст.

На линиях одиночников с 5^1D уровня ($\lambda = 643,8$ нм) и 7^1S ($\lambda = 515,5$ нм) таких "пиков" в послесвечении не наблюдалось/13/.

По полученным записям можно было определить время прохождения пакета ионов с момента их образования до заданной точки пространства между электродами $A_3 - A_4$ (расстояние между электродами составляет 1 см). Можно было также рассчитать зависимость времени появления "пика" от расстояния X для Ca^+ и Ca_2^+ (сплошные кривые 1 и 3 на рис. 5). При расчете предполагалось, что все ионы обуславливающие послесвечение, образуются в пространстве A_2A_3 (равном 1 мм) одновременно и с нулевой скоростью. Простой расчет показывает, что при расстояниях $X \geq 21l$ ($l = 1$ мм) в точку наблюдения раньше дойдут ионы, образовавшиеся вблизи A_2 и обладающие наибольшей энергией. Это - прямолинейные участки сплошных кривых. Если же ионы образуются вблизи A_2 и затем движутся равноускоренно в простран-

стве $A_2 - A_3$, то вблизи A_3 экспериментальные точки должны ложиться на пунктирные отрезки прямых, пересекающих ось на расстоянии, равном удвоенному отрезку $A_2 - A_3$. Из рис. 5 видно, что 1) экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, соответствующую движению молекулярного иона Cd_2^+ ; 2) ближайšie к электроду A_3 экспериментальные точки ложатся ближе к пунктирной кривой.

Как видно на рис. 5, экспериментальные точки, полученные при измерении движения пакета ионов в линии $\lambda = 441,7$ нм и $\lambda = 508,6$ нм, хорошо согласуются. Аналогичные измерения были проделаны в цинке на соответствующих уровнях $3d^9 4s^2 2D_{5/2}$ ($\lambda = 589,6$ нм) и 5^3S ($\lambda = 472,2$ нм). Полученные результаты представлены на рисунке крестиками и точками в скобках. Экспериментальные точки сгруппировались вокруг прямой, характеризующей движение иона Zn_2^+ .

Однако в послесвечении некоторых линий наблюдались и более быстро движущиеся частицы /13/. Это иллюстрируется кривой I на рис. 6, где "пик", обусловленный движением пакета ионов, появляется в той же точке наблюдения раньше. Эти быстро движущиеся частицы обуславливают образование "пиков" в послесвечении высоковозбужденных уровней иона кадмия и цинка. В данном случае кривая I является записью послесвечения линии с уровня $4^2F_{5/2}$ иона кадмия ($\lambda = 533,9$ нм).

Определение скорости движения пакета быстрых ионов проводилось способом, описанным выше, и оказалось, что экспериментальные точки в этом случае ложатся на кривые рис. 5, соответствующие массе либо Cd^+ , либо Cd_2^{2+} .

По-видимому, наблюдаемые "пики" в послесвечении атомных и ионных линий кадмия и цинка есть результат диссоциации или преддиссоциации молекулярных возбужденных ионов. Можно определить функции возбуждения состояния молекулярного иона, из которого он диссоциирует на данный атомный уровень. Для этой цели достаточно изменять потенциал на электроде A_2 , измерять ток на него и код яркости "пика" свечения в какой-либо точке промежутка $A_3 - A_4$. Желательно поддерживать энергию ионов неизменной.

Таким образом, было выяснено, что функция возбужде-

ния уровня $4d^9 5s^2 2D_{5/2}$ кадмия и функция возбуждения "пика" на послесвечении линии $\lambda = 441,7$ нм совпадают. Порог появления "пика" составляет 24±2 В. Аналогичную форму имеет функция возбуждения "пика" на линии $\lambda = 508,6$ нм.

Функция возбуждения "пика" в послесвечении ионной линии кадмия $\lambda = 533,9$ нм имеет вид, представленный на рис.7. Потенциал появления "пика" в этом случае составляет 54±2 В.

На основе изложенного можно предложить следующую схему диссоциации или преддиссоциации ионов Cd^{+II} (Zn^{+II}) с порогом появления 24 В на ионный уровень $4d^9 5s^2 2D_{5/2}$ с энергией возбуждения 17,5 эВ и на атомный уровень 6^3S с энергией

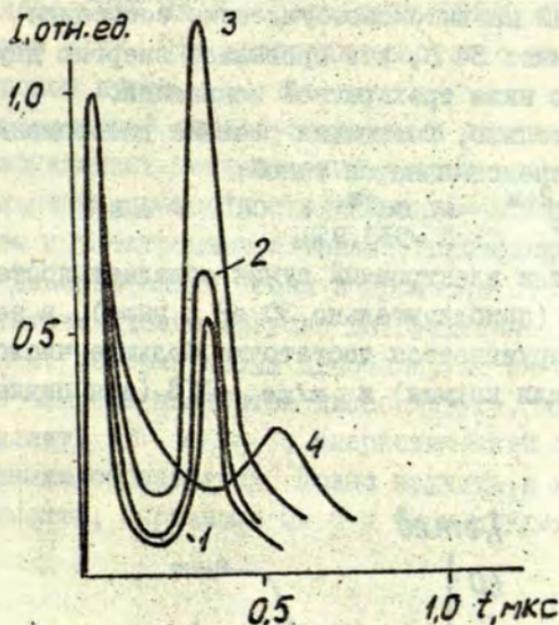
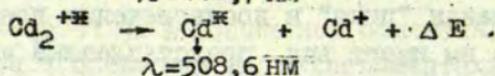
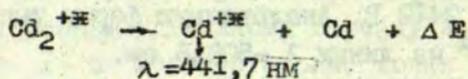


Рис.6. Кривые зависимости интенсивности спектральных линий от времени с высоковозбужденных уровней иона кадмия 1 - $7^2D_{3/2}$ ($\lambda = 403,0$ нм), 2 - $4^2F_{5/2}$ ($\lambda = 333,9$ нм), 3 - $6^2G_{7/2,9/2}$ ($\lambda = 635,6/636,0$ нм) и уровня атома кадмия 4 - 6^3S_1 ($\lambda = 508,6$ нм) при $V_2 = 150$ В, $V_3 = V_4 = 50$ В, $p = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.. Измерения в одной и той же точке $X = 1,55$ мм от A_3 .

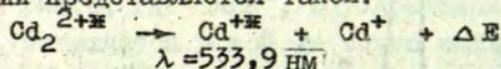
возбуждения приблизительно 6 эВ:



При этом второй путь диссоциации в 10^2 раз менее вероятен, чем первый.

Быстро движущаяся частица с $m/ne = 112$, в случае кадмия распадающаяся на возбужденный атомный ион в состоянии $4^2F_{5/2}$ с энергией возбуждения 22,4 эВ и другие близкие уровни, должна быть возбужденным двухзарядным молекулярным ионом $\text{Cd}_2^{2+2\#}$. Действительно, потенциал появления частиц, диссоциирующих на высоковозбужденные состояния атомарного иона, составляет 54 В, что превышает энергию двухкратной ионизации, но ниже трехкратной ионизации.

Следовательно, возможная реакция диссоциации или преддиссоциации представляется такой:



Итак, если электронный пучок обладает достаточно большой энергией (приблизительно 30 эВ и выше), в зоне его прохождения обнаруживается достаточно большое число частиц с $m/ne = 224$ (для кадмия) и $m/ne = 113$ (для цинка), которое,

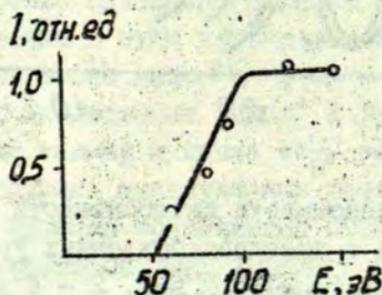


Рис. 7. Функция возбуждения $\text{Cd}_2^{2+2\#}$, диссоциирующего на уровень иона кадмия $4^2F_{5/2}$.

перемещаясь в наблюдаемом объеме, постепенно диссоциирует или преддиссоциирует на возбужденные атомные состояния в течение нескольких микросекунд. Но за это время они успевают весьма значительно (в сравнении с электронным возбуждением самим пучком) заселить некоторые возбужденные состояния атома. Следует отметить, что эти долгоживущие молекулярные образования способны диссоциировать не на все уровни атома или иона /13/.

Более детальные эксперименты показывают, что образование возбужденных молекулярных ионов, по-видимому, происходит за счет физической адсорбции атомов кадмия и цинка на поверхностях электродов и последующей электроностимулированной десорбции их с образованием возбужденных молекулярных ионов /14/. Эта десорбция растет с увеличением энергии электронов пучка.

Итак, предлагаемый способ создания и анализа по массам пакета возбужденных ионизованных частиц позволяет более детально изучать процессы столкновений сложных молекулярных систем с электронами и ионами, приводящие к их фрагментации. Действительно, если в процессе столкновения возникают достаточно долго живущие возбужденные ионизованные фрагменты, которые затем диссоциируют на более мелкие, то, прежде чем они полностью диссоциируют, их можно изучить, определить их m/ne , энергетический порог их появления, функцию образования. Можно изучать и их реакционную способность, скрещивая их с пучком других атомов или молекул.

Л и т е р а т у р а

1. St-John R.M., Tsu Wei Nee. - J. Opt. Soc. Am., 1965, vol. 55, p. 426.
2. Van Raan, Moll A.F.G., Bek P.G. - J. Phys. B, 1974, vol. 7, p. 950.
3. Богданова И.П., Марусин В.Д. - Опт. и спектр., 1972, т. 32, с. 1067.
4. Богданова И.П., Марусин В.Д. - Опт. и спектр., 1977, т. 42, с. 995.

5. Богданова И.П., Марусин В.Д., Яхонтова В.Е. - Опт. и спектр., 1978, т.44, с.631.
6. Богданова И.П., Фриш С.Э., Яковлева В.И. - Опт. и спектр., 1974, т.37, с.807.
7. Kay R., Hughes R. - Phys.Rev., 1967, vol.154, p.61.
8. Богданова И.П., Фриш С.Э., Яковлева В.И. - Опт. и спектр., 1975, т.39, с.1175.
9. Богданова И.П., Рязанцева С.В., Яхонтова В.Е. - Опт. и спектр., 1978, т.45, с.651.
10. Богданова И.П., Рязанцева С.В., Марусин В.Д. и др. - Опт. и спектр., 1979, т.46, с.17.
11. Оперович А.Л., Веролайнен Я.Ф., Привалов В.И. - В кн.: Прикладная спектроскопия. М., 1977, с.84.
12. Богданова И.П., Рязанцева С.В., Яхонтова В.Е. - Опт. и спектр., 1980, т.49, с.646.
13. Богданова И.П., Рязанцева С.В., Яхонтова В.Е. - Опт. и спектр., 1980, т.49, с.851.
14. Богданова И.П., Рязанцева С.В., Цыганов А.Б. и др. - Опт. и спектр., 1981, т.50, с.186.

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ С ЭКВИВАЛЕНТНЫМИ
ЭЛЕКТРОНАМИ ВО ВНЕШНИХ ОБОЛОЧКАХ ПРИ СРЕДНИХ
МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЯХ

Для теоретического изучения неупругих процессов в атомных столкновениях необходимо знание поведения термов квази-молекулы, возникающей при столкновении. На протяжении последних двадцати лет непрерывно расширяется область применения неэмпирических расчетов молекулярных термов методом самосогласованного поля в приближении молекулярных орбиталей с учетом взаимодействия конфигураций. Такие расчеты выполняются как для основных, так и для многих возбужденных состояний двухатомных молекул. Метод самосогласованного поля в приближении молекулярных орбиталей наиболее удобен для квантохимических расчетов, в которых основной интерес представляет область межъядерных расстояний, характерных для возникновения химической связи. Несмотря на частое применение этого метода для вычисления молекулярных термов в широком диапазоне межъядерных расстояний, следует признать, что метод Гайтлера-Лондона обладает известным преимуществом при исследовании термов в области большой и средних межъядерных расстояний. Например, в приближении молекулярных орбиталей без учета взаимодействия конфигураций молекула водорода диссоциирует в состояние, являющееся суперпозицией $H^+ + H^-$ и $H+H$ с равным вкладом, в отличие от метода Гайтлера-Лондона, дающего удовлетворительную асимптотику. Изменение знака синглет-триплетного расщепления, указанное в работе /1/, относится к области межъядерных расстояний, на которых межатомное взаимодействие не приходится рассматривать ввиду его малости. Учитывая громоздкость неэмпирических расчетов, ко-

торне выполняемы только на самых быстродействующих ЭВМ при наличии сложного комплекса программ, и связанное с этим отсутствие данных о поведении возбужденных термов многих, даже несложных, молекул, применение приближенных методов расчета, ориентированных на область больших и средних межъядерных расстояний, наиболее существенную при теоретической интерпретации столкновительных процессов, продолжает оставаться актуальным.

В работах /2,3/ был изложен асимптотический метод расчета термов двухатомных молекул, явившийся развитием метода Гайтлера-Румера. Кулоновское взаимодействие атомов рассчитывалось при помощи матричных элементов операторов электростатического взаимодействия в мультипольном разложении, а обменное взаимодействие вычислялось по формулам /2/, обобщившим результаты /1/ на случай взаимодействия одновалентных атомов с асимптотическим поведением волновых функций валентных электронов

$$\Delta r^{(1/\alpha)-1} \exp(-\alpha r) Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (I)$$

Метод /3/ и сейчас является основным методом расчета термов, не требующим сложных вычислений на ЭВМ. Однако в области перекрытия главных максимумов волновых функций, где выражение (I) уже плохо описывает поведение волновой функции, но интеграл перекрытия еще можно считать малым, в области, которую мы назовем промежуточной или областью средних межъядерных расстояний, расчет обмена методом /2/ ненадежен, а при сильно различающихся потенциалах ионизации взаимодействующих атомов асимптотические выражения для межатомного обмена неприменимы и при достаточно больших межъядерных расстояниях.

Основная схема метода /3/, в котором для диагонализации гамильтониана используются молекулярные базисные функции, построенные в виде линейной комбинации правильной симметрии из произведения атомных волновых функций, соответствующих определенной схеме сложения моментов, не только удобна для проведения асимптотического расчета, но и дает возможность вычислить межатомное взаимодействие

более точным способом, пригодным для средних межъядерных расстояний. В работах /4,5/ в схему Уманского и Никитина были внесены двухцентровые кулоновские и обменные интегралы, а Базе, Харел и Мак Карролл /6/ в рамках этой же схемы рассчитали обменное взаимодействие, используя теорию возмущения, изложенную Меррелом, Рандичем, Уильямсом /7/.

Пренебрежение гибридными и кулоновскими интегралами, появляющимися при учете однократных перестановок электронов между атомами, приводит к сильно заниженному значению обмена. Возможно, что в отдельных случаях удовлетворительная картина термов, полученная при использовании формул /2/, обусловлена тем, что завышенное значение обмена вне пределов их применимости компенсирует отсутствие необходимых гибридных и кулоновских интегралов.

Здесь следует упомянуть о попытке, предпринятой Нарушисом и Батарунасом /8/, определить основной терм молекулы кислорода модифицированным методом Гайтлера-Лондона, учитывающим однократные перестановки электронов между атомами. Авторы пришли к выводу о непригодности их метода для объяснения возникновений связи в молекуле O_2 без учета взаимодействия конфигураций. Однако в их работе убедительно показано, что в многоэлектронном обменном гамма-тонииане кулоновские и гибридные интегралы играют не меньшую роль, чем собственно обменные.

Расчет межатомного взаимодействия на средних межъядерных расстояниях

Предлагаемый метод сохраняет подход работы /3/ и отличается от /5/ более полным учетом межатомного обмена. Термы двухатомной молекулы вычисляются диагонализацией матрицы $\| \hat{H}_{ik} - E S_{ik} \|$, где H_{ik} - матричные элементы оператора

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_a} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_b} \Delta_j - \sum_{A=a,b} Z_A^{eff} e^2 \left(\sum_{j=1}^{N_b} \frac{1}{r_{Aj}} + \sum_{i=1}^{N_a} \frac{1}{r_{Ai}} \right) + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \left(\sum_{i>j_2} \frac{1}{r_{i,j_2}} + \sum_{j_1>j_2} \frac{1}{r_{j_1,j_2}} \right) \quad (2)$$

Здесь i, i_1, i_2 - нумеруют электроны атома "а", а j, j_1, j_2 - электроны атома "б"; S_{ik} - многоэлектронный интеграл перекрытия.

В качестве базисных функций используются произведения антисимметричных волновых функций, соответствующих определенным значениям орбитальных и спиновых моментов атомов, а также проекцией L_z :

$$\psi_i = \hat{A} \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \left[\begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{matrix} \right] \psi_{S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}} \psi_{S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2}}, \quad (3)$$

где

$$\psi_{S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}} = \sum_{j S L} G_j s L' \sum_{M_{S_1} M_{L_1}} \sum_{M_{S_2} M_{L_2}} \left[\begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ M_{L_1} & M_{L_2} & M_L \end{matrix} \right] \psi_{S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}} \psi_{S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2}} \phi_{l m}(\vec{r}) G_{l m}(s_2) \quad (3a)$$

Оператор, антисимметризирующий волновую функцию по отношению к перестановкам электронов между атомами, берется в виде

$$\hat{A} \approx \left(\frac{N_a + N_b}{N_a} \right)^{-1/2} \left(1 - \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} \right), \quad (4)$$

где \hat{P}_{ij} - оператор перестановки электронов i и j ; N_a - число электронов на атоме "а"; N_b - число электронов на атоме "б". В антисимметризаторе отброшены члены, соответствующие многократным перестановкам, так как их учет приводит к появлению в H_{ik} и S_{ik} членов четвертой и более высоких степеней интеграла перекрытия, который при рассматриваемых междядерных расстояниях является малым параметром. Коэффициент в антисимметризаторе дает \hat{A}^2 в удобном виде

$$\hat{A}^2 = 1 - \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij}. \quad (5)$$

В базисе (3,4)

$$H_{ik} = \langle S M_{S_1} L_1 M_{L_1} S_2 L_2 M_{L_2} | H | S M_{S_3} S_3 L_3 M_{L_3} S_4 L_4 M_{L_4} \rangle - \langle S M_{S_1} S_1 L_1 M_{L_1} S_2 L_2 M_{L_2} | H | \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} | S M_{S_3} S_3 L_3 M_{L_3} S_4 L_4 M_{L_4} \rangle \quad (6)$$

Чтобы выразить H_{ik} через матричные элементы, содержащие одноэлектронные функции, введем обозначение

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{a,b} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (7)$$

Тогда $\hat{H} = \hat{F}_a + \hat{F}_b + \hat{Q}_a + \hat{Q}_b + \hat{Q}_{ab}$, (8)

где $\hat{F}_a = \sum_{i=1}^{N_a} \hat{f}_i$, $\hat{F}_b = \sum_{j=1}^{N_b} \hat{f}_j$. (9)

$$\hat{Q}_a = \sum_{i_1 < i_2}^{N_a} \frac{e^2}{r_{i_1 i_2}}; \quad \hat{Q}_b = \sum_{j_1 < j_2}^{N_b} \frac{e^2}{r_{j_1 j_2}}; \quad \hat{Q}_{ab} = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (10)$$

Пусть A и B обозначают антисимметричную волновую функцию электронной оболочки соответственно на атомах "a" и "b". Тогда прямой матричный элемент можно выразить через одноэлектронные операторы \hat{f}_i и \hat{f}_j , где i и j фиксированы, но произвольны:

$$\langle AB | \hat{F}_a + \hat{F}_b | A^* B^* \rangle = N_a \langle A | \hat{f}_i | A^* \rangle \delta_{BB^*} + N_b \langle B | \hat{f}_j | B^* \rangle \delta_{AA^*} \quad (11)$$

Обменный матричный элемент оператора $\hat{F}_a + \hat{F}_b$ равен:

$$\begin{aligned} & - \langle AB | (\hat{F}_a + \hat{F}_b) \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} | A^* B^* \rangle = \\ & = -N_a N_b [(N_a - 1) \langle AB | \hat{f}_{iI} P_{ij} | A^* B^* \rangle + (N_b - 1) \langle AB | \hat{f}_{jI} P_{ij} | A^* B^* \rangle + \\ & + \langle AB | \hat{f}_i P_{ij} | A^* B^* \rangle]. \end{aligned} \quad (12)$$

Прямой матричный элемент оператора $\hat{Q}_a + \hat{Q}_b + \hat{Q}_{ab}$ выражается:

$$\begin{aligned} & \langle AB | \hat{Q}_a + \hat{Q}_b + \hat{Q}_{ab} | A^* B^* \rangle = \\ & = N_a (N_a - 1) / 2 \langle A | \hat{q}_{iI, i_2} | A^* \rangle \delta_{BB^*} + N_b (N_b - 1) / 2 \langle B | \hat{q}_{jI, j_2} | B^* \rangle \delta_{AA^*} + \\ & + N_a N_b \langle AB | \hat{q}_{ij} | A^* B^* \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Обменные матричные элементы операторов \hat{Q}_a , \hat{Q}_b и \hat{Q}_{ab} выражаются через двухэлектронные операторы и оператор перестановки электронов между центрами:

$$\begin{aligned} & \langle AB | \hat{Q}_a \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} | A^* B^* \rangle = \\ & = -N_a N_b [(N_a - 1)(N_a - 2) / 2 \langle AB | \hat{q}_{iI, i_2} P_{ij} | A^* B^* \rangle], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \langle AB | \hat{Q}_b \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} | A^* B^* \rangle = \\ & = -N_a N_b [(N_b - 1)(N_b - 2) / 2 \langle AB | \hat{q}_{jI, j_2} P_{ij} | A^* B^* \rangle + \\ & + (N_b - 1) \langle AB | \hat{q}_{jjI} P_{ij} | A^* B^* \rangle]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle AB | \hat{Q}_{ab} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} P_{ij} | A^* B^* \rangle = \\ & = -N_a N_b [(N_a - 1) \langle AB | \hat{q}_{iI} P_{ij} | A^* B^* \rangle + \\ & + (N_b - 1) \langle AB | \hat{q}_{ij} P_{ij} | A^* B^* \rangle + (N_a - 1)(N_b - 1) \times \end{aligned}$$

$$\langle AB | \frac{q_{1I, J_I}}{r_{1j}} | P_{1j} | A^* B \rangle + \langle AB | q_{1j} P_{1j} | AB \rangle. \quad (15)$$

Как видно из формул (12) - (15), обменные матричные элементы содержат не только двух-, но и трех- и четырехэлектронные операторы типа $\frac{q_{1j}}{r_{1j}}$ и $\frac{q_{1I, J_I}}{r_{1j}}$. Соответственно, атомные функции (I) должны быть использованы с отделенными одним, двумя или тремя электронами.

Учитывая схемы сложения орбитальных и спиновых моментов в атоме, а также атомных спиновых моментов в молекуле, и принимая во внимание, что

$$P_{1j} = P_{1j}^{\pi} \left(-\frac{I}{2} + 2 \frac{\hat{s}_1}{s_1} \frac{\hat{s}_j}{s_j} \right), \quad (16)$$

получаем следующее выражение для многоэлектронного обменного взаимодействия:

$$I = I_{ab} + I_a + I_b, \quad (17)$$

$$\text{где } I_{ab} = -N_a N_b \sum_{s_1 s_2} I_{s_1 s_2} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} O_{m_1 m_2 m_3 m_4} O_{m_2 m_1 m_4 m_3} \times \\ \times \delta(M_{L_1 - m_1 - m_2}, M_{L_3 - m_3 - m_4}) \delta(M_{L_2 - m_2 - m_2}, M_{L_4 - m_4 - m_4}) \times \\ \times I(m_1, m_2, m_3, m_4; m_1', m_2', m_3', m_4'). \quad (18)$$

$$I(m_1 m_2 m_3 m_4, m_1' m_2' m_3' m_4') = \\ = I_{dir}^f + I_{ex}^f + I_{coul}^q + I_h^q + I_{ex}^q; \quad (19)$$

$$I_{dir}^f = (N_a - 1) \langle a_1^f | f_1 | a_3^f \rangle S_{I_4} S_{23} \delta_{a_2^f a_4^f} + \\ + (N_b - 1) \langle a_2^f | f_j | a_4^f \rangle S_{I_4} S_{23} \delta_{a_1^f a_3^f}; \quad (20)$$

$$I_{ex}^f = \delta_{a_1^f a_3^f} \delta_{a_2^f a_4^f} (S_{I_4} \langle a_2 | f_j | a_3 \rangle + S_{23} \langle a_1 | f_1 | a_4 \rangle) \quad (21)$$

$$I_{ex}^q = \delta_{a_1^q a_3^q} \delta_{a_2^q a_4^q} \langle a_1 a_2 | q_{1j} | a_4 a_3 \rangle; \quad (22)$$

$$I_{h_1}^q = (N_a - 1) \langle a_1^q a_1^q | q_{1I} | a_3^q a_4^q \rangle \delta_{a_2^q a_4^q} S_{23} + \\ + (N_b - 1) \langle a_2^q a_2^q | q_{jI} | a_4^q a_3^q \rangle \delta_{a_1^q a_3^q} S_{I_4}; \quad (23)$$

$$I_{coul} = (N_a - 1)(N_b - 1) \langle a_1^q a_2^q | q_{1j} | a_3^q a_4^q \rangle S_{I_4} S_{23}; \quad (24)$$

$$I_{h_2}^q = (N_b - 1) \langle a_1^q a_2^q | q_{1j} | a_4^q a_4^q \rangle \delta_{a_1^q a_3^q} S_{23} + \\ + (N_a - 1) \langle a_1^q a_2^q | q_{1j} | a_3^q a_3^q \rangle \delta_{a_2^q a_4^q} S_{I_4}. \quad (25)$$

В формулах (20) - (25) I_{dir}^f - прямой матричный элемент одноэлектронных операторов кинетической энергии и потенциальной энергии притяжения к ядрам; I_{ex}^f - обменный матричный элемент тех же операторов. Матричные элементы

двухэлектронных операторов выражаются через двухцентровые кулоновские (I_{coul}^q), обменные (I_{ex}^q) и гибридные интегралы ($I_{\text{h}}^q = I_{\text{h}_1}^q + I_{\text{h}_2}^q$). Одноэлектронные интегралы перекрытия

$$S_{ik} = \langle a_i | a_k \rangle .$$

Суммы генеалогических коэффициентов и коэффициентов Клебша-Гордана сокращенно записаны в виде

$$O_{m_1 m_1' m_3 m_3'} = \sum_{j_1' L_1'} \sum_{j_3' L_3'} \sum_{j_1'' L_1''} G_{j_1' S_1' L_1'}^{j_1 S_1 L_1} G_{j_1'' S_1'' L_1''}^{j_1' S_1' L_1'} G_{j_3' S_3' L_3'}^{j_3 S_3 L_3} G_{j_3'' S_3'' L_3''}^{j_3' S_3' L_3'} \times \left[\begin{matrix} L_1' & l_a & L_1' \\ M_{L_1'} & m_1' & M_{L_1'} \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} L_1' & l_a & L_1' \\ M_{L_1'} & m_1 & M_{L_1'} \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} L_3' & l_b & L_3' \\ M_{L_3'} & m_3' & M_{L_3'} \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} L_3' & l_b & L_3' \\ M_{L_3'} & m_3 & M_{L_3'} \end{matrix} \right] \quad (26)$$

$I_{S_1' S_2'}$ - матричный элемент оператора перестановки спинов между атомами $\frac{I}{2} (I + 4 \vec{s}_1 \vec{s}_2)$, заимствованный из /3/, $a_\alpha = n_\alpha l_\alpha m_\alpha$, $a_\alpha' = n_\alpha' l_\alpha m_\alpha'$, при α нечетном $n_\alpha l_\alpha = n_a l_a$, при четном $-n_\alpha l_\alpha = n_b l_b$.

При $N_a = N_b = I$ выражение (18) дает обычный гамильтониан метода Гайтлера-Лондона для молекулы водорода. Если в I_{ab} ограничиться матричными элементами межатомного обмена в I_{ex}^f и членом I_{ex}^q , получим выражение для обменного взаимодействия, приведенное в работе Уманского и Никитина /3/. Следует отметить, что Нарушис и Батарунас /8/ не включили в I_{ex}^f и I_{dir}^f члены с матричными элементами внутриатомного взаимодействия, которые зависят от междядерного расстояния через интегралы перекрытия.

При $N_a \geq 3$ в выражение для обмена входит

$$i_a = -N_a N_b (N_a - I)(N_a - 2) / 2 \sum_{j_2' L_2'} I_{S_1' S_2'}^{(s)} \delta_{S_1' S_2'} \delta_{S_1' S_3'} \delta_{S_2' S_4'} \times \sum_{m_1 m_1' m_3 m_3'} \sum_{m_2 m_2'} O_{m_1 m_1' m_3 m_3'} \langle a_1 a_1' | a_1 i_2 | a_3 a_3' \rangle \times S_{I_4 S_{23}} \quad (27)$$

Аналогичное выражение для I_b появляется при $N_b \geq 3$. В формуле (27)

$$O_{m_2 m_4} = \sum_{j_2' L_2'} G_{j_2' S_2' L_2'}^{j_2 S_2 L_2} G_{j_4' S_4' L_4'}^{j_4 S_4 L_4} \left[\begin{matrix} L_2' & l_b & L_2' \\ M_{L_2'} & m_2 & M_{L_2'} \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} L_4' & l_b & L_4' \\ M_{L_4'} & m_4 & M_{L_4'} \end{matrix} \right]$$

Кроме членов, учитывающих неразличимость электронов на разных центрах, матрица H_{lk} содержит члены, не исчезающие и при отсутствии антисимметризации по отношению к перестановкам между атомами. Это матричные элементы гамильтонианов изолированных атомов и матричные элементы кулоновского взаимодействия между электронными оболочками атомов и ядрами.

Заклучение

Изложенный метод отличается от стандартного варианта метода валентных связей тем, что формулировка дается не в детерминантном базисе, который приводит к громоздким выражениям, если одноэлектронные функции не ортогональны, а при помощи техники Рака. Кроме того, здесь отброшены члены порядка четвертой и более высоких степеней интегралов перекрытия. Преимущество техники Рака состоит в том, что получаются замкнутые, хотя и сложные, выражения для взаимодействия оболочек эквивалентных электронов на разных центрах.

Можно получить аналогичные выражения для оболочек типа $l^{n-1}l'$. При этом неполная антисимметризация приведет к сокращению числа интегралов в расчетах по сравнению с детерминантным методом. Предложенные выражения могут оказаться полезными для расчета молекулярных термов при межъядерных расстояниях, на которых асимптотические методы уже плохо применимы. Кроме того, поданные формулы дают возможность оценить обоснованность использования асимптотических методов и значения неучтенных в них выражений при различных межъядерных расстояниях.

Л и т е р а т у р а

1. Горьков Л.П., Питаевский Л.Л. - ДАН СССР, 1963, т.151, с.822.
2. Umanski S.Ya, Voronin A.J. - Theor.Chim.Acta (Berl.), 1968, Bd.12, S.166.
3. Umanski S.Ya., Nikitin E.E. - Theor. Chim. Acta (Berl.), 1969, Bd.13, p.91.
4. Круглевский В.А. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресцен-

- ция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1975, вып.5, с.105.
5. Круглевский В.А. - В кн.: Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.76.
 6. Bazet J.N., Harel G., McCarroll R. - *Astron.Astrophys.*, 1975, vol. A45, p.223.
 7. Murell J.N., Randic M., Williams D.R. - *Proc. Roy. Soc. London*, 1965, vol. A 284, p.566.
 8. Нарушис Ю.П., Батарунас И.В. - Доклады Международного симпозиума по теории электронных оболочек атомов и молекул. Вильнюс, Минтис, 1969, с.197.

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

ЭФФЕКТ ХАНЛЕ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ $^{130}\text{Te}_2$

Достаточно интенсивное лазерное облучение, вызывающее резонансные переходы между колебательно-вращательными уровнями $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ основного и возбужденного электронных состояний двухатомных молекул, способно индуцировать взаимодействие между поперечным выстраиванием обоих уровней. Это нелинейное явление приводит к тому, что на эффект Ханле возбужденного уровня налагается и становится наблюдаемым во флуоресценции эффект Ханле основного уровня.

Изучению и применению этого эффекта посвящены работы /1, 2, 3/, в которых даны теоретическое описание и методика его экспериментального исследования на примере молекул Na_2 и K_2 . В этих работах показано, что эффект Ханле основного состояния может служить одним из источников информации о процессах релаксации в основном состоянии.

В настоящей работе сообщается о наблюдении эффекта Ханле в основном электронном состоянии молекул $^{130}\text{Te}_2$. Спектроскопические свойства молекул Te_2 в последнее время интенсивно исследуются. Благодаря применению лазерных источников возбуждения /4, 5, 6/. Однако в литературе нет данных об эффективности процессов столкновительной релаксации для молекул Te_2 как в основном, так и в возбужденном электронном состояниях, что и побудило нас применить ранее развитую методику для изучения столкновительных процессов в молекулах $^{130}\text{Te}_2$. Такие данные необходимы, например, для оптимизации параметров лазера на молекулярных переходах Te_2 /7/.

Поведение молекулярного ансамбля во внешнем магнит-

ном поле \vec{H} описывается системой уравнений (см. уравнения I', I'' в работах /1,2/) для элементов матрицы "квазиплотности вероятности" $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}(\Omega)$. В пределе больших угловых моментов J $\hat{\sigma}(\Omega) d\Omega$ есть вероятность нахождения углового момента \vec{J} в телесном угле $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ (рис. 1, а). В такой интерпретации эффект Ханле проявляется как прецессия момента \vec{J} вокруг поля \vec{H} с частотой $\omega_i = g_i \mu_B \vec{H}$, где g_i - фактор Ланде соответствующего состояния; μ_B - магнетон Бора. Решение системы уравнений для конкретной геометрии и типа молекулярного перехода позволяет вычислить интенсивности I_{J_z} , I_{J_y} и соответственно степень поляризации излучения

$$P = (I_{J_z} - I_{J_y}) / (I_{J_z} + I_{J_y})$$

в зависимости от внешнего магнитного поля \vec{H} . Отметим, что конкретная форма контуров зависит от факторов Ланде обоих состояний, скоростей релаксации в этих состояниях, плотности мощности лазерного излучения.

Экспериментальная установка для измерения $P=P(H)$ принципиально не отличается от описанной ранее /1,2/. Источником возбуждения служил Ar^+ лазер фирмы "Spectra Physics",

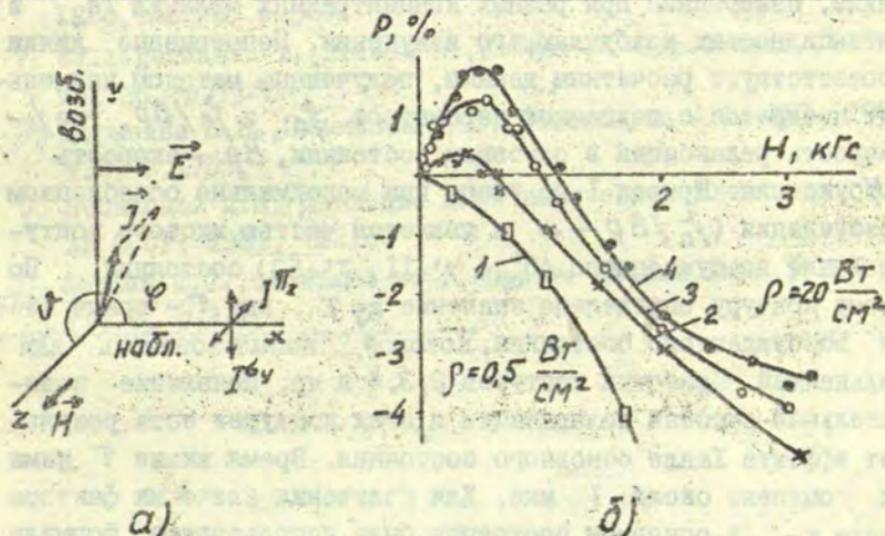


Рис. 1. Зависимость степени поляризации от магнитного поля при разных концентрациях теллура: а - геометрия эксперимента; б - $\chi(Te_2)$: 1 - $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, 2 - $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 3 - $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, 4 - $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

модель-171. Электромагнит создавал магнитное поле в зазоре 4 см до 9 кГс. Кварцевая ячейка флуоресценции была соединена с вакуумной системой, что обеспечивало давление примесного газа во время эксперимента не более 10^{-5} мм рт.ст. Система регистрации была дополнена цифропечатающим устройством, обеспечивающим автоматическое считывание результата. Необходимое давление паров поддерживалось печкой-термостатом и определялось по температуре отстойка, используя данные работы /8/. В области температур эксперимента 600 К - 700 К, пары состоят практически только из димеров Te_2 /9/. Молекулы $^{130}Te_2$ эффективно возбуждаются линиями Ar^+ лазера 488,0; 496,5 и 514,5 нм, при этом переходы осуществляются главным образом из состояния XO_g^+ в возбужденные AO_u^+ или BO_u^+ состояния /4,5/.

Эффект Ханле основного электронного состояния был количественно исследован при возбуждении линией 514,5 нм, что вызывает переход $(v''=6, J''=52) XO_g^+ \rightarrow (v'=11, J'=53) AO_u^+$ /5/. Регистрация велась на переходе в основное состояние $(v''=3, J''=54) XO_g^+$.

На рис. 1, б для иллюстрации показаны некоторые сигналы Ханле, измеренные при разных концентрациях молекул Te_2 и интенсивностях возбуждающего излучения. Непрерывные линии соответствуют расчетным данным, полученным методом наименьших квадратов с подгонкой параметров j_a и $j_a/B\rho$, где j_a - скорость релаксации в основном состоянии, $B\rho$ - скорость возбуждения. Кривая I получена при максимально ослабленном возбуждении ($j_a/B\rho \rightarrow \infty$) и является частью чистого контура Ханле возбужденного AO_u^+ ($v'=11, J'=53$) состояния. По этому контуру определено значение $g_J \tau$, где τ - время жизни возбужденного состояния, которое использовалось для дальнейшей обработки контуров 2, 3, 4 и др. Появление положительной степени поляризации в этих контурах есть результат эффекта Ханле основного состояния. Время жизни τ нами оценено около 1 мкс. Для получения значения фактора Ланде g_J в основном состоянии была использована формула из работы /10/ $g_J = -4(B/\lambda)$, где B - вращательная константа, λ - константа тонкого расщепления /4/. Обработка кон-

туров, полученных при мощном лазерном возбуждении и различных концентрациях N_{Te_2} , дает зависимость $J_a^* = J_a^*(N_{Te_2})$ и позволяет оценить суммарное эффективное сечение столкновительной релаксации $\sigma_{Te_2+Te_2} = (3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-14}$ см². Указанная ошибка характеризует лишь статистический разброс результатов измерений. Работа продолжается в направлении уточнения значений факторов Ланде и времени жизни в возбужденном состоянии, а также увеличения точности измерений $P=P(H)$.

Л и т е р а т у р а

1. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. - В кн.: Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1979, с. 53.
2. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamanis M.Ya. - Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 61, p. 441.
3. Ducloy M. - J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1976, vol. 9, p. 357.
4. Stone T.J., Barrow R.F. - Can. J. Phys., 1975, vol. 53, p. 1976.
5. Verges J., d'Incan J., Effantin C. etc. - J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1979, vol. 12, p. 1301.
6. Effantin C., d'Incan J., Verges J. etc. - Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 70, p. 560.
7. Wellegehausen B., Friede D., Steger G. - Opt. Commun., 1978, vol. 26, p. 391.
8. Корнеева И.В., Пашенкина А.С., Новоселова А.В. - МХ, 1958, т. 2, с. 1755.
9. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., АН СССР, 1961, 392 с.
10. Lehman J.C., Couedard G. - J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1976, vol. 9, p. 2113.

Я.Э. Рупкус
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ЗАСЕЛЕНИЕ И КИНЕТИКА ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
СОСТОЯНИЙ РЬ ${}^3P_{I,2}$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ
МОЛЕКУЛ РЬBr₂

Заселение атомарных состояний РЬ ${}^3P_{I,2}$ в результате импульсного фотолиза паров бромида свинца обнаружено нами ранее /1,2/. В работе /2/ были выявлены основные процессы дезактивации состояний РЬ ${}^3P_{I,2}$ в смеси паров бромида свинца и инертного газа: дезактивация метастабильных состояний происходит в столкновениях атомов РЬ ${}^3P_{I,2}$ с атомами инертных газов, с молекулами РЬBr₂ и со стенками кюветы фотолиза. Все перечисленные процессы учитывались при составлении уравнения баланса для атомов РЬ ${}^3P_{0,I,2}$. Сопоставление данных, полученных при решении уравнения, с результатами эксперимента позволило найти формулы, по которым вычислялись константы скорости процессов дезактивации и коэффициенты диффузии атомов. Вычисленный по такой формуле коэффициент диффузии метастабильного (возбужденного) атома РЬ 3P_I в криптоне (T=740 K) оказался примерно в два раза больше, чем для атома основного состояния РЬ 3P_0 . Но как показывает проведенный Н.П. Пенкиным и Т.П. Редько анализ экспериментальных данных /3/, при диффузии в инертном газе коэффициент диффузии возбужденного атома несколько меньше коэффициента диффузии невозбужденного атома. Из этого следует, что в смеси паров бромида свинца и инертного газа имеется дополнительный механизм, ведущий к гибели состояний РЬ ${}^3P_{I,2}$, который не учитывался нами в работе /2/.

Масс-спектрометрические исследования показывают, что в

Парах двухвалентных галогенидов элементов подгруппы углерода PbF_2 /4/, $GeCl_2$, $GeBr_2$ /5/ происходит реакция диспропорционирования типа $2MX_2 \longrightarrow MX_4 + M$, (I) где M - атом Pb или Ge, X - атом галогена.

В реакции (I) появляется свободный элемент подгруппы углерода и тетрагалогенид данного элемента. Подтверждением протекания реакции (I) в парах бромистого свинца служит отмеченный в работе /2/ факт накопления свободного свинца в кювете фотолиза в течение эксперимента. Следовательно, и вопрос о неучтенном в работе /2/ процессе дезактивации становится ясным: это дезактивация состояний $Pb^{3P}_{I,2}$ молекулами $PbBr_4$.

Однако количественное исследование процесса дезактивации $Pb^{3P}_{I,2}$ оказалось невозможным без дальнейших экспериментов, потому что в литературе нет конкретных данных о значениях констант скорости реакции (I). Кроме того, авторами работы /4/ замечено, что диспропорционирование молекул PbF_2 на атомы Pb и молекулы PbF_4 усилилось после 8-часового прогрева пара фтористого свинца. Этот факт свидетельствует о том, что реакция диспропорционирования (I) невозбужденных молекул дигалогенида свинца протекает медленно.

В условиях импульсного фотолиза молекулы $PbBr_2$ возбуждаются, и участие возбужденных молекул $PbBr_2$ в процессе диспропорционирования заметно ускоряет реакцию (I).

В задачу настоящей работы входило, во-первых, определить, как протекает процесс диспропорционирования молекул $PbBr_2$ в парах бромида свинца (образование молекул $PbBr_4$ и появление свободного свинца на стенках кюветы фотолиза) в течение длительного эксперимента, и, во-вторых, определить константы скорости процессов дезактивации состояний $Pb^{3P}_{I,2}$ в смеси паров бромида свинца и инертных газов, учитывая диспропорционирование молекул $PbBr_2$. В работе использовалась ранее описанная экспериментальная установка и применялось методика импульсного фотолиза /2,6/.

Существенно новым результатом нашей работы является обнаружение замедленной флуоресценции атомов свинца и молекул $PbBr_2$ при малых давлениях инертных газов (до 15-20 мм рт.ст.)

Т а б л и ц а I

Длины волн атомарных линий и кантов молекулярных полос замедленной флуоресценции, энергия верхних возбужденных уровней

λ , нм	Атомарный или молекулярный переход	Энергия верхнего возбужденного уровня, эВ
368,3	$6p\ 7s\ 3P_0^0 - 6p^2\ 3P_1$	4,334
405,8	$6p\ 7s\ 3P_0^0 - 6p^2\ 3P_2$	4,375
363,9	$6p\ 7s\ 3P_0^0 - 6p^2\ 3P_1$	
283,3	$6p\ 7s\ 3P_1^0 - 6p^2\ 3P_0$	
287,3	$6p\ 6d\ 3D_2^0 - 6p^2\ 3P_2$	5,663
282,3	$6p\ 6d\ 3F_2^0 - 6p^2\ 3P_2$	5,634
261,4	$6p\ 6d\ 3D_1^0 - 6p^2\ 3P_1$	5,712
280,2	$6p\ 6d\ 3F_3^0 - 6p^2\ 3P_2$	5,745
266,3	$6p\ 7s\ 3P_2^0 - 6p^2\ 3P_2$	5,974
373,9	$6p\ 7s\ 3P_2^0 - 6p^2\ 1D_2$	
357,2	$6p\ 7s\ 1P_1^0 - 6p^2\ 1D_2$	6,129
462,9	$A\ 2\Sigma^+(v'=5) - X\ 2\Pi_{1/2}(v''=0)$	2,691
467,3	$A\ 2\Sigma^+(v'=5) - X\ 2\Pi_{1/2}(v''=1)$	

Замедленная атомарная и молекулярная флуоресценция появляется сразу после оптического возбуждения паров бромид свинца ультрафиолетовым излучением ксеноновой лампы ($\lambda \geq > 170$ нм, длительность импульса около 10 мкс). Длины волн атомарных линий $6pI$ и канты наиболее интенсивных полос молекулярного спектра $RbBr$ замедленной флуоресценции приведены в табл. I.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведены зависимости относительной интенсивности некоторых атомарных линий и молекулярной полосы 467,3 нм от времени. На этом же рисунке приведены зависимости абсолютных концентраций ато-

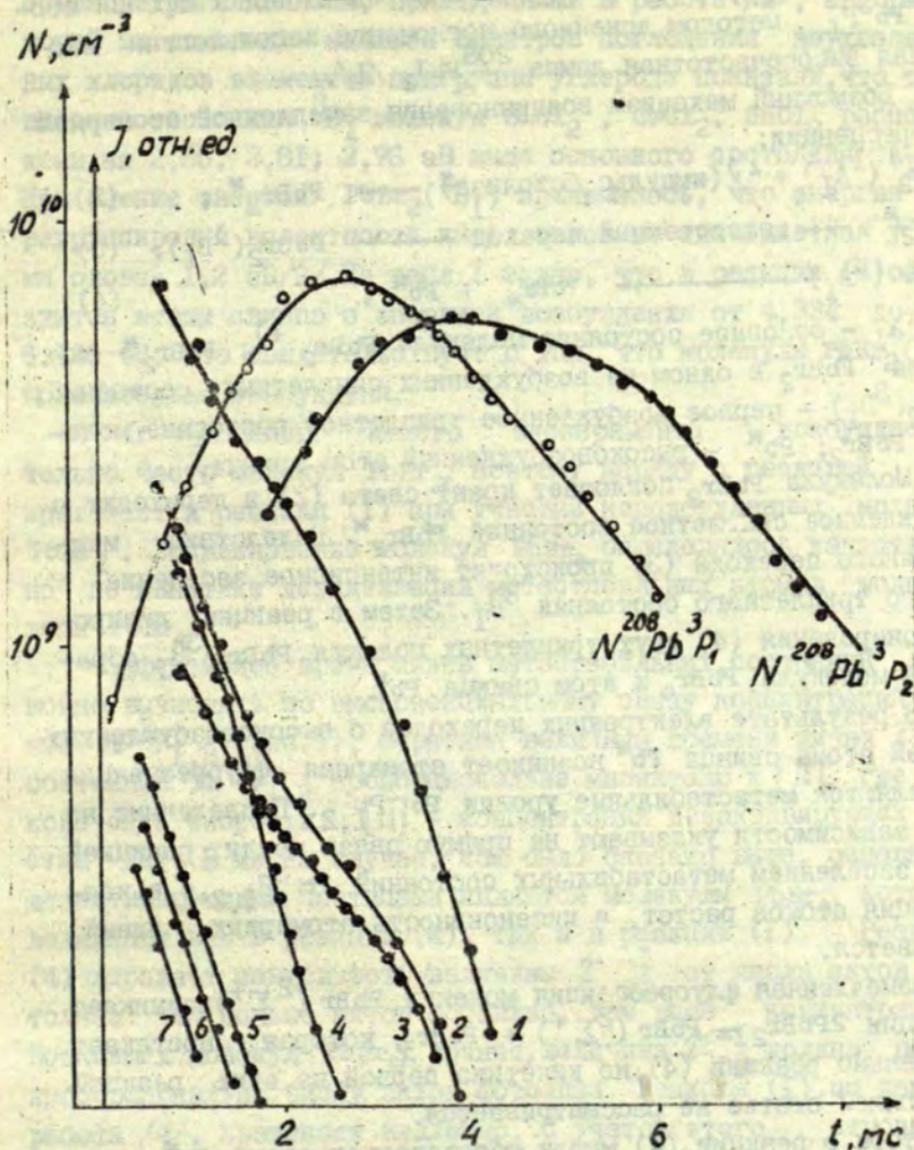
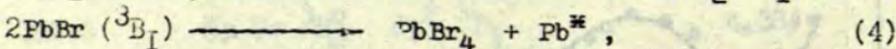
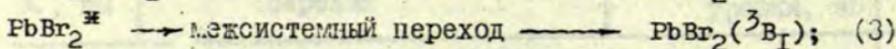
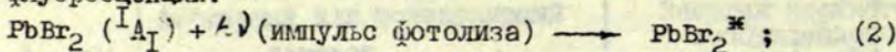


Рис. I. Изменение относительной интенсивности атомарных линий свинца, молекулярной полосы РbFr и абсолютных концентраций атомов $^{208}\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ во времени в зависимости от длины волны: 1 - 405,8 нм, 2 - 363,9 нм, 3 - 368,3 нм, 4 - 467,3 нм, 5 - 287,3 нм, 6 - 367,2 нм, 7 - 261,4 нм. $T_{\text{кюв}} = 740 \text{ K}$; $p_{\text{Xe}} = 1,4 \text{ мм рт.ст.}$; $p_{\text{PbFr}_2} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$; $E_{\text{инд}} = 110 \text{ Дж.}$

монов $^{208}\text{Pb } ^3\text{P}_{I,2}$ от времени. При измерениях концентраций атомов $\text{Pb } ^3\text{P}_{I,2}$ методом линейного поглощения использована изотопная высокочастотная лампа $^{208}\text{PbJ}_2 / \text{I}$.

Возможный механизм возникновения замедленной атомарной флуоресценции:



где $^1\text{A}_1$ - основное состояние молекулы PbBr_2 ; $\text{PbBr}_2^{\#}$ - молекула PbBr_2 в одном из возбужденных синглетных состояний; $\text{PbBr}_2 (^3\text{B}_1)$ - первое возбужденное триплетное состояние молекулы PbBr_2 ; $\text{Pb}^{\#}$ - высоковозбужденный атом свинца.

Молекула PbBr_2 поглощает квант света (2) и переходит в возбужденное синглетное состояние $\text{PbBr}_2^{\#}$. Вследствие межсистемного перехода (3) происходит интенсивное заселение нижнего триплетного состояния $^3\text{B}_1$. Затем в реакции диспропорционирования (4) двух триплетных молекул $\text{PbBr}_2 (^3\text{B}_1)$ образуются молекула PbBr_4 и атом свинца $\text{Pb}^{\#}$.

В результате электронных переходов с высоковозбужденных уровней атома свинца $\text{Pb}^{\#}$ возникает атомарная флуоресценция и заселяются метастабильные уровни $\text{Pb } ^3\text{P}_{I,2}$. Приведенные на рис. I зависимости указывают на прямую связь между реакцией (4) и заселением метастабильных состояний $\text{Pb } ^3\text{P}_{I,2}$, т.е. концентрация атомов растет, а интенсивность атомарных линий уменьшается.

Замедленная флуоресценция молекул $\text{PbBr} (^2\Sigma^+)$ возникает в реакции $2\text{PbBr}_2 \rightarrow \text{PbBr} (^2\Sigma^+) + \text{PbBr}_3$, которая протекает параллельно реакции (4), но кинетика первой из этих реакций в настоящей статье не рассматривается.

Чтобы в реакции (4) могли образоваться атомы $\text{Pb}^{\#}$ с самой низкой энергии возбужден $4,334$ эВ (табл. I), уровень $^3\text{B}_1$, по нашей оценке, должен находиться примерно на $2,7$ эВ выше основного уровня $^1\text{A}_1$ молекулы PbBr_2 . Это значение хорошо

+) Классификация термов нелинейной молекулы типа XV_2 дана в работе /7/.

согласуется с данными, приведенными в работе /8/, авторы которой на основании анализа спектров поглощения двухвалентных хлоридов элементов подгруппы углерода показали, что триплетные состояния 3B_1 молекул $SiCl_2$, $GeCl_2$, $SnCl_2$ расположены на 2,85; 2,81; 2,76 эВ выше основного состояния 1A_1 . При оценке энергии $PbBr_2(^3B_1)$ принималось, что энергия перегруппировки валентности имеет такое же значение, как у атома олова, 1,2 эВ/9/. Из табл. I видно, что в реакции (4) образуются атомы свинца с энергией возбуждения от 4,334 до 6,129 эВ. Это свидетельствует о том, что молекулы $PbBr_2(^3B_1)$ колебательно возбуждены.

В условиях нашего эксперимента возбуждается только часть молекул $PbBr_2$, поэтому наряду с реакцией (4) протекает и реакция (I) при участии невозбужденных молекул $PbBr_2$. Возникновение молекул $PbBr_4$ определялось качественно по кинетике дезактивации метастабильных атомов молекулами $PbBr_4$.

Эффективное время жизни метастабильных состояний $\tau_{эф}^{-I}$ можно вычислить по экспоненциальному спаду концентраций атомов $Pb(^3P_{1,2})$ (рис. I). Обратная величина времени жизни $\tau_{эф}^{-I}$ состояний $Pb(^3P_{1,2})$ пропорциональна множителю к $[M]$, где k - константа скорости, $[M]$ - концентрация дезактивирующих частиц /2/. В нашем случае, как было сказано выше, основными дезактивирующими частицами являются молекулы $PbBr_4$, которые возникают как в реакции (4), так и в реакции (I). Реакция (4) выражает зависимость величины $\tau_{эф}^{-I}$ от числа актов фотоллиза: чем больше актов фотоллиза, тем выше концентрация возникших молекул $PbBr_4$, точнее, величина $\tau_{эф}^{-I}$ должна расти пропорционально числу актов фотоллиза. Реакция (I), по данным работы /4/, протекает медленно. С учетом этого, строилась зависимость скорости распада состояний $Pb(^3P_{1,2})$ от времени нагрева кюветы при фиксированных температуре отрезка с бромидом свинца и давлении ксенона (рис. 2). Значение $\tau_{эф}^{-I}$ определяли через каждые 5 мин. Для других инертных газов были получены подобные зависимости.

Начало кривых, приведенных на рис. 2, соответствует моменту появления заселенностей состояний $Pb(^3P_{1,2})$, а каждая

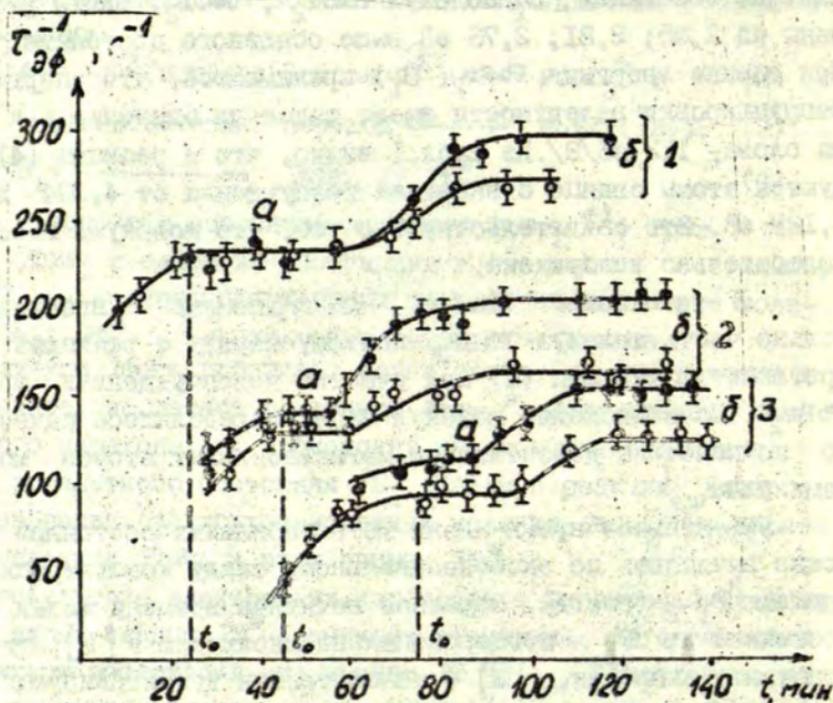


Рис.2. Зависимость $\tau_{эф}^{-1}$ состояний $Pb^{3}P_{1,2}$ от времени нагревания кюветы со смесью паров бромида свинца и ксенона:

1 - $P_{Xe} = 3,1$ мм рт.ст., $P_{PbBr_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.;
 2 - $P_{Xe} = 8,2$ мм рт.ст., $P_{PbBr_2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.;
 3 - $P_{Xe} = 15,5$ мм рт.ст., $P_{PbBr_2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Плато a - молекулы $PbBr_2$ не диспропорционированы, плато δ - молекулы $PbBr_2$ диспропорционированы, t_0 - время установления давления паров бромида свинца по заданной температуре отстойка.

$T_{кюв} = 740$ К; $E_{имп} = 110$ Дж; \bigcirc - $Pb^{3}P_1$, \bullet - $Pb^{3}P_2$.

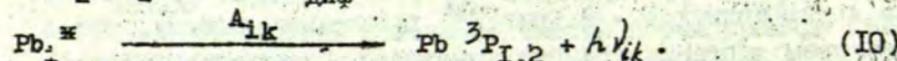
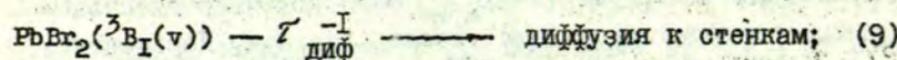
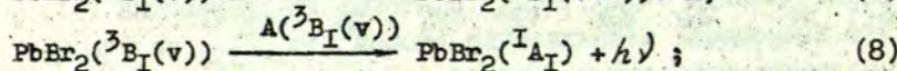
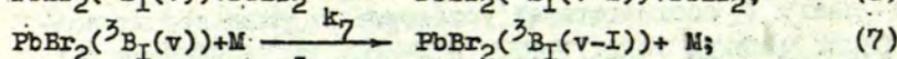
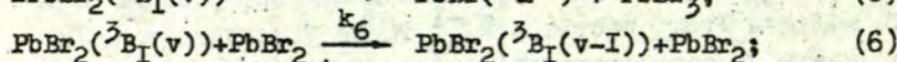
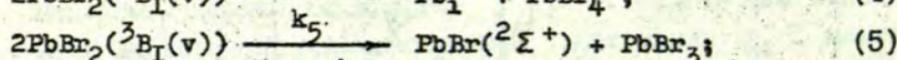
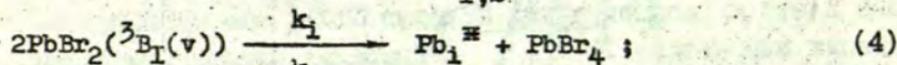
экспериментальная точка соответствует одному акту фотоллиза. Несмотря на равномерное распределение актов фотоллиза в течение эксперимента, скорость распада состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ изменяется довольно сложным образом: нет линейной зависимости, которая ожидалась. По истечении t_0 обратная величина времени жизни состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ приобретает постоянное значение (плато a). Отдельно проведенный эксперимент показал, что от 20 до 30 актов фотоллиза в районе плато a не изменяют скорость экспоненциального распада состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$. Это значит, что образовавшиеся в реакции (4) молекулы PbBr_4 уничтожаются до того, как начинается экспоненциальный спад концентраций атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$, по которому вычисляется значение $\tau_{\text{эф}}^{-1}$. Причиной уничтожения молекул PbBr_4 являются обратные процессы фотоллиза, и поэтому кривые на рис. 2 отображают дезактивацию атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ в столкновениях с молекулами PbBr_4 , образовавшимися в реакции (1). В районе плато a концентрация молекул PbBr_4 еще мала, и дезактивация ими атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ в пределах ошибок измерений величины $\tau_{\text{эф}}^{-1}$ незаметна. При дальнейшем прогревании пара число молекул PbBr_4 растет, и $\tau_{\text{эф}}^{-1}$ также увеличивается. Начало плато b соответствует установлению равновесных концентраций молекул PbBr_2 , PbBr_4 и атомов Pb в реакции (1). То, что в процессе дезактивации атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ не участвуют полимерные молекулы $(\text{PbBr}_2)_n$, было доказано специальными масс-спектрометрическими исследованиями. Перемещение плато a на кривых 1 - 3 (рис. 2) происходит потому, что с увеличением давления ксенона уменьшается скорость диффузии молекул PbBr_2 в квету. С увеличением давления ксенона наблюдается также разделение кривых в районе плато a (рис. 2, кривые 2, 3). Это связано с тем, что состояние Pb^3P_2 атомами ксенона тушится более эффективно, чем состояние Pb^3P_1 . Разделение кривых (рис. 2) в районе плато b указывает на то, что и молекулами PbBr_4 атомы Pb^3P_2 дезактивируются активнее, чем атомы Pb^3P_1 .

Таким образом, экспериментальные кривые на рис. 2 показали, что в реакции (1) происходит накопление молекул PbBr_4 . Кроме того, в реакции (1) образуются свободные атомы Pb , которые оседают на кварцевых стенках кветы. Свобод-

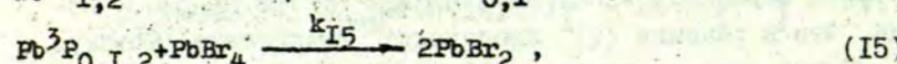
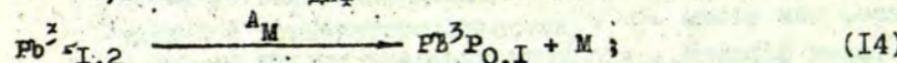
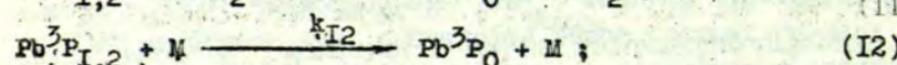
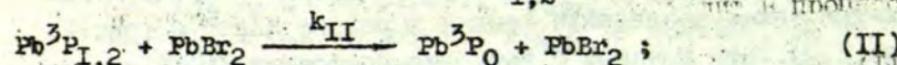
ные атомы свинца образуются в длительных экспериментах и при многократном повторении их. Если свободные атомы свинца не образуются, то кривые, подобные приведенным на рис. 1 и 2, получить невозможно. Часть атомов свинца диффундирует в кварце, и только импульс света выбрасывает их обратно в кювету, о чем свидетельствует появление атомов Pb^{3P_0} в кювете при давлении 10^{-6} мм рт. ст., сразу после прохождения импульса света. Эти выброшенные из кварца атомы свинца создают перевес числа атомов Pb над молекулами PbBr_4 и участвуют в обратных процессах ($\text{Pb}^{3\text{P}_{0,1,2}} + \text{PbBr}_4 \rightarrow 2\text{PbBr}_2$), о которых упоминалось при анализе кривых рис. 2.

Общая схема процессов, происходящих в смеси паров брома свинца и инертного газа сразу после воздействия импульсом света, следующая.

Заселение состояний $\text{Pb}^{3\text{P}_{1,2}}$ происходит в процессах:



Деактивация состояний $\text{Pb}^{3\text{P}_{1,2}}$ происходит в процессах:



где $\text{PbBr}_2(^3\text{B}_1(v))$ - колебательно возбужденная молекула;

M - атом инертного газа; $k_1, k_5, k_6, k_7, k_{I1}, k_{I2}, k_{I5}$ - константы скоростей столкновительных процессов дезактивации молекул $PbBr_2(^3B_1(v))$ и атомов $Pb^3P_{I,2}$; $A(^3B_1)$ -вер- ность радиа- ционного распада молекулы $PbBr_2(^3B_1(v))$; A_{1k} -вероятность электрического дипольного перехода в атоме свинца; A_m -веро- ятность магнитно-дипольного перехода в атоме свинца; $\tau_{диф}^{-I}$ - постоянные времени основных диффузионных мод молекул $PbBr_2(^3B_1(v))$ и атомов $Pb^3P_{I,2}$. В данно- м схеме мы пренебрегаем тушением состояний $Pb^3P_{I,2}$ атомами Pb^3P_0 , а также процес- сами, обратными реакции (5).

Уравнение баланса для метастабильной молекулы $PbBr_2(^3B_1(v))$ выражается следующим образом:

$$\frac{d[PbBr_2(^3B_1(v))]}{dt} = -(k_1 + k_5) [PbBr_2(^3B_1(v))]^2 - k_6 [PbBr_2(^3B_1(v))] [PbBr_2] - k_7 [PbBr_2(^3B_1(v))] [M] - A(^3B_1(v)) [PbBr_2(^3B_1(v))] - \tau_{диф}^{-I} [PbBr_2(^3B_1(v))], \quad (16)$$

где символы, заключенные в квадратные скобки, означают концентрацию соответствующих частиц.

При условии, что к началу момента измерения, который мы будем считать за $t=0$, концентрация молекул $PbBr_2(^3B_1(v))$ бу- дет равна N_0 , решая уравнение (16), получаем:

$$[PbBr_2(^3B_1(v))] = \frac{N_0 \exp(-a_1 t)}{1 + (b/a_1) N_0 - (b/a_1) N_0 \exp(-a_1 t)}, \quad (17)$$

где $a_1 = k_6 [PbBr_2] + k_7 [M] + \tau_{диф}^{-I} + A(^3B_1(v))$; $b = k_1 + k_5$.

Из уравнения баланса для возбужденных атомов Pb_1^{**}

$$d[Pb_1^{**}]/dt = k_1 [PbBr_2(^3B_1(v))]^2 - \sum_{k=1}^k A_{1k} [Pb_1^{**}] \quad (18)$$

и, применяя условие квазистационарности $d[Pb_1^{**}]/dt=0$, полу- чаем следующее выражение:

$$[Pb_1^{**}] = (k_1 / \sum_{k=1}^k A_{1k}) [PbBr_2(^3B_1(v))]^2 \quad (19)$$

На основе формулы (19), допуская, что $\sum_{k=1}^k A_{1k} = \tau_{рад}^{-I}$, легко определить изменение интенсивностей атомарных линий свинца

при замедленной флуоресценции:

$$I_{ik} = [Pb_i^{*}] A_{ik} h\nu_{ik} = \frac{A_{ik} h\nu_{ik} \tau_{i,раг} k_1 N_0^2 [\exp(-a_1 t)]^2}{[I+(b/a_1)N_0-(b/a_1)N_0 \exp(-a_1 t)]^2}, \quad (20)$$

где τ_i^{-1} рад - радиационное время жизни состояния Pb_i^{*} ; I_{ik} - интенсивность атомарной линии.

При математическом рассмотрении кинетики дезактивации учесть все процессы (II) - (I5) трудно, поэтому для упрощения примем, что I) пар бромида свинца состоит только из молекул $PbBr_2$ (плато α на рис.2) и 2) молекулы $PbBr_4$, образовавшиеся в результате реакции (4), уничтожаются только при столкновениях с атомами Pb^3P_0 . Тогда уравнение баланса, описывающее заселение и дезактивацию метастабильного состояния $Pb^3P_{I,2}$, имеет вид:

$$\frac{d[Pb^3P_{I,2}]}{dt} = \sum_{i=1}^{\ell} \frac{A_{ik} \tau_{i,раг} k_1 N_0^2 (\exp(-a_1 t))^2}{(I+(b/a_1)N_0-(b/a_1)N_0 \exp(-a_1 t))^2} - k_{II}[Pb^3P_{I,2}][PbBr_2] - k_{I2}[Pb^3P_{I,2}][M] - \tau_{диф}^{-1}[Pb^3P_{I,2}] - A_M[Pb^3P_{I,2}], \quad (21)$$

где ℓ - число переходов с верхних возбужденных уровней, которые заканчиваются на данном метастабильном уровне.

Решая уравнение (21), получаем формулу (22), которая описывает изменение концентрации метастабильных атомов $Pb^3P_{I,2}$ во времени:

$$[Pb^3P_{I,2}] = e^{-ct} \int_0^{ct} e^{ct'} \left(\sum \frac{A_{ik} \tau_{i,раг} k_1 N_0^2 (\exp(-a_1 t'))^2}{(I+(b/a_1)N_0-(b/a_1)N_0 \exp(-a_1 t'))^2} \right) dt', \quad (22)$$

где $c = k_{II}[PbBr_2] + k_{I2}[M] + \tau_{диф}^{-1} + A_M$.

Формула (22) справедлива при больших значениях t , когда параметр c приобретает постоянное значение, но тогда

вместо сложной формулы (22) для расчета констант скоростей процессов дезактивации можно использовать выражение

$$[Pb^3P_{I,2}] = const e^{-ct} = const e^{-(t/\tau_{эф})}, \quad (23)$$

что подтверждает экспериментальные зависимости заселенностей состояний $Pb^3P_{I,2}$, приведенные на рис.1.

По формуле (23) вычисляя $\tau_{эф}^{-1}$, можно определить константы скорости k_{II} и k_{I2} и коэффициенты диффузии метастабильных атомов $Pb^3P_{I,2}$. Константа скорости k_{II} определялась при варьировании давления пара бромида свинца и при постоянном давлении ксенона 3,1 мм рт.ст., при $T_{кув} = 740^\circ K$ и энергии импульса 110 Дж. Были получены следующие значения констант дезактивации состояний Pb^3P_I и Pb^3P_2 молекулами $PbBr_2 - (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Зная константу скорости k_{II} , строили зависимость

$$\tau_{эф}^{-1} = c - k_{II} [PbBr_2] = k_{I2} [M] + (2,405/1)^2 + (T/1)^2 (P_0/PD_M) + A_M, \quad (24)$$

где r - радиус кюветы фотолиза; l - длина кюветы; D_M - коэффициент диффузии метастабильного атома $Pb^3P_{I,2}$ в инертном газе; $P_0 = 760$ мм рт.ст.; P - давление инертного газа.

Зависимость (24) для ксенона в виде графика приведена на рис.3. По зависимости (24) методом наименьших квадратов определялись константы скорости k_{I2} , коэффициенты диффузии D_M , значения вероятностей магнитно-дипольных переходов A_M , которые приведены в табл.2.

При снятии кривых зависимости (24) давление Ne, Ar, Kr меняли от 1 до 10 мм рт.ст., что позволило определить только коэффициенты диффузии метастабильных атомов $Pb^3P_{I,2}$ в этих газах (см. табл.2).

Из табл.2 видно, что полученное экспериментально значение вероятности магнитно-дипольного перехода для состояния Pb^3P_I равно $5,2 \text{ с}^{-1}$ и близко к теоретически рассчитанному значению $7,3 \text{ с}^{-1}$. Для состояния Pb^3P_2 такого согласия нет, но в пределах ошибок эксперимента экспериментально полученное и теоретически рассчитанное значение A_M совпадает. Согласие результатов подтверждает правильность предложенной нами схемы процессов (II) - (I5) дезактивации

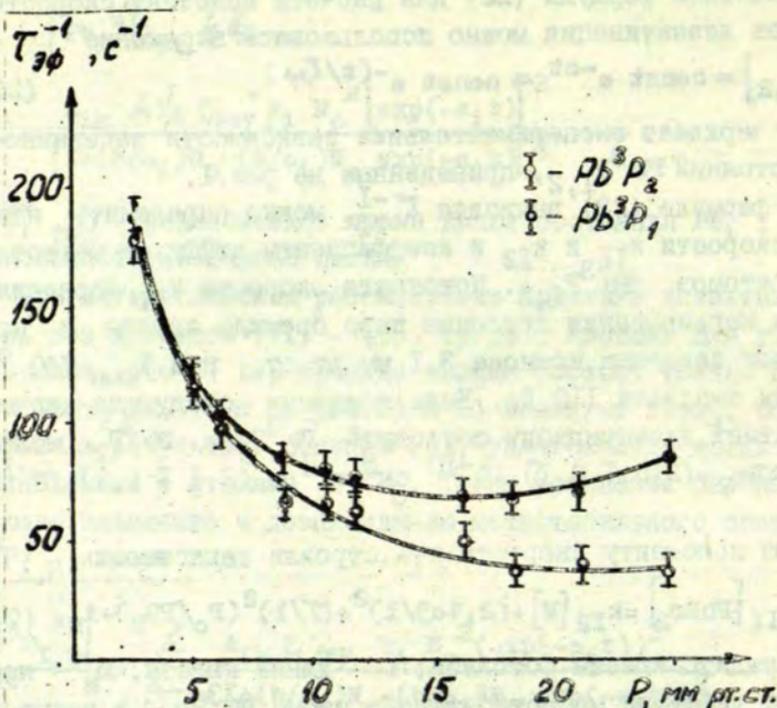


Рис.3. Зависимость $\tau_{\text{эф}}^{-1}$ состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ от давления ксенона. Кружки - экспериментальные точки, линия - теоретическая зависимость.

состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$. Значения коэффициента диффузии D_M метастабильных атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ в инертном газе криптона при температуре 740 К по результатам настоящей работы получаются меньше, чем значение коэффициента диффузии D_0 атома основного состояния Pb^3P_0 , что хорошо согласуется с выводом работы /3/, ⁺⁺⁾

Это еще раз подтверждает правильность результатов настоящей работы. Однако для полного обоснования процессов (4) - (10) заселения метастабильных состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ не-

⁺⁺⁾ Приведенное в работе /2/ значение $(0,23 \pm 0,02)$ коэффициента диффузии атома основного состояния Pb^3P_0 является ошибочным, правильное $D_0 = 0,30 \pm 0,02 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Т а б л и ц а 2 .

Константы скорости k_{T2} тушения состояний $Pb\ 3P_{1,2}$ атомами ксенона, коэффициенты диффузии D_M металлизированных атомов, вероятности магнитно-дипольных переходов A_M при температуре 740 °К.

Инерт- ный газ	$Pb\ 3P_1$		
	$k_{T2},\text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_M, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$A_M, \text{ с}^{-1}$
Ne		0,84±0,02	
Ar		0,40±0,01	
Kr		0,24±0,01	
Xe	$(4,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-17}$	$0,161 \pm 0,003$	$5,2 \begin{smallmatrix} +6,0 \\ -5,2 \end{smallmatrix}$ (наст. раб.) $7,3$ (теор. расчет)

Инерт- ный газ	$Pb\ 3P_2$		
	$k_{T2}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_M, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$A_M, \text{ с}^{-1}$
Ne		0,83±0,02	
Ar		0,35±0,01	
Kr		0,23±0,01	
Xe	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$	$0,160 \pm 0,002$	$2,2 \begin{smallmatrix} +4,8 \\ -2,2 \end{smallmatrix}$ (наст. раб.) $0,39$ (теор. расчет)

необходимы дальнейшие эксперименты.

Масс-спектрометрические исследования состава пара бромистого свинца были проведены М. Гаварсом на масс-спектрометре АЭИМ5-50 в Институте органического синтеза АН Латв. ССР.

Л и т е р а т у р а

Г. Убелис А. П., Рупкус Я. Э., Силиньш Ю. А. - В кн.: Прикладная спектроскопия. М., АН СССР, 1977, с. 103.

2. Рупкус Я.Э., Убалис А.П. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1979, с.98.
3. Пенкин Н.П., Редько Т.П. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., ЛГУ, 1976, с.73.
4. Manuel O., Muenow D.W., Margrave J.L. - Trans. Far. Soc., 1969, vol.65, p.1269.
5. Zimov K., Hastie J.W., Margrave J.L. - Trans. Far. Soc., 1968, vol.64, p.861.
6. Убалис А.П., Силиньш Ю.А. - ЖПС, 1979, т.31, с.755.
7. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969, с.354.
8. Hastie J.W., Hauge R.M., Margrave J.L. - J. Mol. Spectr., 1969, vol.42, p.152.
9. Теренин А.Н. Избранные труды. Л., Наука, 1972, т.1, с. 265.
10. Garstang R.H. - J.Res.Nat.Bur.Stand. A, 1964, vol.68, p. 61.

Н. Г. Преображенский
ИГиМ СО АН СССР
(Новосибирск)

ПРОБЛЕМА ПЛЕНЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

I. Введение

Подавляющее большинство задач, связанных с учетом пленения излучения, рассматривается в очень упрощенных, идеализированных постановках, когда среда (обычно газовая), в которой осуществляется перенос фотонов, предполагается в целом неподвижной, безградиентной, заключенной в объеме, как правило, моделируемом одномерным плоскопараллельным слоем, бесконечным цилиндром либо сферой и т. п. Атомы или молекулы среды также обычно рассматриваются как весьма идеализированные микросистемы.

Однако в последнее время во многих физических задачах такой подход все чаще оказывается недостаточным. Здесь можно было бы указать на большое число актуальных проблем, успешное решение которых требует тех или иных обобщений существующей теории пленения. Фактически речь должна идти о построении достаточно развитой кинетической теории радиационных процессов, результатами которой можно было бы пользоваться при анализе разнообразных ситуаций, возникающих на практике. Однако этот раздел физической кинетики разработан пока относительно слабо; во всяком случае, многочисленные конкретные результаты, разбросанные в море литературы, еще ждут своего обобщения и, в частности, не получили должного отражения в недавно изданном завершающем томе курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица /1/.

Одной из важных, быстро развивающихся областей совре-

менной газодинамики и физики плазмы, дальнейший прогресс которой во многом зависит от корректного рассмотрения и описания процессов радиационного переноса, является область исследования резко нестационарных течений, тесно связанных с образованием ударных волн (УВ), имплозией, абляцией и другими процессами взрывного характера. В более широком смысле можно говорить об интенсивном развитии исследований быстропротекающих процессов /2/ и о совершенствовании бесконтактных безынерционных и чувствительных методов скоростной (10^{-4} - 10^{-6} с) и сверхскоростной (10^{-7} - 10^{-10} с) их регистрации. Отметим, что есть все основания считать вклад советских физиков в теорию УВ с излучением определяющим; упомянем хотя бы широко известные монографии /3,4/, обзор /5/, серию статей Пикельнера /6/, Бибермана и Векленко /7/, Лагарькова и Якубова /8/ и другие работы, содержащие новизну постановки задач и принципиально важные результаты их решения. Следует упомянуть также монографию Станюковича /9/, в которой задолго до современных работ по лазерному термоядерному синтезу была детально рассмотрена важнейшая задача о сжатии плоским поршнем полупространства и сформулирован закон изменения давления, позволяющий сжимать вещество без образования в среде УВ.

В лаборатории радиационной кинетики и спектроскопии ИТТМ СО АН СССР в последние годы также проведен ряд новых работ, относящихся к диагностике резко нестационарных течений газа и плазмы и к интерпретации некоторых явлений, сопровождающих ударно-волновой процесс. Стержнем, объединяющим эти исследования, является, именно теория пленения излучения. Цель данной работы - суммировать и несколько развить упомянутые результаты, сделав упор на новинки в теории радиационного переноса, а также на нетривиальные приемы вычислений.

В разработке соответствующих вопросов активное участие принимали А.Е.Суворов, А.Е.Булышев, В.А.Денисов.

2. Электронно-пучковая диагностика области фронта УВ

Одним из основных достоинств электронно-пучкового возбуждения, все чаще применяемого при исследовании течений

разреженного газа, считается его высокая локальность. Обычно полагают, что спектральный прибор забирает излучение из достаточно малого объема газа (примерно из сферы, радиус которой не превышает диаметра пучка электронов), и, таким образом, обычной для эмиссионной спектроскопии операции, связанной с абелевой инверсией, производить не требуется. Однако это утверждение верно лишь постольку, поскольку можно пренебречь:

- а) механизмом возбуждения атомов вторичными электронами низких энергий;
- б) вкладом в регистрируемое излучение резонансной и сенсibilизированной флуоресценции за счет межатомных столкновений;
- в) эффектом пленения излучения.

В работе /10/ было достаточно убедительно показано, что из трех перечисленных факторов, ухудшающих локальность измерений, наиболее существенным является последний. При этом пленение излучения обычно проявляет себя не в результате реабсорбции самой исследуемой линии (такие линии чаще всего лежат в неудобной для исследования коротковолновой области спектра и привлекаются редко), а вследствие того, что верхний терм изучаемого перехода дипольно связан с основным состоянием атома. Выбор для диагностических целей именно таких линий оказывается довольно естественным потому, что они, как правило, наиболее интенсивны, а электронно-пучковому методу вообще присуща сравнительно низкая чувствительность. Типичный пример - многократно использовавшаяся линия гелия $\lambda_1 = 501,6$ нм (переход $2^1S_0 - 3^1P_1$, вероятность перехода $A_{11} = 1,34 \cdot 10^7$ с⁻¹ /11/). В данном случае верхний терм связан с основным состоянием парагелия 1^1S_0 дипольно разрешенным переходом $\lambda_0 = 53,7$ нм; $A_{01} = 5,66 \cdot 10^8$ с⁻¹.

Получим по возможности общие и вместе с тем достаточно простые оценочные соотношения, позволяющие судить о степени локальности предпринимаемых измерений, а также могут быть определенным ориентиром при выборе условий эксперимента.

Пусть электронный пучок, предполагаемый для простоты бесконечно тонким, направлен вдоль оси z , а измерения спектра производятся вдоль лучей зрения, лежащих в плоскости,

нормальной к z . Согласно хорошо известным представлениям стационарной теории переноса линейчатого излучения [12] для плотности возбужденных состояний $n(\vec{r})$, ответственных за испускание как исследуемой (вероятность перехода γ_i), так и резонансной (вероятность перехода γ_0) линий, запишем уравнение

$$(\gamma_0 + \gamma_i) n(\vec{r}) - \gamma_0 \int G_0(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}') d\vec{r}' = A \delta(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Здесь A - мощность линейного источника возбуждения; \vec{r} - двухкомпонентный $|x, y|$; \vec{r}, \vec{r}' - трехкомпонентные $|x, y, z|$ векторы:

$$G_0(\vec{r} - \vec{r}') = (4\pi N |\vec{r} - \vec{r}'|^{-2})^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} k^2(u) \exp[-k(u) |\vec{r} - \vec{r}'|] du, \quad (2.2)$$

$N = \int_{-\infty}^{+\infty} k(u) du$, $k(u)$ - коэффициент поглощения, u - частота, отсчитываемая от его центра.

Поскольку принятые выше условия наблюдения спектра предполагают, что $n(\vec{r}) = n(\vec{\rho})$, целесообразно в (2.1) выполнить интегрирование по z :

$$(\gamma_0 + \gamma_i) n(\vec{\rho}) - \gamma_0 \int G(\vec{\rho} - \vec{\rho}') n(\vec{\rho}') d\vec{\rho}' = A \delta(\vec{\rho}), \quad (2.3)$$

где

$$G(\vec{\rho} - \vec{\rho}') = \int G_0[(|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|^2 + z^2)^{1/2}] dz. \quad (2.4)$$

Воспользуемся далее преобразованием Фурье

$$\tilde{n}(\rho) = A [\gamma_i + \gamma_0 (1 - \tilde{G}(\rho))]^{-1}, \quad (2.5)$$

где значком " \sim " помечены фурье-образы соответствующих функций; при этом

$$\tilde{G}(\rho) = (2\pi N)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} k^2(u) \arctg[\rho k^{-1}(u)] du. \quad (2.6)$$

Совершая обратные преобразования Фурье, находим:

$$n(\rho) = (2\pi)^{-1} A \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \mathcal{J}_0(\rho \rho') [\gamma_i + \gamma_0 (1 - \tilde{G}(\rho))]^{-1} \frac{d\rho'}{\rho'}. \quad (2.7)$$

Здесь \mathcal{J}_0 - функции Бесселя, которая при больших значениях аргумента убывает неэкспоненциально, что неудобно для дальнейших выкладок. Поскольку, однако $\mathcal{J}_0(x) = \operatorname{Re} N_0^I(x)$, где N_0^I - функция Ханкеля, имеет смысл рассмотреть уравнение (2.7) в комплексной плоскости, переходя к интегрированию вдоль мни-

мой оси. Это дает

$$n(\rho) = (2\mathcal{F})^{-1} A \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{1}{H_0^I(i\xi\rho)} \left[\int_1 + \int_0 (1 - \tilde{G}(i\xi)) \right]^{-1} \xi d\xi. \quad (2.8)$$

Теперь воспользуемся тем, что

$$H_0^I(i\xi\rho) = \frac{2}{\mathcal{F}} i K_0(\xi\rho),$$

где K_0 - функция Макдональда, экспоненциально стремящаяся к нулю при больших значениях аргумента. Это позволяет при значениях $\rho \gg k_0^{-1}$ вместо (2.6) использовать простое асимптотическое выражение /13/:

$$\tilde{G}(\rho) = 1 - \frac{\mathcal{F}^{1/2} \rho}{4 k_0} \ln^{-1/2}(k_0/\rho); \quad \rho \ll k_0^{-1}. \quad (2.9)$$

Таким образом, если $\rho \gg k_0^{-1}$, а ξ и ρ^{-1} величины одного порядка, достаточно хорошо выполняется приближение

$\ln(k_0 \xi^{-1}) \approx \ln(k_0 \rho)$, с помощью которого и формулы (2.9) нетрудно получить

$$n(\rho) = \frac{A D^2(\rho)}{\mathcal{F}^2 \rho^2 \int_1} \int_0^{\infty} \frac{\xi^2}{1 + \xi^2} K_0[\xi D(\rho)] d\xi, \quad (2.10)$$

где

$$D(x) = \frac{4 k_0 \int_1 x}{\mathcal{F}^2} \left(\frac{\ln k_0 x}{\mathcal{F}} \right)^{1/2}. \quad (2.11)$$

Переходя к интенсивности линии $I(x)$, измеряемой числом регистрируемых квантов, зависящей от расстояния x между выбранным лучом зрения и осью z и выражаемой интегралом Абе-ля, можем записать:

$$I(x) = 2 \int_1^{\infty} \frac{n(\rho) \rho d\rho}{(\rho^2 - x^2)^{1/2}} = \frac{AD(x)}{\mathcal{F} x} \int_0^{\infty} \frac{\xi}{1 + \xi^2} \exp[-\xi D(x)] d\xi. \quad (2.12)$$

Отметим, что при $x \gg x_0$, где x_0 определяется из условия $D(x_0) = 1$, формула (2.12) упрощается:

$$I(x) \approx \frac{A}{\mathcal{F} x D(x)}. \quad (2.13)$$

Для оценки локальности электронно-пучковых излучений введем характерную величину l , определяющую границы высвечивания основной доли интенсивности линии (например, 80 %).

Поскольку $\int_0^{\infty} I(x) dx = A/2$, получаем $\int_{l/2}^{\infty} I(x) dx = 0,1A$. (2.14)

Ясно, что при $x > \ell/2$ заведомо применима формула (2.13), откуда легко получить

$$\ell = \frac{40 \sqrt{v_0} \varepsilon_0}{\lambda_0^3 n_0 \varepsilon_I} \ln^{-1} \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} \right). \quad (2.15)$$

Здесь использовано явное выражение для коэффициента поглощения в центре резонансной линии λ_0 , уширенной за счет эффекта Доплера: $v_0 = \sqrt{2kT/m}$, T - температура газа. Кроме того, n_0 - плотность атомов в основном состоянии, ε_0 и ε_I - статистические веса уровней для резонансного перехода. В частности, если n_0 измерена в см^{-3} , то для линии гелия

$$\lambda_1 = 501,6 \text{ нм при комнатной температуре} \\ \ell = 1,45 \cdot 10^{15} n_0^{-1}. \quad (2.16)$$

Одним из важных объектов исследования с применением электронно-пучкового метода является область фронта ударной волны в разреженном газе, когда привычные представления об УВ как о бесконечно тонком разрыве теряют силу. Очевидно, в этом случае в качестве условия локальности измерений разумно выбрать соотношение

$$\eta = \ell / L \ll 1, \quad (2.17)$$

где L имеет смысл прандтлевской толщины фронта УВ /14/. Важно подчеркнуть, что находимая с учётом неравенства (2.17) структура УВ может дать информацию о восстановлении межатомных и межмолекулярных потенциалов, проверки методов решения уравнения Больцмана и т.п.

В качестве иллюстрации рассмотрим кратко эксперимент /15/, в котором изучалась структура УВ для смеси Ar-He. В данном случае L можно оценить по формуле

$$L \approx 10 / (n_{\text{Ar}} + n_{\text{He}}) \sigma_a, \quad (2.18)$$

где σ_a - сечение межатомных столкновений ($\sigma_a \approx 10^{-15} \text{ см}^2$), n_{Ar} , n_{He} - парциальные плотности компонентов смеси. Отсюда

$$\eta \approx 0,1 \left(1 + n_{\text{Ar}} / n_{\text{He}} \right). \quad (2.19)$$

Несмотря на приближенность оценки (2.19), из нее отчетливо следует, что измерения в смеси с преобладающим содержанием аргона не могут претендовать на локальность. В работе /15/ концентрации аргона составляли 13, 50 и 94 %; соответственно согласно (2.19) $\eta = 0,15$; $0,20$; $2,5$. В первых двух случаях действительно наблюдалось неплохое согласие экспери-

ментальных данных по структуре УВ с расчетными (ссылки см. в работе /15/) в то время как в последнем случае, когда условие (2.17) было явно нарушено, имело место значительное расхождение между расчетом и экспериментом.

Следует обратить внимание на некоторые переходы в си-г-летной и триплетной части спектра He, для которых эффект пленения излучения не должен играть сколько-нибудь заметной роли, а интенсивность линий может быть приемлемой для измерений:

$2^1P_1 - 3^1D_2$	$\lambda = 667,8 \text{ нм}$	$\gamma = 6,4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$
$2^1P_1 - 4^1D_2$	$\lambda = 492,2 \text{ нм}$	$\gamma = 2,0 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$
$2^3P_0 - 4^3S_0$	$\lambda = 471,3 \text{ нм}$	$\gamma = 1,1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$
$2^3P_{1,2} - 3^3D_{1,2,3}$	$\lambda = 587,6 \text{ нм}$	$\gamma = 7,0 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$

Эти линии лежат в удобной для регистрации области спектра, причем для некоторых из них имеются данные по функциям возбуждения /10/.

Результаты, приводимые в данном разделе, в сокращенном виде опубликованы в работе /16/.

3. Спектральная диагностика плотной нестационарной плазмы

Продуктом безударного адиабатического сжатия, а в других случаях - сильной УВ, возникающей при импульсном воздействии нескольких лазерных или электронных пучков на мишень, является плотная (обычно $10^{18} \text{ см}^{-3} \leq n_e \leq 10^{23} \text{ см}^{-3}$) высокотемпературная плазма, содержащая многозарядные ионы. Задача диагностики такой плазмы оказывается, однако, весьма сложной. Одна из немногих возможностей решения этой задачи состоит в использовании методов рентгеновской спектроскопии, допускающей пространственное разрешение до 10 мкм и временное разрешение до 1 нс /17/. Отметим, что острая потребность в разработке эффективных диагностических методов по спектрам многозарядных ионов ощущается не только при решении фундаментальных задач, непосредственно связанных с созданием рентгеновских лазеров и термоядерным синтезом, но и при исследованиях вакуумной дуги, плазменного фсуса, взрыва про-

воллек и т.п.; традиционными являются также запросы астрофизиков.

В последние годы в ФИАН им. П.Н. Лебедева получили развитие методы диагностики плотной плазмы по относительным интенсивностям спектральных линий многозарядных ионов. В обзоре /17/ суммированы основные результаты работ в этой области и даны ссылки на более ранние публикации. Последовательный учет пленения рентгеновского излучения при этом, как правило, не осуществлялся, и расчеты проводились в приближении оптически прозрачного слоя плазмы. Это приближение можно оправдать (и то лишь после специальной и далеко не тривиальной проверки), если используемые для диагностики ионы относятся к элементу, входящим в состав мишени как малая примесь.

Рассмотрим простейший случай, когда для определения электронной плотности плазмы N_e используется связь последней с отношением интенсивностей компонент тонкой структуры линии L_α водородоподобного иона (в соответствии с /17/ обозначим его β). Напомним прежде всего ситуацию, возникающую в приближении тонкого слоя. Если

$$\beta = I(2^2P_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}) / I(2^2P_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}), \quad (3.1)$$

то в корональном (С) и больцмановском (В) пределах $\beta_C = \beta_B = 0,5$. В общем случае необходимо решать систему балансных уравнений, в которых индексы $j = 1, 2$ и 3 нумеруют уровни $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$:

$$\begin{cases} N_1 [A_1 + N^{(1)}(C_{12} + C_{13})] = q_1 N_2 N^{(1)} C_{21} + N_3 N^{(1)} C_{31}; \\ N_2 [A_2 + N^{(-)}(C_{21} + C_{23})] = q_2 + N_1 N^{(1)} C_{12} + N_3 N^{(1)} C_{32}; \\ N_3 [A_3 + N^{(1)}(C_{31} + C_{32})] = q_3 + N_1 N^{(1)} C_{13} + N_2 N^{(1)} C_{23}. \end{cases} \quad (3.2)$$

Здесь N_j - населенности уровней, A_j - вероятности радиационного распада $j \rightarrow 1s_{1/2}$, $N^{(i)}$ - плотность ионов, C_{jk} - суммарные скоростные коэффициенты, описывающие переходы между подуровнями тонкой структуры за счет ион-ионных и электрон-ионных столкновений, q_j - скорость заселения уровня j электронным ударом из состояния с $n \neq 2$.

Прямой расчет β с помощью (3.2) нетруден, но привел бы к чересчур громоздкому и труднообозримому выражению; возмо-

жен, однако, ряд упрощений, обсуждаемых в работе /17/, после учета которых получаем $\beta = \frac{I}{2} (I + (Q_I/Q_2))$, (3.3)

где

$$\left\{ \begin{aligned} Q_I &= 3(q_I/q)(\alpha - 1/3) (N^{(1)}/N_0); \\ Q_2 &= \frac{2A_1 C_{\min}(q_2 + q_3)}{3 A_2 C_{\max} q} \left[\frac{2}{3} - \frac{q_I}{q} (\alpha - \frac{1}{3}) \right] \frac{N^{(1)}}{N_0} + \left(\frac{N^{(1)}}{N_0} \right)^2; \\ q &= q_I + q_2 + q_3; \quad N_0 = A_2 / C_{\min}; \\ C_{\max} &= C_{I2} + C_{I3}; \quad C_{\min} = C_{I2} - C_{I3} / C_{\max}; \quad \alpha = C_{I2} / C_{\max}. \end{aligned} \right. \quad (3.4)$$

Легко видеть, что при выполнении неравенства

$$N_I \ll N^{(1)} \ll N_2, \quad (3.5)$$

где $N_I = A_1 / C_{\max}$, $N_2 = N_0$, график зависимости β от $N^{(1)}$ вырождается в плато:

$$\beta = \beta_{\max} - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{3(\frac{q_I}{q})(\alpha - \frac{1}{3})}{\frac{2}{3} - \frac{q_I}{q}(\alpha - \frac{1}{3})} \right]. \quad (3.6)$$

Ясно, что ни этот участок, ни асимптоты, соответствующие корональному и бoльцмановскому пределам, неинтересны с точки зрения диагностики плазмы. Для измерения N_e по относительным интенсивностям существенны области $N^{(1)} \approx N_I$ и $N^{(1)} \approx N_2$, в которых β меняется от 0,5 до β_{\max} . Если заряд ядра иона $Z = I_2 - I_6$, то N_I и N_2 составляют соответственно $10^{13} - 10^{15}$ и $10^{19} - 10^{21}$ см⁻³, т.е. первая переходная область представляет интерес для диагностики плазмы токамаков и стеллараторов (а также разреженной плазмы в астрофизических задачах), а вторая - для диагностики плотной плазмы. Заметим еще, что в остывающей плазме на первый план может выйти рекомбинационный механизм заселения уровней, при котором выражения (3.4) и (3.6) уже неверны, причем возможны значения $\beta \approx 2$.

Рассмотрим теперь тот же метод с учетом плена: ия излучения на указанных выше переходах. Простейший способ такого учета состоит в том, чтобы в балансные уравнения (3.2) вошли факторы выхода фотонов из плазмы ($\omega\omega$). Последние, вообще

говоря, следовало бы определять как полные вероятности вылета фотона, испущенного в точке \vec{r} , за пределы объема плазмы V без поглощения при задании форм линий эмиссии $\xi(u)$ и абсорбции $k(u)$, т.е. как

$$Q(\vec{r}) = I - \frac{I}{4\pi} \int \int_U \xi(u) k(u) \exp[-k(u) |\vec{r} - \vec{r}'|] \frac{du dV}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \quad (3.7)$$

Однако, можно показать [18, 19], что для корректировки на пленение значений интегральных интенсивностей или их отношений достаточно использовать более простые формы ФВФ, определяемые через функцию пропускания

$$T(r) = \int \xi(u) \exp[-k(u)r] du \quad (3.8)$$

либо через линейный функционал Остерборка [20, 21/

$$P(\tau) = 2 \int_0^\infty k(u) du, \quad (3.9)$$

где

$$\tau k(u) = k(u=0) = k_0; \quad 2 \int_0^\infty k(u) du = I; \quad (3.10)$$

τ - оптическая толщина слоя.

Необходимо подчеркнуть, что в данном случае существенна априорная по отношению к диагностической схеме информация о форме профиля $k(u)$ или одновременно $k(u)$ и $\xi(u)$, чего не требовалось в случае прозрачного слоя плазмы. Поэтому полезно получить удобное для оценок выражение ФВФ, в котором вид исходных спектральных профилей еще не конкретизирован ^{*)}. Мы рассмотрим н же выражение (3.8) в интересном, с экспериментальной точки зрения, случае $k(0)r \gg I$.

Преобразуем $T(r)$ по Лапласу:

$$\tilde{T}(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda r} T(r) dr = \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{\xi(u)}{k(u)} \left(1 + \frac{\lambda}{k(u)}\right)^{-1} \quad (3.11)$$

и учтем, что в приближении Хаутгаста [22/ подынтегральное выражение в (3.11) должно иметь вид, показанный на рис.1, а. Если определить u^* из условия

$$k(u^*) = \lambda, \quad (3.12)$$

^{*)} Соответствующие выкладки приводятся в тексте кандидатской диссертации А.Е.Суворова (Новосибирск, 1979 г.).

то с приемлемой точностью можно оценить

$$\tilde{T}(\lambda) \approx u^{\#}(k_0/\lambda)/k_0; \quad k(0) = k_0. \quad (3.13)$$

Произведем теперь обратное преобразование Лапласа

$$T(r) = -i \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp(\lambda r) \tilde{T}(\lambda) d\lambda \quad (3.14)$$

и примем во внимание, что, поскольку $k(u)$ имеет бесконечно протяженные крылья, т.е. $u^{\#}(\infty) = \infty$, для $\tilde{T}(\lambda)$ возникает особенность в нуле. Однако, если сместить контур интегрирования (3.14) так, как это показано на рис. 1, б, то с учетом неравенства $k_0 r \gg 1$ получим общую искомую формулу для $T(r)$:

$$T(r) \approx -\text{Im } u^{\#}(-k_0 r) / k_0 r. \quad (3.15)$$

Отметим, что формальным следствием появления особенности $\tilde{T}(\lambda)$ в нуле является медленный спад $T(r)$ при возрастании r ; физическая природа этого эффекта хорошо известна и связана с фактом частотного перераспределения переизлучаемых фотонов, предельным случаем которого и является модель полного перераспределения Хаутгаста.

Переходя к конкретным профилям $k(u)$, на основании (3.15) можно сразу записать асимптотические выражения $T(r)$

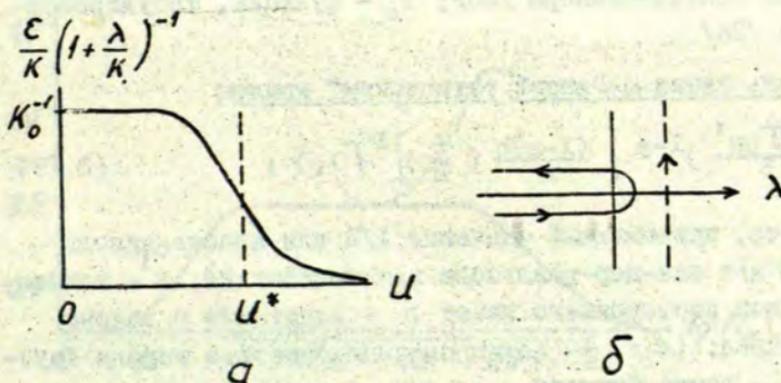


Рис. 1. К выведению формулы (3.15): а - качественный вид подынтегрального выражения (3.11); б - обход особой точки.

как функции $k_0 r$ с точностью до неопределенного постоянного множителя. Ряд оценок возможен также с помощью метода перевала /23/.

Мы без вывода укажем здесь несколько выражений $T(r)$, полученных в результате прямых расчетов; отметим, что ряд соответствующих формул уже приводился в статье /24/.

Доплеровский профиль

$$T(r) = \sum_{m=0}^{\infty} (-k_0 r)^m / (m! \sqrt{m+1}) ; \quad (3.16)$$

$$T(r) = \left[\sqrt{\pi} k_0 r \sqrt{\ln k_0 r + C} \right]^{-1} ; k_0 r \gg 1 ; \quad (3.16a)$$

$C = 0,577$ - константа Эйлера.

Дисперсионный профиль

$$T(r) = \exp(-k_0 r/2) I_0(k_0 r/2) ; \quad (3.17)$$

$$T(r) = (\sqrt{\pi} k_0 r)^{-1/2} ; k_0 r \gg 1 ; \quad (3.17a)$$

I_0 - функция Бесселя.

Профиль Фойгта

$$T(r) = H(z=2I, 2k_0 r, a) / (k_0 r \sqrt{\pi}) \left[1 - 10^{-2} F_0(k_0 r, a) \right] ; \quad (3.18)$$

H - функция Хельда-Пеннера /25/; F_0 - функция, табулированная нами в /26/.

Профиль линии с "квази статическим" крылом

$$T(r) = \left(\frac{4\sqrt{\pi} p N'}{3} \right)^{1-p} \left[\frac{(1-p)b}{r} \left(\frac{\xi}{k} \right) \right]^p \Gamma(p) ; \quad (3.19)$$

p - параметр, принимающий значение $1/2$ для диполь-дипольного и $1/3$ для ван-дер-ваальсова взаимодействия; N' - концентрация атомов постороннего газа; b - константа в законе взаимодействия; (ξ/k) - нормировочный фактор в модели Хаутгаста; Γ - гамма-функция.

ФВФ для тормозного (в приближении Крамерса) и рекомбинационного излучения /27/

$$T(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\exp[-(4S/3)(3k_0 r/S)^{1/4}]}{(3k_0 r S^3)^{1/8} \text{Ei}(S)} ; k_0 r \frac{S}{3} \gg 1 ; \quad (3.20)$$

$s = \chi/T$; χ - энергия ионизации (эВ); $Ei(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$.

Сделаем теперь оленочный расчет для отношения f (3.1) с учетом пленения излучения, считая профиль $k(u)$ гауссовым. Вид системы балансных уравнений (3.2) при этом сохранится, но в A_j войдут поправочные множители $T(\tau_j)$, где $\tau_j = k_{0j}T$, для нахождения которых воспользуемся формулами (3.16) или (3.16a). Пусть $N_0 = ZN^{(1)}$. Повторяя преобразования системы (3.2) по аналогии с /17/, получим

$$\beta = \frac{I}{2} (1 + (Q_1^{\#}/Q_2^{\#})) , \quad (3.21)$$

где

$$\left. \begin{aligned} Q_1^{\#} &= Q_1 + \left(\frac{N^{(1)}}{N_0}\right)^2 \left[\frac{I}{T(\tau_3)} - \frac{I}{T(\tau_2)} \right] \\ Q_2^{\#} &= Q_2 + \left(\frac{N^{(1)}}{N_0}\right)^2 \left[\frac{I}{T(\tau_2)} - I \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

На рис.2 в виде сплошной линии изображены результаты расчета $\beta(N_0)$ по (3.3), а в виде штриховой - по (3.21)*. Предполагалось, что исследуется тонкая структура линии L_{α}

* расчеты на ЭВМ выполнены В.И.Денисовым.

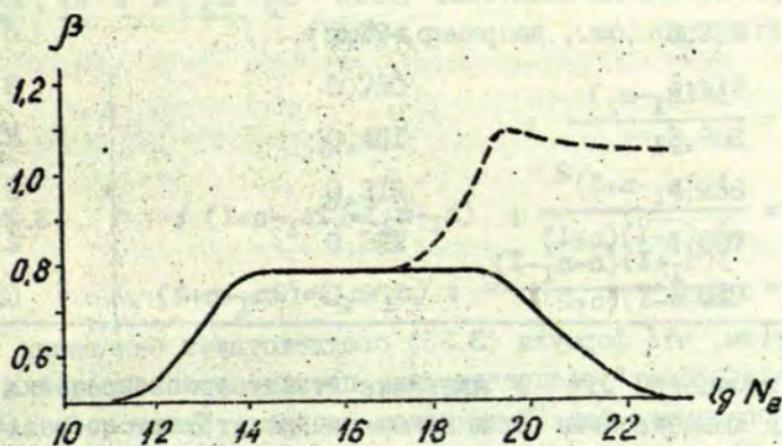


Рис.2. Зависимость $\beta(N_0)$ без учета (сплошная линия) и с учетом (штриховая линия) пленения излучения. Исходный профиль доплеровский. Подробности в те.эте.

Mg XII для случая $T_e = T_i = (I/4) Z^2 \nu y$. Из рисунка видно, что ход зависимости $\beta(N_e)$ при больших плотностях N_e и учете влияния пленения излучения резко отличен от того, который получается в предположении оптически тонкого излучателя. Формально в расчет можно ввести условие ослабления влияния пленения, полагая $N_e = \eta ZN^{(1)}$, где $\eta \geq 1$. Однако даже при $\eta = 10^2$ форма кривой $\beta(N_e)$ в основном повторяет ту, которая соответствует (3.21): имеет место лишь смещение участков возрастания β вдоль оси абсцисс.

В связи со сказанным существенными представляются оценки ФВФ (а с их помощью и величины β) в случае, когда определяющим фактором в формировании профилей компонентов тонкой структуры линии L_α оказывается линейный Штарк-эф-эффект /21/.

В качестве $k(u)$ при этом можно выбрать выражение /28/:

$$k(u) = 1,5 u^{-5/2} \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha, \beta} (\mathcal{E}_0 \beta_{\alpha, \beta})^{3/2}, \quad (3.23)$$
 где $\mathcal{E}_0 = ZeR_0^{-2}$; $R_0 = (3/4 T N_e)^{1/2}$; $\beta_{\alpha, \beta} = (C_2)_{\alpha, \beta} / Ze$;

C_2 - константа линейного Штарк-эффекта; $I_{\alpha, \beta}$ - относительная интенсивность штарковской составляющей; (α, β) - совокупность параболических квантовых чисел n_1, n_2, m и n_1', n_2', m' . Как известно (см., например, /29/),

$$\left. \begin{aligned} \beta_{n_1 n_2 m} &= \frac{3n(n_1 - n_2)}{2Z}; \\ I_{n_1 n_2 0} &= \frac{3(2n_1 - n + 1)^2}{\frac{2n(n-1)(n+1)}{3(n_1+1)(n-n_1-1)}}; \quad (n_1 - n_2) = (2n_1 - n + 1); \\ I_{n_1 n_2 \pm 1} &= \frac{3(2n_1 - n + 1)(n - n_1 - 1)}{2n(n-1)(n+2)}; \quad (n_1 - n_2) = (2n_1 - n + 2). \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

Отметим, что формула (3.23) соответствует бинарному "квазистатическому" распределению, поскольку наиболее сильные поля создаются ближайшим ионом-соседом. Таким образом, расчет $T(\nu)$ должен приводить к формуле (3.19). Запишем еще, следуя Вайсхейту /21/, выражение ФВФ по Остерброку (3.9). Если для штарковски уширенной линии лаймановской серии пр-

$$T = (T_e^2 / 2 \pi c \nu y) N_0^{(1)} L k_0 f_n, \quad (3.25)$$

где $N_0^{(1)}$ - концентрация ионов в основном состоянии, а L - характерный размер сгустка плазмы, то после элементарных выкладок получим

$$P_n(\tau) = 3n \left(\frac{2k_0 \xi_0}{3\tau z} \right)^{3/5} S_n^{2/5}, \quad (3.26)$$

где

$$S_n = \sum_{\nu > \frac{n-1}{2}}^{n-1} \left[\frac{(2n_I + I - n)^{7/2} + 2(n_I + I)(n - I - n_I)(2n_I + 2 - n)^{3/2}}{n^2(n-I)(n+I)} \right]. \quad (3.27)$$

Несколько значений сил осцилляторов f_n для переходов $\xi_a \rightarrow \nu$ и соответствующих значений S_n приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Сила осцилляторов и корректировочные факторы для линий водородоподобных ионов.

n	$f_n \times 10^2$	$S_n \times 10$
2	41,620	0,833
3	7,910	2,127
4	2,899	2,697
5	1,394	3,215
6	0,780	3,519
7	0,481	3,956
8	0,318	4,259
9	0,222	4,557
10	0,161	4,819

Интересно сопоставить значения $P_n(\tau)$, находимые по (3.26), с соответствующими значениями, вычисляемыми для других форм профилей линии. Одна из частных оценок, относящаяся к эксперименту Якоби и др. /30/, приведена в работе /21/. В данном случае при лазерной амплитуде стеклнной сферы, наполненной неоном, когда $N_0 = 7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $N_0^{(1)} = 1,6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $z = 10$, $L = 12 \text{ мкм}$, $T_e = 300 \text{ эВ}$, по формуле

(3.26) получаем $P_2^{\text{Stark}} = 0,077$; для фойгтовского профиля $P_2^{\text{Voigt}} = 2\pi^{-3/4}(a/\tau)^{1/2} = 0,16$ ($a = 2,1$). Физический смысл этого результата очевиден, поскольку формула (3.23) предполагает в силу частотной зависимости $\omega^{-5/2}$ более затрудненный выход фотона из плазмы, нежели в случае профиля с дисперсионным крылом ω^{-2} . Это означает, что элементарный расчет отношения β по (3.21) с использованием асимптотического выражения (3.17а) дает возможность ограничить семейство реально допустимых кривых $\beta(N_0)$ для оптически плотной плазмы, содержащей многозарядные ионы.

4. Расчеты характеристик предвестника сильной УВ

Как известно, излучение, опережающее движение фронта сильной УВ, способно создавать так называемый предвестник, т.е. распространяющуюся впереди фронта зону со значительным содержанием возбужденных атомов и молекул, их ионов и электронов. Задачу экспериментальной диагностики параметров предвестника в сочетании с определением состояния газа перед фронтом УВ следует считать принципиально важной прежде всего потому, что предвестник способен оказывать значительное влияние на характер явлений, протекающих в релаксационной зоне и определяющих, по существу, весь ударно-волновой процесс как таковой.

Теоретическому и экспериментальному исследованию предвестников посвящено много работ. Их анализ показывает, что к числу типичных трудностей, которые до последнего времени не удавалось преодолеть, относятся следующие:

1) отсутствие подходящего алгоритма для расчета высвечивания возбужденных атомов или молекул из объема сложной конфигурации (газодинамика изобилует примерами сложных ударно-волновых образований; кстати сказать, та же трудность присуща и расчетам, относящимся к зоне релаксации);

2) отсутствие обоснованной физической модели, устраняющей различия между рассчитанными и экспериментально измеренными концентрациями электронов и ионов в предвестнике. В одних случаях эти различия не слишком велики (например, для УВ в парах ртути); в других случаях разница в значениях до-

стигает 4 - 5 порядков /31, 32/.

В этом разделе мы кратко обсудим пути преодоления этих трудностей.

I. Рассмотрим вопрос о высвечивании конечного объема газа сложной конфигурации. Будем исходить из уравнения Бибермана-Холстейна /12, 33/

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \int_0^\infty n(\vec{r}, t) - \int_0^\infty \int_V G_0(\vec{r}-\vec{r}') n(\vec{r}') d\vec{r}' = 0 \quad (4.1)$$

с ядром (2.2) (остальные обозначения те же, что и в п.2). Поскольку в условиях заметного пленения фотонов вклад в перенос излучения от "центральных" частот профиля $k(u) |u| < |\tilde{u}|$ незначителен, можно записать

$$\frac{k(u)}{4\pi} \cdot \frac{\exp[-k(u)|\vec{r}-\vec{r}'|]}{|\vec{r}-\vec{r}'|^2} \approx \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (4.2)$$

и преобразовать с учетом (4.2) уравнение (4.1) к виду

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} - \frac{\int n(\vec{r}', t) d\vec{r}'}{2\pi H} \int_V \frac{n(\vec{r}', t) d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^2} \int_{\tilde{u}}^{\infty} k^2(u) \exp[-k(u)|\vec{r}-\vec{r}'|] du + \frac{2\int_{\tilde{u}}^{\infty} k(u) du}{H} = 0, \quad (4.3)$$

где профиль $k(u)$ для простоты принят симметричным.

Граничной частоте \tilde{u} , определяющей область применимости выражения (4.2), приведем в соответствие безразмерный малый параметр задачи

$$\mathcal{L} = [k(\tilde{u})L]^{-1}, \quad (4.4)$$

имеющий смысл обратной оптической толщины на частоте \tilde{u} .

Рассмотрение конкретных форм профиля $k(u)$ позволяет теперь без труда обнаружить важное свойство автомодельности задачи Бибермана-Холстейна. Например, для доплеровского профиля $k(u) = k_0 \exp(-u^2)$ после введения новой разностной частоты $x = u - \tilde{u}$ получаем

$$k(x) \approx (\mathcal{L}L)^{-1} \exp(-2\tilde{u}x). \quad (4.5)$$

Форма уравнения (4.1) при подстановке (4.5) в (4.3) остается инвариантной, если ввести новые "время высвечивания" \tilde{t} и коэффициент поглощения $\tilde{k}(x)$ по формулам

$$\left. \begin{aligned} \tilde{f}_0 &= \int_0^{\infty} (\alpha k_0 L \sqrt{x} \ln \alpha k_0 L)^{-x} dx; \\ \tilde{k}(x) &= (\alpha L)^{-x} \exp(-x); \quad x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

Отметим, что отношение \tilde{f}_0/f_0 с точностью до константы Эйлера под знаком корня - см. (3.16а) - совпадает с вероятностью прохождения фотоном пути αL без единого акта поглощения.

Если профиль $k(u)$ дисперсионный, т.е. $k(u) = k_0(1+u^2)^{-1}$, то удобно перейти к переменной $y = u/\bar{u}$, причем автомодельность задачи вновь имеет место, если положить

$$\left. \begin{aligned} f_0 &= \int_0^{\infty} \left(\frac{\sqrt{y}}{2} \sqrt{\alpha k_0 L} \right)^{-y} dy; \\ \tilde{k}(y) &= (\alpha L)^{-y} y^{-2}; \quad y > 1. \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

Аналогичные выкладки возможны и при рассмотрении других форм профиля линии $k(u)$.

Значение описанного свойства автомодельности задачи Бибермана-Холстейна состоит в том, что теперь при расчете параметра высвечивания конечного объема β оказывается допустимой факторизация (расщепление) последнего. В самом деле, как показано в работах /34,35/, при $t > t_1 > t_0$ полное число $N(t)$ атомов в объеме V , еще не успевших высветиться, уменьшается по экспоненте

$$N(t) \sim \exp(-\beta t), \quad (4.8)$$

причем время t_1 практически нечувствительно к форме распределения $n(\vec{r}, t_0)$, имевшего место в момент прекращения внешнего возбуждения t_0 . Следовательно, "оправдано" представление вида

$$\beta = g(\xi) \int_0^{\infty} F(k_0 L) dk, \quad (4.9)$$

где зависимости от оптической толщины слоя ($k_0 L$) и его геометрических характеристик (ξ) выделены, причем вид функции F для различных спектральных форм задается асимптотами функций пропускания $T(x)$, рассмотренных в п. 3: выражения (3.1.) - (3.20).

Разумеется, "геометрический" параметр в виде аргумента ξ появляется лишь в том случае, когда изучается определенный класс конфигураций: так, при анализе высвечивания из

конечного цилиндра /36/ удобно было обозначить $\xi = R/h$, где R - радиус, h - полувысота цилиндра. Если же конфигурация задана вполне конкретной и неварьируемой, то фактор g в формуле (4.9) есть просто число, подлежащее отдельному расчету. Для такого рода расчетов наиболее естественным является метод Монте-Карло.

Укажем возможную схему статистического моделирования задачи. Исходные фотоны с учетом преимущественного распада возбужденных состояний по фундаментальной моде (4.8) можно "приготавливать" различным образом, например, распределяя их по объему равномерно или задавая некоторую точку вылета и определенный волновой вектор \vec{K}_0 . Фотопоглощение разыгрывается в соответствии с доплеровским распределением $k(u) = k_0 \exp(-u^2)$. Тогда, если u_0 - выбранная частота, то проекция скорости атома-абсорбента на направление исходного волнового вектора $v = u_0 c \gamma^{1/2}$, где $\gamma = 2kT/Mc^2$ - доплеровская ширина. Проекция скорости атома на плоскость, нормальную к \vec{K}_0 , разыгрывается в соответствии с двумерным максвелл-больцмановским распределением по скоростям $W_I(z) = \exp(-z)$, где $(z \gamma)^{1/2} c$ - упомянутая проекция. Ее ориентация по отношению к вектору напряженности электрического поля \vec{E}_0 исходного фотона находится из равномерного $(2\pi)^{-1}$ - распределения $|\vec{E}_0 \perp \vec{K}_0|$.

Далее угол θ между \vec{E}_0 и волновым вектором вновь испущенного фотона \vec{K}_I выбирается с помощью распределения $W_2(\theta) \sim \sin^3 \theta$, а ориентация \vec{K}_I по отношению к плоскости $\vec{E}_0 K_0$ - вновь с помощью равномерного $(2\pi)^{-1}$ распределения. Вектор \vec{E}_I нового фотона при этом уже полностью определен. Проекция скорости поглощающего атома на \vec{K}_I теперь дает частоту u_I нового фотона, а длина пробега λ до нового акта пленения находится по закону Бутера: $W_3 = \exp[-k(u_I)\lambda]$. После каждого акта пленения программой проверяется, где появился новый фотон - внутри или вне рассматриваемого объема. Наконец, с учетом одномодового приближения (4.8) по методу наименьших квадратов находится конфигурационный фактор g в формуле (4.9).

Расчеты показывают, что для обеспечения точности определения g порядка 1% достаточно разыгрывать $5 \cdot 10^3 - 10^4$

фотонов и выорать $\alpha \approx 0,025$.

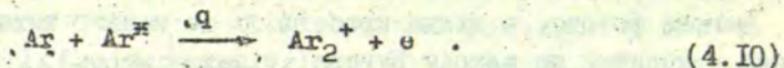
2. Обсудим теперь вопрос о корректной модели, позволяющей устранить явные противоречия между наблюдаемой и рассчитанной концентрациями электронов N_e перед фронтом УВ. Речь идет прежде всего об УВ, распространяющейся в тяжелом инертном газе; далее для определенности будем иметь в виду аргон и цилиндрическую ударную трубу /37/.

Среди возможных механизмов, обуславливающих появление электронов в предвестнике, в ранних работах предпочтение отдавалось:

- а) диффузии из области фронта (причем на расстояниях примерно до 5 см от фронта - амбиполярной) /38,39/;
- б) фотоэффекту на стенках трубы /40/;
- в) фотоионизации с основного /41/ и возбужденных /8/ состояний.

В работах /8,42,43/ было достаточно убедительно показано, что диффузионный механизм не способен обеспечить сколько-нибудь заметной концентрации электронов перед фронтом УВ; фотоэффект на стенках если и играет некоторую роль, то, во всяком случае, далеко не соответствует измеряемым значениям N_e . Наконец, как уже отмечалось выше /31,32/, фотоионизация даже с учетом отраженного излучения от стенок и наличия метастабильных состояний также приводит к значениям N_e в аргоне на несколько порядков ниже наблюдаемых.

В соответствии с /37/ примем во внимание, что низкая температура газа перед фронтом УВ и наличие значительного количества возбужденных состояний благоприятствуют протеканию реакции ассоциативной ионизации (Моднара-Хорнбека) /44/ по схеме



Большие значения коэффициентов скорости q ($q = 10^{10} - 10^{11}$ см³/с) реакции Моднара-Хорнбека объясняются одновременным участием в ней нескольких возбужденных уровней, находящихся в диапазоне энергий между потенциалом ионизации инертного газа и энергией диссоциации молекулярного иона, отсчитанной от границы ионизации. В частности, в работе /45/ одновременными

измерениями спектра поглощения аргона при фотоионизации и ионного тока молекулярных ионов установлено, что в реакции (4.10) участвуют не менее 16-18 уровней аргона.

В работе /8/ концентрацию электронов N_e перед фронтом УВ предлагалось находить из уравнения

$$v(\partial N_e / \partial x) + Q(x) - q_T N_e^2 = 0, \quad (4.11)$$

выражающего баланс между сносом и фотоионизацией нормальных и возбужденных атомов ($Q = Q_1 + Q_2$), с одной стороны, и рекомбинацией, - с другой. При этом Q_1 и Q_2 подсчитывали в определенных приближениях, а q_T бралась из эксперимента.

Вместо этого мы будем исходить из следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} v(\partial N_e / \partial x) + \sum_{i=m_1}^{\infty} q_i n_i n_0 &= 0; \\ v(\partial n_1 / \partial x) + s_1 - q_1 n_1 n_0 - \omega_1 n_1 n_0 - A_1 n_1 - n_1 \sum_{m=m_1}^{\infty} \beta_{im} + \sum_{m=m_1}^{\infty} \beta_{mi} n_m &= 0 \\ s_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} I_1(u) k_1(u) du. \end{aligned} \right\} (4.12)$$

В уравнении (4.12) v - скорость фронта УВ, n_i - плотность возбужденных атомов в состоянии i , q_i - коэффициент скорости реакции (4.10) для уровня i , m_1 - порог реакции, ω_i - константа скорости неупругих столкновений возбужденных атомов с нормальными (n_0), соответствующая переходам на уровни $i < m_1$; A_i - суммарная скорость радиационных переходов на уровни, лежащие ниже m_1 (для резонансных переходов необходим учет пленения); β_{im}, β_{mi} - скорости столкновительных или радиационных переходов между порогом реакции (4.10) и потенциалом ионизации; $k_1(u)$ - коэффициент поглощения, $I_1(u)$ - интенсивность возбуждающего излучения, измеренная количеством квантов. В суммах по m опущены члены с $m=1$.

Поскольку наша задача состоит не в детальном анализе и решении полной системы уравнений (4.12), а в принципиальном оправдании принятой модели, ограничимся чисто оценочными преобразованиями с целью получить явное выражение для $N_e(x)$.

Прежде всего, как и в работе /8/, будем считать фронт УВ равновесным излучателем, что после нескольких выкладок дает возможность записать

$$n_1 = \frac{\mathcal{N}_1 n_0 \exp[E_1/kT]}{4 \sqrt{T} k_0 R} \left(\frac{R}{x} \right)^{5/2}, \quad (4.13)$$

где R - радиус трубы, T - температура за фронтом УВ, \mathcal{N}_i - произведение статистического веса уровня с энергией E_i на вероятность спонтанного перехода в единицу времени.

Далее, во втором уравнении системы (4.12) можно пренебречь малым членом $v(dn_1/dx)$, описывающим газодинамический снос, а также приписать всем уровням, учитываемым в реакции Молнара-Хорнбека, эффективные значения коэффициентов скоростей q , ω и A ; при этом исчезнут два последних слагаемых в уравнении. Принимая во внимание формулу (4.13), находя концентрацию n_1 и подставляя ее значение в первое уравнение системы (4.12), после некоторых преобразований находим

$$N_e(x) = \frac{n_0 R^2}{6 \sqrt{T} k_0 x v} \cdot \frac{\sum_{i=m}^{\infty} \mathcal{N}_i \exp(-E_i/kT)}{1 + (\omega/q) + A/(qn_0)}. \quad (4.14)$$

Наконец, можно ввести еще эффективную энергию уровня \bar{E} , характеризующую реакцию (4.10); для аргона $\bar{E} \approx 15$ эВ. Для оценки коэффициентов, входящих в уравнение (4.14), воспользуемся данными, приводимыми в работах /45, 46/. Тогда

$$\frac{N_e(x)}{p_0 R^2} \approx 10^{16} \cdot \frac{\exp(-E/kT)}{M x^{3/2}} \left[\frac{\text{см}^{-5}}{\text{мм рт.ст.}} \right], \quad (4.15)$$

где p_0 - давление газа перед фронтом УВ, M - число Маха.

На рис. 3, а сплошной линией обозначена рассчитанная по (4.15) зависимость $\lg(N_e/p_0 R^2)$ от числа Маха для значения $x=20$ см; штриховой линией - результат расчета /32/; крестики, кружочки и квадратики - экспериментальные данные, взятые из работ /43, 47, 48/, соответственно. Рис. 3, б демонстрирует зависимость той же величины от $\lg x$. Отметим, что наклон прямых к оси абсцисс согласно (4.15) равен $-1,5$; экспериментальным данным /43, 47, 48/ соответствует наклон в интервале значений $(-1,4 - 1,6)$; наконец, если бы был принят за основу фотоионизационный механизм образования электронов - формула (4.11) -, наклон составлял бы $-3,5$.

Таким образом, даже весьма приближенные оценки N_e с помощью системы (4.12) говорят в пользу ассоциативно-иони-

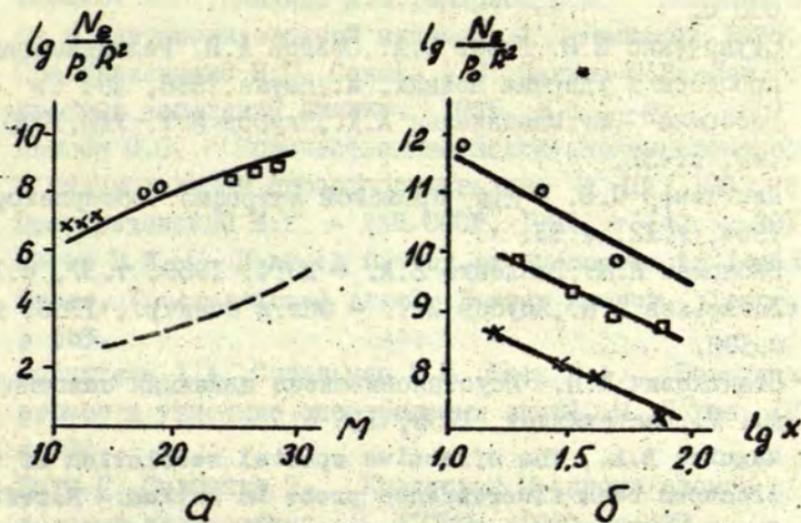


Рис. 3. Зависимость $N_e(x)/p_0 R^2$ от числа Маха для $x=20$ см (а), от расстояния до фронта УВ (б). Экспериментальные данные: +++ /43/; ооо /47/; оооо /48/.

зационной модели предвестника УВ в инертных газах. В настоящее время в связи с проведением ряда новых, более полных и тщательных диагностических исследований состояния газа перед фронтом УВ представляется целесообразным, исходя из синтезированной модели предвестника (фотоионизация с учетом метастабилей и отражения излучения от стенок плюс ассоциативная ионизация), выполнить серию численных расчетов для всей совокупности соответствующих параметров.

Л и т е р а т у р а

1. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика, М., Наука, 1979, 527 с.
2. Клишкин В.Ф., Папырин А.Н., Солоухин Р.И. Оптические методы регистрации быстропротекающих процессов. Новосибирск, Наука, 1980, 206 с.

3. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений, М., Наука, 1966, 680 с.
4. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., Наука, 1966, 484 с.
5. Биберман Л.М., Мнацаканян А.Х., Якубов И.Т. - УФН, 1970, т. 102, с. 431.
6. Пикельнер С.В. - Изв. Крымской астрофиз. обсерватории, 1954, т. 12, с. 93.
7. Биберман Л.М., Векленко Б.А. - ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 164.
8. Лагарьков А.Н., Якубов И.Т. - Опт. и спектр., 1963, т. 14, с. 199.
9. Станюкович К.П. Неустановившиеся движения сплошной среды, М., Гостехиздат, 1955, 115 с.
10. Maguire B.L., The effective spatial resolution of the electron beam fluorescence probe in helium. - Rarefied Gas Dynamics, 5-th Intern. Symp., Plenum Press, 1967, vol. 2, p. 1497.
11. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., Наука, 1977, 319 с.
12. Биберман Л.М. - ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 416.
13. Векленко Б.А. - ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 204.
14. Schaaf, S.A. - Mechanics of rarefied gases. Handbuch der Physik, 1963, vol. 8, p. 591.
15. Бочкарев А.А., Ребров А.К., Тимошенко Н.И. - Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1976, № 3, с. 76.
16. Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. - Журнал прикладной механики и технической физики, 1979, № 5, с. 8.
17. Виноградов А.В., Скобелев И.Ю., Юков Е.А. - УФН, 1979, т. 129, с. 177.
18. Преображенский Н.Г. Спектроскопия оптически плотной плазмы. Новолабирск, Наука, 1971, 178 с.
19. Kúszell A., Preobrazhensky N.G., Suckewer S., - Proc. of the 12-th Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, part I, North-Holland Publ. Company, 1975, p. 26.
20. Osterbrock D.E. - Astrophys. J., 1962, vol. 135, p. 195.
21. Weisheit J.C., - J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1979, vol. 22, p. 585.

22. Адзериќо К.С. Лекции по теории переноса лучистой энергии, Минск, ЕГУ, 1975, с.31.
23. Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме, М., Атомиздат, 1975, с.256.
24. Преображенский Н.Г., Сенина А.В., Сенина С.В. - Изв. высших учебных заведений. Физика, 1965, № 6, с.67.
25. Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, М., ИЛ, 1963, с.60.
26. Преображенский Н.Г. - ДАН СССР, 1961, т.140, с.801.
27. Коган В.И., - В кн.: A Survey of Phenomena in Ionized Gases, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968, p.583.
28. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Кюков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий, М., Наука, 1979, с.292.
29. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, М., ГИФМЛ, 1960, с.432.
30. Yaakobi B., Steel, D., Thoros E., etc. - Phys. Rev. Lett., 1977, vol.39, p.1526.
31. Dobbins R.A. - AIAA Journal, 1970, vol.8, p.407.
32. Жихарева Т.В., Васильев М.Г., Морозов Ю.Г. - ЖТФ, 1975, т.45, с.568.
33. Holstein T. - Phys.Rev., 1947, vol.72, p.1212; 1951, vol.83, p.1159.
34. Голубовский Ю.Б., Лягушенко Р.И. - Опт. и спектр., 1975, т.38, с.1086.
35. Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. - ШМТФ, 1977, № 2, с.3.
36. Булышев А.Е., Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. - Опт. и спектр., 1978, т.45, с.951.
37. Булышев А.Е., Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. и др. - ЖТФ, 1977, т.47, с.1991.
38. Weymann H.D. - Phys.Fluids, 1960, vol.3, p.545.
39. Weymann H.D., Troy B. - Bull.Amer.Phys.Soc., 1961, vol.6, p.212.
40. Gloersen P., - Phys.Fluids, 1960, vol.3, p.857.
41. Wetzel L. - Phys.Fluids, 1963, vol.6, p.750.
42. Wetzel L. - Phys.Fluids, 1962, vol.5, p.824.

43. Lederman S., Wilson D.S. - Journal of American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1967, vol.5, p.70.
44. Molnar J.R., Hornbeck J.A. - Phys.Rev., 1951, vol.84, p.621.
45. Huffman R.E., Katayama D.H. - J.Chem.Phys., 1966, vol.45, p.138.
46. Eggarter L. - J.Chem.Phys., 1975, vol.62, p.833.
47. Kaminoto G., Teshima K. - In: Aeronautical Eng. Kyoto Univ. Current Papers, Japan, 1972, p.18.
48. Pinegre M., Valentin D. - Comptes Rend. Acad. sci., 1975, vol. B 280, p.216.

Зайцев Ю.В., Луизова Л.А., Хахаев А.Д.
ШУ им. О.В. Куусинена
(Петрозаводск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО КОНТУРАМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Дифференциальные сечения рассеяния являются весьма полной характеристикой процесса столкновения и требуют для измерения существенно более сложного аппаратного оснащения, чем измерения полных сечений. Как правило, для этой цели используется так называемый метод задержанных совпадений. В настоящей работе предпринята попытка измерения дифференциальных сечений рассеяния оптическим методом. Связь между формой контура линии излучения и дифференциальным сечением рассеяния при взаимодействии пучка частиц с атомами газа мишени, которая определяется уравнением Абеля, проанализирована в работе /1/.

Исследовались процессы возбуждения при рассеянии пучка метастабильных атомов гелия в собственном газе. Пучок атомов формировался источником, в котором используется явление нейтрализации ионов на поверхности твердого тела. Давление в камере столкновений регулировалось в диапазоне от 1 до $60 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Приемником излучения служил ФЭУ-79, охлаждаемый парами кипящего азота. Кроме того, для дополнительного уменьшения скорости счета темновых импульсов использовалась магнитная дефокусировка периферийных термоэлектронов. Одновременное воздействие этих двух факторов оказалось весьма эффективным и уменьшило темновой ток в 1600 раз. Остаточная скорость счета темновых импульсов составила 0,3 имп/с, при этом эффективность регистрации оптического сигнала уменьшилась не более чем на 10%.

Наблюдения проводились в направлении перпендикулярном оси пучка. Контур спектральных линий записывался с помощью

интерферометра Фабри-Перо при толщине от 0,3 до 3 мм. Интерференционная картина сканировалась изменением давления в барокамере от 0 до 4 атм. В качестве рабочего газа использовался CO_2 , обладающий большим коэффициентом преломления. Дополнительные эксперименты показали, что система обеспечивает линейное сканирование (отклонение от линейности не более 3 %) в указанном диапазоне давлений. Регистрация оптического сигнала осуществлялась с помощью анализатора импульсов АИ-4096. Экспериментальная установка в целом позволяла накапливать информацию, и полное время записи контуров некоторых линий превышало 4 ч.

В оптических экспериментах с пучками быстрых частиц следует учитывать возможное уширение линий, связанное с конечной апертурой оптической системы. В работе /3/ анализируются причины, приводящие к уширениям и сдвигам спектральных линий, и некоторые методы их устранения. В настоящей работе использовался маленький угол сбора излучения - отклонение лучей от оптической оси не превышало 1° . Нужные спектральные линии выделяли комбинациями светофильтров.

На рис. I представлена регистрограмма контура линии 447,1 нм ($4^3\text{D} - 2^3\text{P}$). Присутствующий на ней фон связан со способом предварительной монохроматизации излучения. В целом форма контура линии в пределах ошибок может быть аппроксимирована гауссовой кривой

$$J(\Delta\lambda) = J(0) \exp(-a \Delta\lambda^2), \quad (I)$$

где $J(\Delta\lambda)$ - световой поток в единичном спектральном интервале на расстоянии $\Delta\lambda$ от центра линии λ_0 .

Данный контур является сверткой истинного контура, определяемого рассеянием атомов и аппаратных контуров, обусловленных исходной расходимостью пучка, конечной апертурой оптической системы и аппаратной функцией интерферометра. Первые два контура, рассчитанные на основе данных о профиле интенсивности пучка и апертуре, являются гауссовыми. Аппаратная функция интерферометра, определенная на основании измерений контуров известной формы, в пределах порядка интерференции аппроксимируется дисперсионной кривой. Для линии 447,1 нм эти уширения составляют 0,010 ;

0,005; 0,012 нм соответственно при постоянной эталона 0,33 нм. Их суммарный вклад в контур линии излучения не превышает 17 % от его ширины. Эти оценки позволяют заключить, что дисперсионная часть в уширяющих факторах не может оказывать значимого влияния на форму контура линии в пределах погрешности - результирующий контур может быть адекватно описан гауссовой кривой. На этом основании истинный контур также может быть представлен в виде (1), где $\bar{a} = 410 \pm 15$, если $\Delta\lambda$ выражено в нанометрах.

Дифференциальное сечение возбуждения связано с формой контура линии уравнением Абеля

$$J(x) \approx \int_x^{\infty} \frac{g(s) s ds}{\sqrt{s^2 - x^2}}, \quad (2)$$

где сделана замена $x \equiv c \Delta\lambda / \lambda_0$.

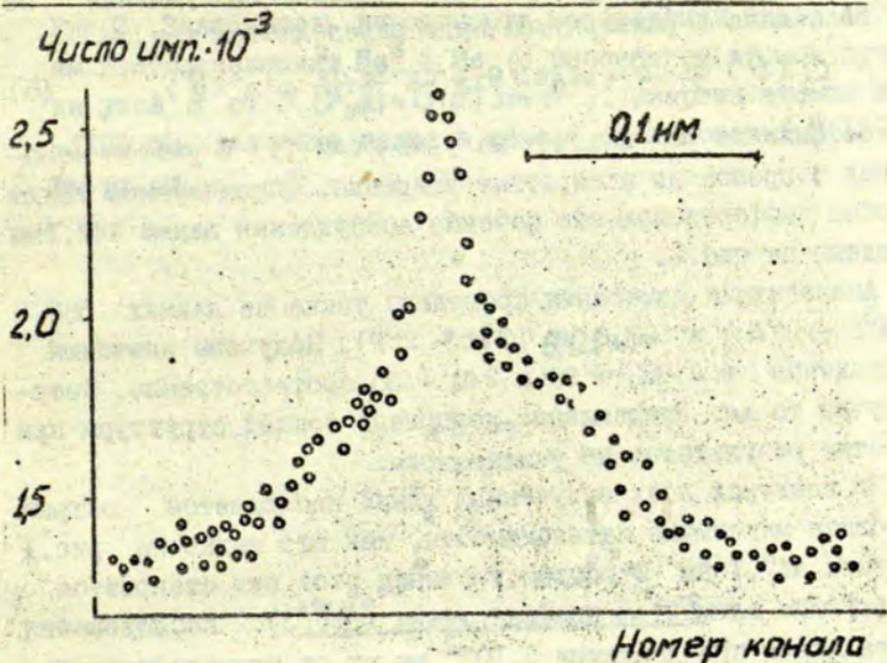


Рис. 1. Контур линии 447,1 нм, возбуждаемый пучком метастабильных атомов гелия при столкновении с атомами гелия в основном состоянии. Энергия пучка 1100 эВ, давление гелия в камере столкновений $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., постоянная эталона 0,33 нм.

Здесь $q(v) = \sigma(\theta) \sin \theta / 2vv_0 \cos 2\theta$; $v = 0,5v_0 \sin 2\theta$; θ - угол рассеяния; $\sigma(\theta)$ - дифференциальное сечение рассеяния. Известно, что решение уравнения (2) может быть представлено с точностью до постоянного множителя в виде /4/:

$$q(v) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J'(x) dx}{(x^2 - v^2)^{1/2}} \quad (3)$$

Если функция $J(x)$ есть гауссова кривая, то интеграл в уравнении (3) заменяют аналогичным интегралом с бесконечным верхним пределом /5,6/. Полученные оценки применимости этого приближения к данной задаче показали, что возникающее за счет него искажение в форме контура линии не превышает 2%. Решением уравнения (3) при этих условиях является функция

$$q(v) = B \exp(-a \frac{\lambda_0^2}{c^2} v^2), \quad (4)$$

где B - нормировочный множитель.

Зависимость дифференциального сечения возбуждения от угла рассеяния в развернутом виде определяется как

$$\sigma(\theta) \sin \theta \approx \sin 4\theta \exp(-a \frac{v_0^2 \lambda_0^2}{4c^2} \sin^2 2\theta), \quad (5)$$

где коэффициент a находят из уравнения (1) с учетом необходимых поправок на аппаратные уширения. Определенное таким способом дифференциальное сечение возбуждения линии 447,1 нм приведено на рис.2.

Аналогичные измерения проведены также на линиях 388,9 нм ($3^3P - 2^3S$) и 587,6 нм ($3^3D - 2^3P$). Получены значения коэффициента $a = 880 \pm 90$ и 240 ± 30 соответственно. Энергия пучка та же. Расщепление компонент тонкой структуры при обработке результатов не учитывалось.

На контурах всех излученных линий наблюдается острый пик вблизи максимума интенсивности, как это видно на рис.1 для линии 447,1 нм. С ростом давления этот пик становится доминирующим элементом профиля линии (рис.3). Исследования контура линии при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. проводились также с интерферометром толщиной 3 мм и позволили заключить, что этот контур является доплеровским и соответствует температуре атомов 600 °К. Ранее в работе /2/ отмечалось, что при наблюдении излучения под малым углом к оси пучка на ли-

$$P(\theta) = G(\theta) \cdot \sin \theta, \text{ отн. ед.}$$

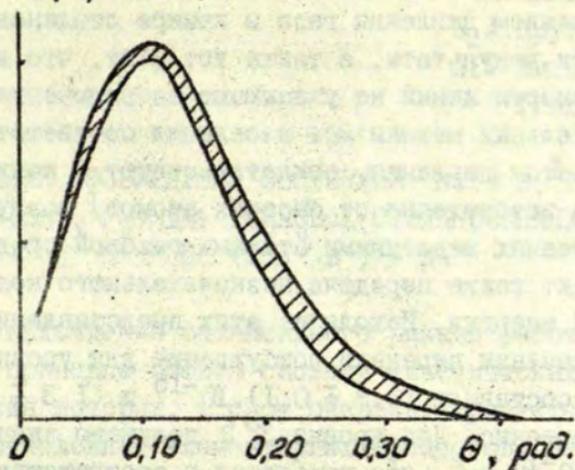


Рис. 2. Зависимость вероятности возбуждения линии 447,1 нм в столкновениях $\text{He}^{\#} + \text{He}_0$ с рассеянием атомов пучка на угол θ от θ ($P(\theta) \approx G(\theta) \sin \theta$). Энергия атомов $\text{He}^{\#} = 1100$ эВ, давление гелия в камере столкновений $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

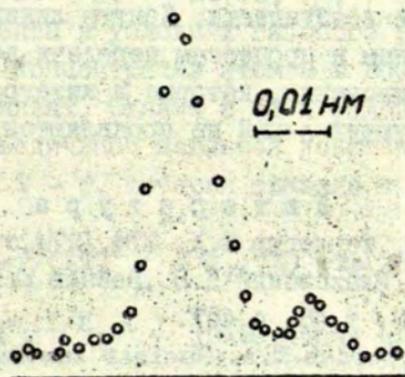


Рис. 3. Интерферограмма линии 447,1 нм при давлении гелия в камере столкновений $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Энергия пучка 1100 эВ. Постоянная эталона 0,033 нм.

нии 587,6 нм разделялись две компоненты, соответствующие излучению быстрых атомов пучка и атомов газа мишени. Отношение интенсивностей доплеровской и несмещенной компонент с увеличением давления газа в камере столкновений уменьшалось. Эти результаты, а также тот факт, что интегральные интенсивности линий не указывают на включение каких-либо дополнительных механизмов заселения соответствующих уровней с ростом давления, свидетельствуют о наличии процесса передачи возбуждения от быстрых атомов, возбужденных в столкновениях медленными атомами газовой среды. При этом происходит также передача незначительного количества кинетической энергии. Исходя из этих представлений, сделаны оценки сечения передачи возбуждения для уровней 4^3D и 3^3P , которые составили $(0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-15}$ и $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ соответственно. Для уровня 3^3D получено значение $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, что находится в соответствии с полученной ранее в работе /2/ оценкой этого сечения по перераспределению интенсивностей компонент линии 587,6 нм с изменением давления газа мишени.

Анализ контуров спектральных линий, возбуждаемых в атомных столкновениях, позволяет выделить уширение, связанное с процессом рассеяния, и рассчитать форму дифференциального сечения возбуждения. Контур линии оказывается весьма чувствительным к процессам передачи возбуждения, сопровождающим столкновения, которые в интегральной интенсивности соответствующих линий не проявляются.

Л и т е р а т у р а

1. Парилис Э.С., Ферлегер В.Х. - ЖТФ, 1974, т. 44, с. 2211.
2. Гостев В.А., Елаховский Д.В., Зайцев Ю.В. и др. - Опт. и спектр., 1980, т. 48, с. 457.
3. Bakken G.S., Tordan T.A. - Nuclear Instrum. and Meth., 1970, vol. 90, p. 181.
4. Грим Г. Спектроскопия плазмы. М., Атомиздат, 1969, 450 с.
5. Колесников Н.Г., Ларькина Л.Т., Энгельшт В.С. - Изв. АН Кирг. ССР. Фрунзе, 1975, № 313-75 деп. 10 с.
6. Гродштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1962, 329 с.

А.К.Беляев, А.З.Девдариани

ЛГУ им. А.А.Жданова

(Ленинград)

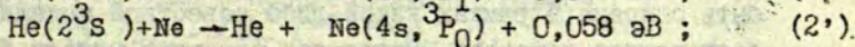
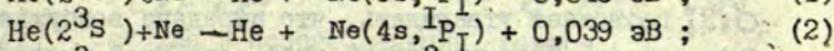
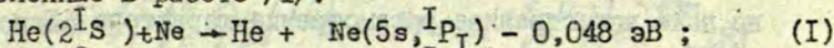
В.А.Круглевский

ЛГУ им. П.Стучки

(Рига)

СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СОСТОЯНИЙ $Ne(4s, {}^1P_1, {}^3P_0)$ И
 $Ne(5s, {}^1P_1)$ ПРИ ТЕПЛОВЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ
 $Ne(2^{1,3}S) + Ne$

Для нахождения оптимального режима работы лазера необходимо в принципе решить систему кинетических уравнений, для составления которых, в свою очередь, требуется знание сечений многочисленных элементарных процессов. Даже для старейшего и наиболее распространенного гелий-неонового лазера до сих пор отсутствует информация об энергетической зависимости сечений таких важных для работы лазера реакций, как перечисленные в работе /1/:



Эксперименты в условиях газового разряда позволяют создать большие концентрации атомов в возбужденных и метастабильных состояниях. Однако в этих условиях непосредственно определяемой величиной является константа скорости реакции K_{fi} перехода $i - f$, которая связана с сечением уравнением

$$K_{fi}(T) = \langle \sigma v \rangle = \bar{v} / (kT)^2 \int_0^\infty E \sigma_{fi}(E) \exp(-E/kT) dE, \quad (3)$$

где $\bar{v} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$; μ - приведенная масса сталкивающихся атомов.

К настоящему времени $K(T)$ вычислено для ряда простых, физически оправданных зависимостей $\sigma(E)$. В частности, при анализе экспериментальных данных широко используется простейшая модель эндотермической реакции - "ступенька" /2,3/:

$$\sigma(E) = \begin{cases} \bar{\nu} R_0^2; & E > \Delta E; \\ 0; & E < \Delta E, \end{cases} \quad (4)$$

для которой

$$K_{fi}(T) = \bar{\nu} \bar{\nu} R_0^2 [\Delta E/kT + 1] \exp(-\Delta E/kT), \quad (5)$$

где ΔE - энергетический порог реакции. При обсуждении экзотермических реакций обычно рассматривается усредненное сечение σ_{fi} , которое определяют на основе соотношения

$$K_{fi} = \bar{\nu} \bar{\sigma}_{fi} \quad (6).$$

При обработке экспериментальных данных по формуле (5) для реакции (1) получено $\sigma(E) = (1.70, 15) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 / 4$.

Уравнение (3) наводит на мысль об использовании температурной зависимости $K(T)$ для определения $\sigma(E)$. Такая задача относится к классу некорректных, методы решения которых приведены в работе /5/. Однако определение $\sigma(E)$ - обычно только первая часть задачи. Как правило, следующий шаг состоит в установлении механизма и характерных параметров реакции. Этот этап присутствует и в том случае, если $\sigma(E)$ определено из экспериментов с пучками. При этом обычно даже качественное рассмотрение характера зависимости $\sigma(E)$ позволяет утверждать, что передача возбуждения может быть описана в рамках какой-либо известной модели неадиабатического перехода, например, в рамках модели Ландау-Зинера /6/. Последующее количественное сопоставление с модельным сечением позволяет определить универсальные параметры взаимодействия, например, межъядерное расстояние и энергию в точке пересечения квазимолекулярных термов, величину матричного элемента взаимодействия и т.д. /7/.

Можно, однако, определить эти величины по зависимости $K(T)$, а затем уже по известным параметрам восстановить $\sigma(E)$.

В настоящей работе такая программа осуществляется для реакций (1), (2), и намечаются пути дальнейшего уточнения механизма этих реакций.

Константа скорости неадиабатических реакций.

Вычислим $K(T)$ по уравнению (1) для таких моделей столкновений атомов, которые определяются переходами в ма-

лой окрестности критического расстояния R_0 . Такие модели применимы для описания ударов второго рода, ион-ионной рекомбинации, нерезонансной перезарядки и т.д. Для подобных процессов характерно, что вероятность неадиабатического перехода P_{fi} , которая в общем случае зависит как от параметра удара ρ , так и от скорости столкновения, в первом приближении явно зависит только от радиальной скорости на расстоянии R_0 . Изменение ρ приводит только к изменению кинетической энергии радиального движения:

$\xi = E(1 - (U_0/E) - (\rho^2/R_0^2))$, где E - полная энергия сталкивающихся атомов, U_0 - потенциальная энергия $U(\rho_0)$. При указанных ограничениях сечение процесса равно

$$\sigma_{fi}(E) = 2\pi \rho_i \int_0^\infty P_{fi}\left(\frac{\xi}{E}\right) \rho d\rho = \frac{\pi R_0^2}{E} \rho_i \int_0^{E-U_0} P_{fi}\left(\frac{\xi}{E}\right) d\xi, \quad (7)$$

где ξ - характерный параметр рассматриваемой задачи. Подставляя выражение для $\sigma(E)$ в выражение (3) и интегрируя один раз по частям, получаем простую формулу для константы скорости в эндотермическом случае:

$$K_{fi}(T) = \rho_i \bar{v} \pi R_0^2 \left[\frac{\Delta E}{kT} \frac{\sigma_{fi}(\Delta E)}{\pi R_0^2} + \langle P \rangle \exp\left(\frac{\Delta E - U_0}{kT}\right) \right] e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (8)$$

где $\sigma_{fi}(\Delta E)$ - сечение в пороге реакции, равное

$$\sigma_{fi}(\Delta E) = \frac{\pi R_0^2}{\Delta E} \int_0^{\Delta E - U_0} P_{fi} d\xi_i, \quad (9)$$

причем $\langle P \rangle = \int_{\Delta E - U_0/kT}^\infty P_{fi}\left(\frac{1}{\sqrt{xT^*}}\right) e^{-x} dx$ - усредненная по максвелловскому распределению вероятность перехода $T^* = kT/\xi^2$.

Как следует из уравнения (8), константа скорости реакции выражается через вероятность перехода однократным интегрированием, что связано с наличием в рассматриваемом случае единственной существенной координаты реакции. Впервые на это обстоятельство указано в работе [8].

Формула (8) может рассматриваться как обобщение простой формулы (5). Сопоставление показывает, что обобщение состоит во введении $\langle P \rangle \ll 1/2$ и порогового значения сечения.

Обсудим кратко особенности температурной зависимости $K(T)$ для двух случаев расположения квазимолекулярных термов (рис.1). При пересечении двух отталкивательных термов

$\sigma_{fi}(\Delta E)$ определяется подбарьерными переходами и можно положить $\sigma_{fi}(\Delta E) = 0$, поэтому

$$K_{fi}(T) = \bar{v} p_i \sqrt{R_0^2} \langle P \rangle \exp(-U_0/kT). \quad (10)$$

При слабой связи между состояниями $T^* \gg I$, когда применима теория возмущений, $\langle P \rangle$ медленно, степенным образом меняется с изменением температуры, что позволяет с точностью до kT определить U_0 по известной экспериментальной зависимости $K_{fi}(T)$. Если один из термов, ответственных за реакцию, отвечает притяжению атомов, то $\sigma_{fi}(\Delta E) \neq 0$; поэтому в зависимости от значения параметров температурная зависимость может определяться либо первым, либо вторым членом в квадратных скобках в уравнении (8).

Для более детального анализа температурной зависимости следует конкретизировать вид $P(\xi/\sqrt{E})$. В работе /9/ вычисление $\langle P \rangle$ выполнено для модели Ландау-Зинера:

$$P\left(\frac{\xi}{\sqrt{E}}\right) = 2e^{-\frac{\xi}{\sqrt{E}}} (1 - e^{\xi/\sqrt{E}}), \quad \xi = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{2\pi V^2}{K/\Delta FT}, \quad (11)$$

где ΔF - разность сил между двумя пересекающимися термами, V - матричный элемент взаимодействия. Сечение в рассматриваемой модели равно

$$\sigma_{fi}(E) = 4\sqrt{R_0^2} p_i (1 - U_0/E) I(h), \quad h = \xi / (E - U_0)^{1/2} \quad (12),$$

функция $I(h)$ табулирована в работе /10/.

Для значительной области изменения параметров T^* , $\xi^* = \xi / \sqrt{\Delta E - U_{oi}}$ усредненная вероятность $\langle P \rangle$ табулирована в работе /9/. Там же показано, что для случая, схематически изображенного на рис. 1, б, при $\xi^* T^{*1/3} \leq 1$, $\xi^* < 1$ и $\xi^* T^{*1/2} \leq 1$, $\xi^* > 1$,

$$\langle P \rangle \approx \left[2e^{-\xi^*} (1 - e^{-\xi^*}) - \xi^{*3} T^{*} \right] e^{-1/\xi^{*2} T^{*}} \quad (13)$$

с точностью не ниже 50%; при $\xi^* T^{*1/3} > 1$ и $T^* \leq 10$

$$\langle P \rangle \approx 4\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{T^{*1/2}} \left[\frac{1}{2^{2/3}} e^{-\frac{3}{2^{2/3}} T^{*1/3}} - e^{-\frac{3}{T^{*1/3}}} \right] \quad (14)$$

с точностью не ниже 50%, при $T^* \leq 0,1$ точность не ниже 90%. Наконец, при $\xi^* T^{*1/3} > 1$ и $T^* > 10$

$$\langle P \rangle \approx 2(T/T^*)^{1/2} - (3/T^*) \ln T^*. \quad (15)$$

Формулы (I4) и (I5) описывают также случай, схематически изображенный на рис. I, а. Для модели неадиабатических переходов Демкова и Никитина соответствующие выражения для сечений и констант скоростей приводятся в работе /II/.

Если исходный квазимолекулярный терм отвечает притяжению атомов, то, как хорошо известно, при столкновениях атомов с энергией порядка $E < E_{or}$ имеет место закручивание (E_{or} имеет порядок глубины потенциальной ямы, радиус закручивания увеличивается с уменьшением E). Обозначим за E такое значение энергии, при котором $R_{or} = R_0$ (R_0 - координата пересечения термов). Тогда при столкновениях с энергией $E < E_{or}$ и параметром удара $\rho > \rho_{or}$ (ρ_{or} - параметр удара, при котором наступает закручивание) атомы не могут сблизиться до расстояния R_0 и $P(\rho > \rho_{or}) = 0$, поэтому сечение неадиабатического перехода уменьшается по сравнению с тем, которое вычисляется по формуле

$$\sigma_{fi}(E) = 2\pi \int_0^{\rho_{or}} P \rho d\rho \quad (I6)$$

без учета закручивания.

Выражение для $K_{fi}(T)$, которое учитывает это уменьшение и все еще содержит интегрирование по одной переменной, как в формуле (8), получено в работе /I2/. Там же показано, что в предельном случае $E_{or} \gg kT$:

$$K_{fi}(T) \approx P(\zeta / (-U_0)^{1/2}) K_{or} \quad (I7)$$

где K_{or} - константа орбитального захвата.

Отметим, что для различных модельных потенциалов дальнего действия сечение перехода в модели Ландау-Зинера с учетом закручивания вычислено в работе /I3/.

Определение энергетической зависимости сечений передачи возбуждения $He(2^1, 2^3s) + He$

Экспериментальная температурная зависимость $K(T)$ для реакции (I) в интервале 70 - 1300 К получена в работах /I4, I5/ и приведена на рис. 2. Сравнение кривых 2 и 3 на рис. 2 показывает, что для $T < 900$ К разрушение уровня $He(2^1s)$ связано в основном с передачей возбуждения в состоя-

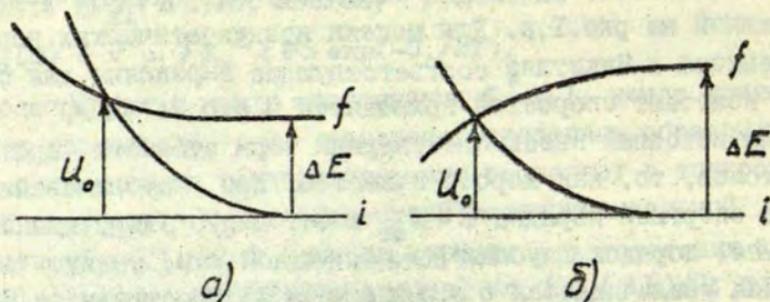


Рис.1. Схематические картины термов неадиабатической реакции: а - реакция связана с пересечением термов, отвечающих отталкиванию атомов; б - реакция связана с пересечением термов, отвечающих притяжению атомов.

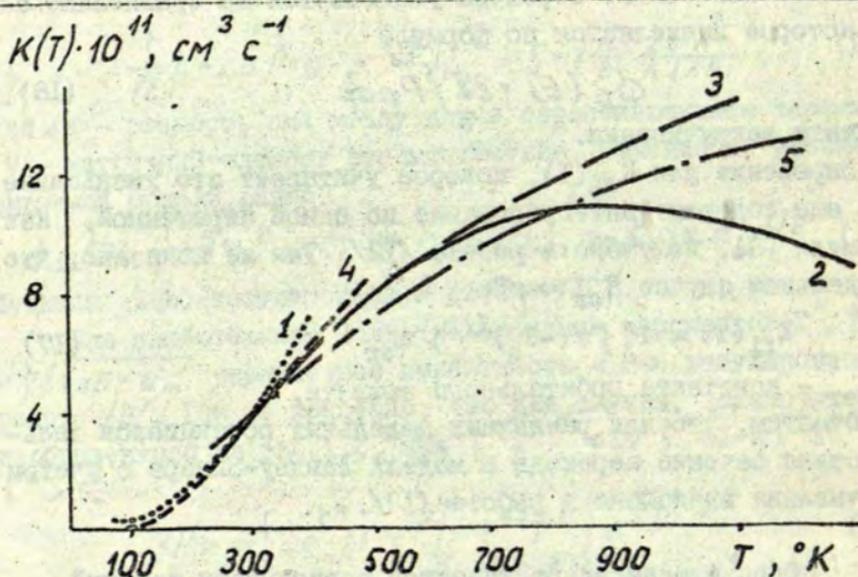


Рис.2. Температурная зависимость константы скорости $K_{fi}(T)$ реакции $\text{He}(2^1S) + \text{Ne} \rightarrow \text{He} + \text{Ne}(5s, 3P_1)$: 1 - по данным /14/; 2 - по данным /15/; 3 - тушение состояния $\text{He}(2^1S)$ по данным /15/; 4 - по формулам (18), (19) $\rho_0 = 1,1$ ат.ед., $E = 0,048$ эВ; 5 - по формулам (8), (14), $\rho_0 = 3,4 R$, $\gamma^* = 0,1$; $\gamma = 1,9 \cdot 10^{-2}$ эВ^{1/2}.

ние $\text{Ne}(5s, {}^1P_1)$. Поэтому можно предположить, что механизм реакции (I) обусловлен неадиабатическим взаимодействием квазимолекулярных термов исходного U_1 ($\text{He}^{\times} - \text{Ne}$) и конечного U_2 ($\text{He} - \text{Ne}^{\times}$) состояний в окрестности $R \sim R_0$.

Сопоставление формулы (8) с экспериментальной зависимостью $K(T)$ позволило заключить /16/, что терм U_2 при $R \sim R_0$ соответствует притяжению атомов. Согласие можно значительно улучшить, приняв во внимание эффект закручивания для потенциала $U_2 \approx -(C/R^6)$. При этом

$$K_{fi}(T) = PK_{or} \exp(-\Delta E/kT) = P \bar{v} \bar{\sigma}_{fi} \exp(-\Delta E/kT), \quad (18)$$

$$\sigma_{fi}(E) = (1 - (\Delta E/E)) P \sigma_{or} = 3 \pi P (C/4)^{1/3} (E - \Delta E)^{2/3} / E \quad (19)$$

График $\bar{\sigma}_{fi}$ приведен на рис. 3 (кривая 1), а K_{fi} - на рис. 2 (кривая 4). Полученное таким образом $\sigma_{fi}(E)$ справедливо при $E \leq E + E_{cr}$, а $K_{fi}(T)$ при $kT \leq E + E_{cr}$.

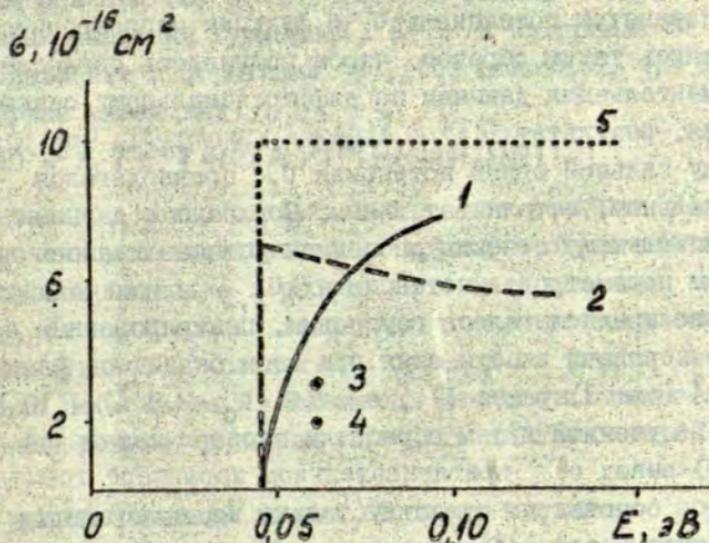


Рис. 3. Сечение передачи возбуждения $\sigma_{fi}(E)$: 1 - по формуле (19), $P C^{1/3} = 1,1$ ат. ед., $E = 0,048$ эВ; 2 - по модели Ландау-Зинера без учета закручивания, $R_0 = 3,4$ Å, $\zeta = 1,9 \cdot 10^{-2}$ эВ^{1/2}; 3 - по оптической модели /17/; 4 - по методу сильной связи /17/; 5 - по данным /4/ на основе формулы (5).

С повышением температуры влияние закручивания уменьшается, и для описания $K_{fi}(T)$ следует пользоваться более общим соотношением из работы /12/, которое в высокотемпературном пределе $kT \gg E$ переходит в (8). Сравнивая экспериментальные значения $K_{fi}(T)$ с теми, которые получаются в модели Ландау-Зинера, можно определить, что $R_0 = 3,4 \text{ \AA}$, $U_0 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$, $\zeta^* = 0,1$, $\zeta = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{1/2}$, матричный элемент взаимодействия $V = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. Вычисленное значение $K_{fi}(T)$ приведено на рис. 3 (кривая 5).

По известным R_0 , ζ , U_0 и формуле (12) находим сечение перехода в модели Ландау-Зинера. Полученная зависимость изображена кривой 2 на рис. 3.

В работе /17/ также было вычислено сечение реакции (I) при $E = 0,003 \text{ эВ}$. Расчет проводился на основе оптической модели рассеяния в потенциале $He^* - He$ и по методу сильной связи в двухуровневом приближении. В первом случае параметры потенциала U_1 и функции непрозрачности варьировались таким образом, чтобы получилось согласие с экспериментальными данными по дифференциальному сечению рассеяния, результат $\sigma_{fi} = 3,2 \text{ \AA}^2$ (рис. 3, кривая 3). При расчете по методу сильной связи потенциал U_f предполагался экспоненциальным, отталкивательным. Согласие с данными по дифференциальному сечению рассеяния устанавливалось варьированием параметров в потенциалах $U_{1,f}$ и взаимодействии V , которое предполагалось гауссовым, центрированным в R_0 . Сечение передачи возбуждения при этом оказалось равным $\sigma_{fi} = 2,1 \text{ \AA}^2$ (рис. 3, кривая 4), а $V(R = R_0 = 2,8 \text{ \AA}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$.

Полученный путем обработки экспериментальной кривой $K_{fi}(T)$ вывод о притягивательном характере термина U_f при $R \sim R_0$ основан, по существу, только на естественном предположении о неадиабатическом переходе при $R \sim R_0$ как причине передачи возбуждения. Этот вывод можно подкрепить следующим соображением. Возбужденный электрон $He(5s, ^1P_1)$ можно рассматривать как ридберговский, радиус орбиты которого превышает R_0 , поэтому при $R \leq R_0$ терм U_f зависит от R в основном так же, как и один из двух ($^2\Sigma$ или $^2\Pi$) термов ионного остова $He-He^+$. По данным /18/, $^2\Sigma$ терм

имеет минимум $D_e = 0,034$ эВ при $R_e = 2,28$ Å. Поэтому и квази-молекулярный терм $^1\Sigma$, который в пределе разъединенных атомов дает состояние $Ne(5s, ^1P_1)$, имеет потенциальную яму с глубиной порядка D_e при $R=R_0$. Что касается термина $^2\Pi$, то нам не удалось обнаружить в литературе данных о его характере. Однако расчет термов с учетом взаимодействия конфигураций для системы $Ne-Ar^+$ /19/ показал наличие на терме $^2\Pi$ потенциальной ямы глубиной $0,026$ эВ, что примерно вдвое меньше, чем глубина потенциальной ямы на терме $^2\Sigma$ этой же системы. Совместно с данными /18/ эти данные позволяют считать, что и терм $^2\Pi$ молекулы $Ne-Ne^+$, и терм $^1\Pi$ молекулы $Ne-Ne(^1P_1)$ также имеют потенциальные ямы, но меньшей глубины и расположенные на больших расстояниях по сравнению с Σ -термами. Дальнейшее исследование должно показать, взаимодействие с каким из двух термов приводит к реакции.

Для реакций (2) и (2') имеется только четыре экспериментальных значения суммарной $\overline{K(T)}$ в интервале 77 - 400 К. /14/. Сравнение с формулами (8), (15) показало, что $K_{fi}(T)$ в этом случае имеет вид

$$K_{fi}(T) = P_i \int R_0^2 \left\{ 4(2/\lambda) \right\}^{1/2} \exp(-U_0/kT) \cdot \quad (20)$$

Следовательно, можно сделать вывод, что реакция (2) связана с пересечением отталкивательных термов в окрестности $R \sim R_0$ /20/. Особое внимание в работе /20/ было уделено выяснению вопроса, не является ли экспериментально установленная зависимость типа (20) следствием барьера на терме исходного состояния $Ne(2^3S)+Ne$. Имевшиеся немногочисленные экспериментальные данные позволяют ответить на этот вопрос отрицательно.

С использованием данных по терму исходного состояния, приведенных в работе /21/, авторами /20/ было установлено, что $R_0 = 3,3$ Å, $\int = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ^{1/2}, $U_0 = 0,055$ эВ, $v = 0,1$ эВ. Сечение реакции в рамках модел Ландау-Зинера описывается формулой (12) и приведено на рис.4.

Таким образом, в работах /16,20/ на основании экспериментальных данных по $K(T)$ удалось составить предварительное суждение о характере термов, которые участвуют в процессе.

Следующим этапом должен явиться последовательный расчет сечений процессов (1) и (2), который основывался бы на информации о вычисленных термах квазимолекулы He-Ne.

Вычисление термов некоторых возбужденных состояний квазимолекулы He-Ne

Кроме эмпирических методов расчета молекулярных термов для интерпретации механизмов столкновительных процессов, широкое применение нашли различные приближенные методы оценки межатомного взаимодействия при больших и средних межъядерных расстояниях. Расчет термов квазимолекулы $\text{He}(1s^2 1s) + \text{Ne}(4s, 1, 3p)$ весьма труден ввиду существенного различия энергий связи взаимодействующих атомов. В этом случае понятие больших межъядерных расстояний (как расстояний, на которых искажение атомных волновых функций невелико), а вместе с тем и применение стандартных асимптотических методов не имеет смысла. Уже при $R \sim 30$ а.е. атом гелия полностью "поглощен" возбужденным атомом неона, причем взаимодействие определяется поведением волновой функции $4s$ - электрона около ядра атома гелия.

Если при сближении до 10 а.е. задачу о взаимодействии $\text{He} + \text{Ne}^{\text{exc}}$ можно еще рассматривать как трехэлектронную, то при меньших межъядерных расстояниях, в частности, при тех, которые необходимы для решения задач, рассмотренных в предыдущих параграфах, требуется нахождение молекулярных термов методом самосогласованного поля в приближении молекулярных орбиталей с конфигурационным взаимодействием, в явном виде учитывая все электроны квазимолекулы. Так как возбужденные уровни атома неона расположены близко, это весьма трудоемкая задача.

Однако для качественного исследования неупругих переходов при сближении атомов до 10-15 а.е. можно попытаться рассмотреть взаимодействие внешнего электрона возбужденного атома неона с электронами атома гелия методом, изложенным в работе /22/.

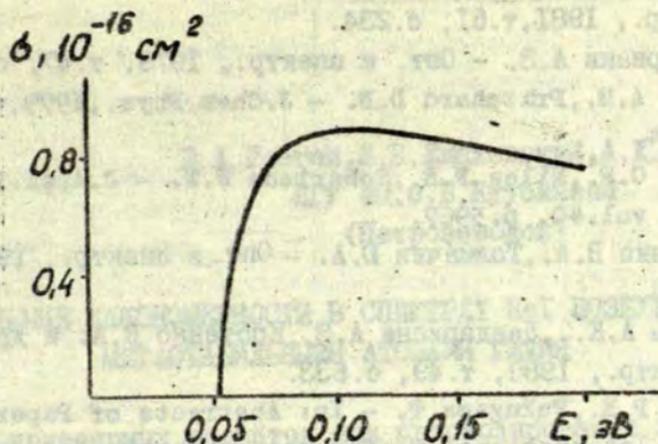


Рис. 4. Суммарное сечение реакций (2) и (2') в модели Ландау-Зинера при $U_0 = 0,051$ эВ, $v_0 = 3,3$ А, $\beta = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ^{1/2}.

Л и т е р а т у р а

1. Звельто О. Физика лазеров. М., Мир, 1979. 373 с.
2. Фриш С.Э., Бочкова О.П. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы, Л., Наука, 1970, с.319.
3. Mitchel A.C.G., Zemansky M.W. Resonance radiation and excited atoms. Cambridge, 1971, p.230.
4. Arrathoon R. - Phys.Rev.A, 1971, vol.4, p.203.
5. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М., Наука, 1979. 285 с.
6. Düren R., Krause U., Moritz G. - Journ.Phys.B, 1980, vol. 13, p.503.
7. Бобашев С.В., Матвеев В.Б., Анкудинов В.А., - Письма в ЖЭТФ, 1969, т.9, с.344.
8. Никитин Е.Е., Быховский В.К. - Опт.и спектр., 1964, т.17, с.815.
9. Беляев А.К., Девдариани А.З. - Опт.и спектр., 1978, т.45, с.448.
10. Moiseiwitsch B.L. - Meteors, Spec.Suppl.to Journ. Atm. Theor.Phys., 1955, vol.2, p.23.

11. Беляев А.К., Девдариани А.З., Загребин А.Л. - Опт. и спектр., 1981, т.51, с.234.
12. Девдариани А.З. - Опт. и спектр., 1979, т.47, с.106.
13. Chang A.M., Pritchard D.E. - J.Chem.Phys., 1979, vol.70, p.4524.
14. Jones C.R., Miles F.E., Robertson W.W. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, p.3967.
15. Костенко В.А., Толмачев Ю.А. - Опт. и спектр., 1979, т.47, с.1050.
16. Беляев А.К., Девдариани А.З., Костенко В.А. и др. - Опт. и спектр., 1980, т.49, с.633.
17. Siska P.E., Fukugama T. - Int Abstracts of Papers of the X International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions, Paris, 1977, p.552.
18. Ефременкова Л.Я., Радциг А.А., Смирнов Б.М. - Опт. и спектр., 1979, т.36, с.61.
19. Olson R.E. - Chem.Phys.Lett., 1978, vol.56, p.537.
20. Беляев А.К., Девдариани А.З. - Опт. и спектр., 1981, т.51, с.1531.
21. Chen C.H., Haberland H., Lee Y.T. - J.Chem.Phys., 1974, vol.61, p.3095.
22. Круглевский В.А. - Настоящий сборник, с.71.

В. А. Гостев, Д. В. Елаховский, А. Д. Хахаев
ПГУ им. О. В. Куусинена
(Петрозаводск)

СЕРИАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ HeI ВОЗБУЖДАЕМОГО МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ АТОМАМИ ГЕЛИЯ

Для инженерных расчётов при прогнозировании эксплуатационных характеристик вновь создаваемых устройств в квантовой электронике, плазмохимии и микроэлектронике, а также для подтверждения различных приближений при теоретическом описании элементарных процессов необходимо знание сечений взаимодействия метастабильных атомов инертных газов с компонентами плазмообразующих сред. Особый интерес представляет изучение процессов возбуждения при атом-атомных взаимодействиях, так как они дают информацию о динамике столкновений и возможных каналах реакций. Успехи в создании оптических систем и детекторов излучения позволяют проводить исследования в условиях слабых световых сигналов с большой точностью. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные и теоретические данные о процессах возбуждения с участием метастабильных атомов инертных газов носят фрагментарный характер с точки зрения исследованных уровней /1-4/ и энергии налетающих частиц /3,4/. В данной работе приводятся результаты спектроскопического исследования излучения, возникающего при транспортировке пучка быстрых метастабильных атомов гелия через собственный газ в диапазонах длин волн 320-800 нм и энергий 200-1000 эВ.

В работе использовался источник метастабильных атомов на основе резонансной нейтрализации ионов на поверхности твердого тела, конструкция которого описана в работе /5/, позволяющий получать пучки метастабильных атомов гелия в состоянии 2^3S интенсивностью до 10^{20} ат/(стер.с) управляемой

энергии. Выходящий из преобразователя пучок нейтральных атомов, очищенный от заряженных частиц, проходил через область столкновений, ограниченную диафрагмами, отверстия в которых определяли геометрические размеры пучка. Детектирование метастабильных атомов проводилось по вторичной электронной эмиссии с поверхности тантала. Динамический режим работы ионного источника позволял изменять давление газа в зоне столкновений от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., что обеспечивало необходимые вакуумные условия для конкретных исследований. Анализ возникающего в камере транспортировки излучения проводили с помощью спектрометрической установки, в которой для выделения анализируемого спектрального интервала использовался монохроматор СД-2, а для последующей фотоэлектрической регистрации сигнала в режиме счета фотонов ФЭУ-79 или в режиме постоянного тока-частотомер Ч-34А. Для определения абсолютных значений сечений исследуемых процессов спектрометрическая система была проградуирована с помощью эталонной лампы.

Конструкция данного источника обеспечивала также возможность получения электронного пучка с регулируемой энергией. Это обстоятельство позволило проверить работу измерительных систем прибора и рассчитанную абсолютную чувствительность спектрометрической установки. Для этого были измерены сечения прямого возбуждения гелия потоком электронов при энергии $E = 100$ эВ, и полученные результаты сравнены с имеющимися результатами /6/. В табл. I приведены результаты такого сравнения для ряда уровней, свидетельствующие о надежной работе всех систем установки.

На рис. I представлена схема переходов, для которых были изучены оптические функции возбуждения линий в диапазоне энергий от 200 до 1000 эВ. Все измерения проводились в условиях линейной зависимости оптического сигнала от давления газа в камере транспортировки пучка метастабильных атомов. Для более точного определения сечений возбуждения учитывалось радиальное распределение плотности атомов в пучке, экспериментально анализируемое с помощью записи радиальных распределений яркости излучения и последующего преобразования Абеля с целью восстановления истинного распределения

Таблица I

Сравнение измеренных сечений (см^2) прямого возбуждения гелия электронами при $E_e=100$ эВ с результатами, полученными в работе /6/.

n	$n^3D - 2^3P$		$n^1D - 2^1P$		$n^3S - 2^3P$	
	наши данные	/6/	наши данные	/6/	наши данные	/6/
3	$8 \cdot 10^{-20}$	$(4,6-9) \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$(0,9-2) \cdot 10^{-19}$	$3,7 \cdot 10^{-20}$	$(2-6) \cdot 10^{-20}$
4	$2,25 \cdot 10^{-20}$	$(0,8-4) \cdot 10^{-20}$	$5,1 \cdot 10^{-20}$	$(4-8) \cdot 10^{-20}$	$5,8 \cdot 10^{-21}$	$(5-9,5) \cdot 10^{-21}$
5	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$(0,5-2) \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{-20}$	$(1,5-4) \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{-21}$	$(1,5-4) \cdot 10^{-21}$
6	$4,7 \cdot 10^{-21}$	$(2-5) \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$(1-2) \cdot 10^{-20}$	-	-

Таблица 3

Коэффициенты разложения функции возбуждения A_K (в виде полинома) в диапазоне энергии 200 - 1000 эВ.

Переход	Коэфф. разл.						
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
$3^3D - 2^3P, A_{..} \cdot 10^{16}$	2,03	$-4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$-9,68 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$-1,13 \cdot 10^{-12}$	$3,33 \cdot 10^{-16}$
$3^1D - 2^1P, A_{..} \cdot 10^{17}$	1,14	$-1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,06 \cdot 10^{-5}$	$-7,3 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	-	-
$4^3D - 2^3P, A_{..} \cdot 10^{17}$	2,00	$-2,47 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$-3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$-1,05 \cdot 10^{-13}$	-
$4^1D - 2^1P, A_{..} \cdot 10^{18}$	1,21	$-8,46 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-

локальных значений плотности атомов в зоне наблюдения.

На рис. 2 - 3 приведены некоторые из функций возбуждения линий, характерные для различных серий переходов. Случайная ошибка для вида функции возбуждения составила 5 - 10 %, а относительная ошибка измерений сечения, связанная главным образом с градуировкой чувствительности установки и измерениями концентрации метастабильных атомов, не превысила 50 %. Обращает на

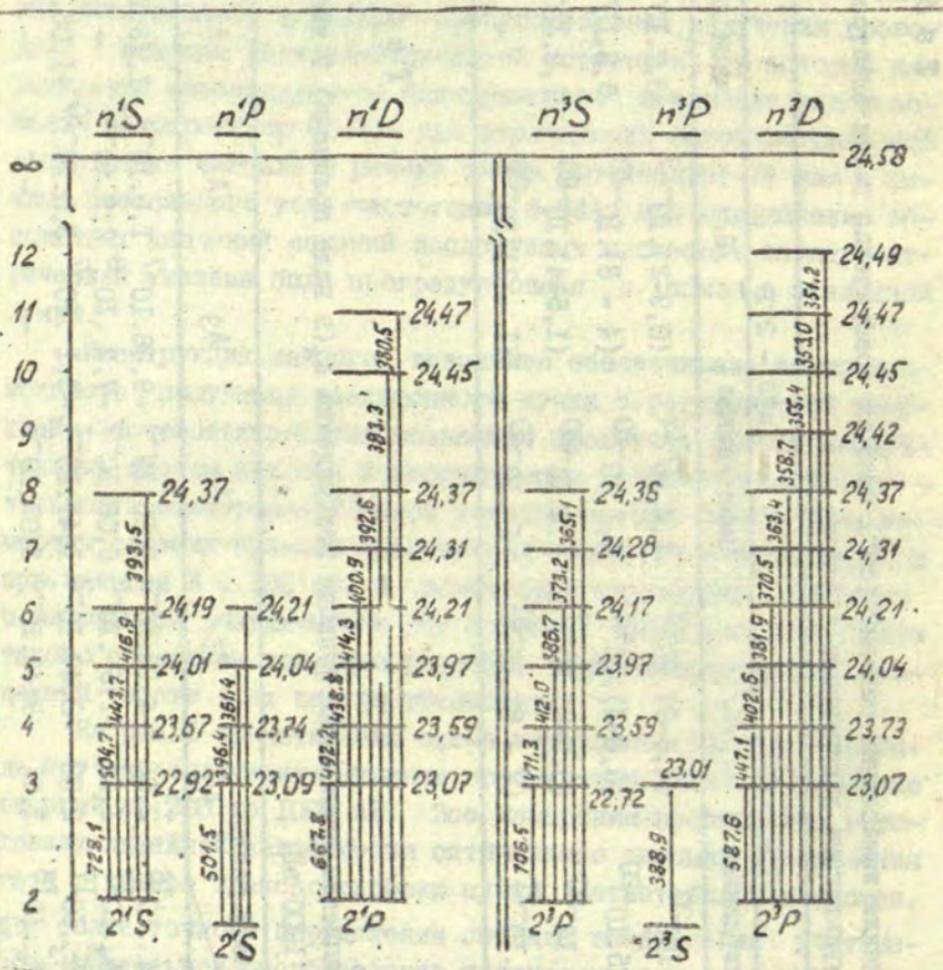


Рис. 1. Схематическое изображение исследованных переходов атома гелия. Длина спектральных линий дана в нанометрах.

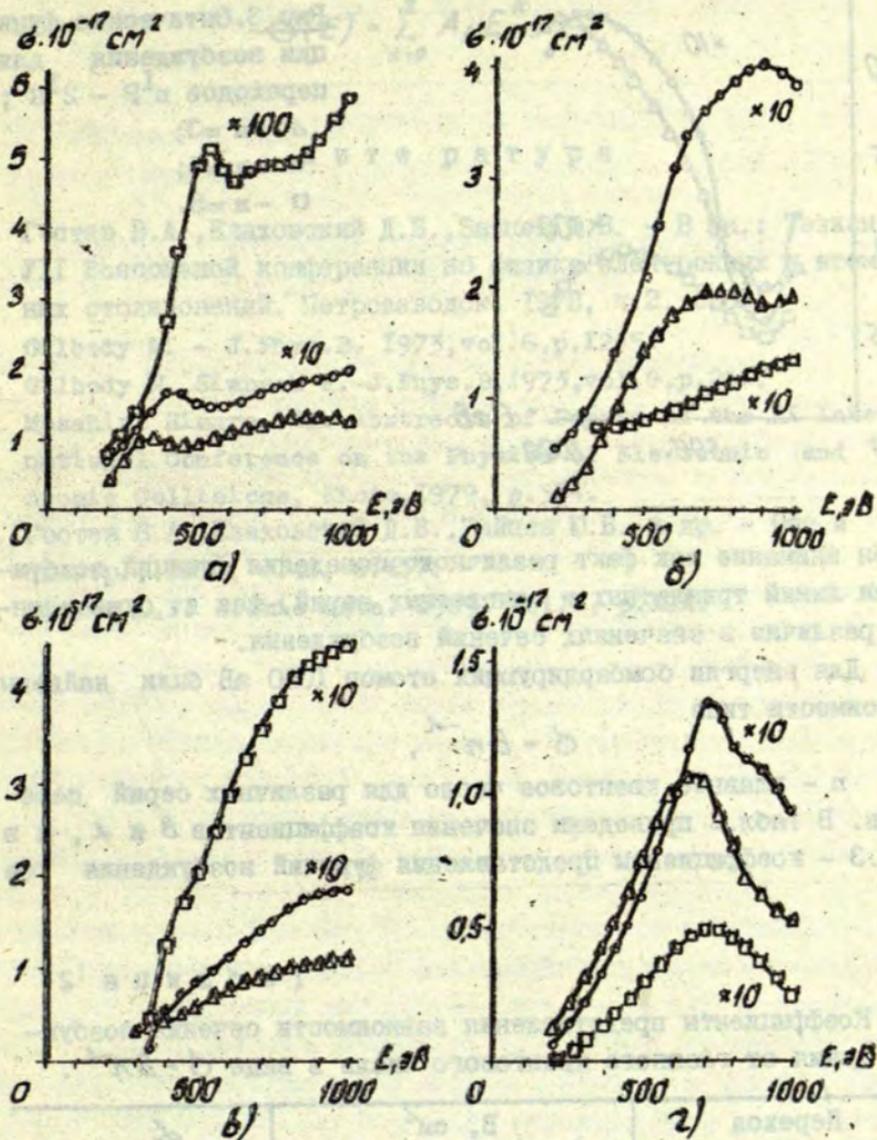


Рис.2. Оптические функции возбуждения для переходов $n^3D - 2^3P$ (а), $n^1D - 2^1P$ (б), $n^3S - 2^3P$ (в), $n^1S' - 2^1P$ (г). Δ - $n=3$; \circ - $n=4$; \square - $n=5$.

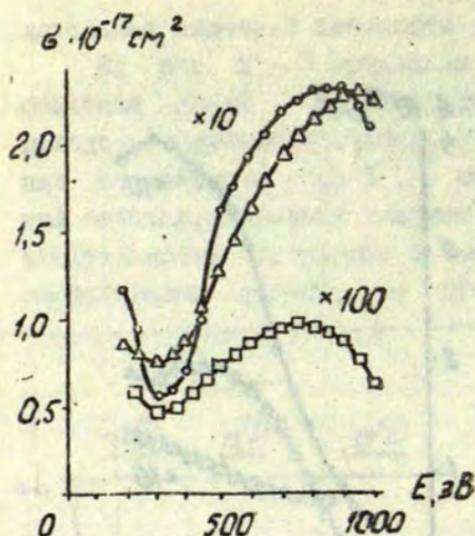


Рис. 3. Оптические функции возбуждения для переходов $n^I P - 2^I S$;

- Δ - $n = 3$;
- \circ - $n = 4$;
- \square - $n = 5$.

себя внимание как факт различного поведения функций возбуждения линий триплетных и синглетных серий, так и существенное различие в значениях сечений возбуждения.

Для энергии бомбардирующих атомов 1000 эВ были найдены зависимости типа

$$\sigma = B n^{-\alpha},$$

где n - главное квантовое число для различных серий переходов. В табл. 2 приведены значения коэффициентов B и α , а в табл. 3 - коэффициенты представления функций возбуждения (в

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты представления зависимости сечения возбуждения от главного квантового числа в виде $\sigma = B n^{-\alpha}$.

Переход	$B, \text{см}^2$	α
$n^3 D - 2^3 P$	$7,3 \cdot 10^{-14}$	5,79
$n^1 D - 2^1 P$	$2,72 \cdot 10^{-15}$	4,58
$n^3 S - 2^3 P$	$1,21 \cdot 10^{-15}$	5,95
$n^1 S - 2^1 P$	$0,86 \cdot 10^{-15}$	4,8

упомянутом диапазоне энергий) в виде полинома

$$\sigma(E) = \sum_{k=0}^6 A_k E^k.$$

Л и т е р а т у р а

1. Гостев В.А., Елаховский Д.В., Зайцев Ю.В. - В кн.: Тезисы VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Петрозаводск, 1978, ч.2, с.86.
2. Gilbody M. - J.Phys.B, 1973, vol.6, p.1265.
3. Gilbody M., Simpson F. - J.Phys.B, 1973, vol.6, p.241.
4. Mosahiri Nimure. In: Abstracts of Papers of the XI International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Kioto, 1979, p.554.
5. Гостев В.А., Елаховский Д.В., Зайцев Ю.В. и др. - Опт.и спектр., 1980, т.48, с.457.
6. Kiffer L.F. Atomic data. 1969. Vol.I, p.121.

Д. К. Берзиня, У. В. Берзиньш,

С. Я. Путниня, А. П. Убелис

ЛГУ им. П. Стучки

(Рига)

И. Ю. Лукс

ИНХ АН ЛатвССР

(Рига)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИСТОЧНИКА АТОМАРНОГО СПЕКТРА ТЕЛЛУРА

В физических экспериментах по исследованию элементарных процессов передачи энергии возбуждения широкое применение нашли высокочастотные безэлектродные лампы (ВЕЛ). Их используют в основном при определении концентрации атомов методом линейной абсорбции, а также для оптической накачки.

Настоящая статья посвящена исследованиям относительных интенсивностей и контуров спектральных линий теллура в комбинированной высокочастотной безэлектродной лампе $Se+Te$.

В литературе встречаются различные данные о параметрах контуров спектральных линий ВЕЛ, форма контура обычно принимается гауссовской, ширина его определяется температурой излучающих атомов. В работах /1-6/ для расчета доплеровского контура используются данные измерений температуры стенки баллона лампы термопарой. Точки зрения, что температура поверхности лампы определяет температуру разряда, придерживаются и авторы работы /7/. В работе /8/ определены оптимальные температуры термостата ВЕЛ на различных химических элементах. При этом допускается, что температура термостата определяет температуру теплового движения атомов в лампе. Прямые измерения контуров спектральных линий усложняются из-за необходимости учета апаратной функции /9, 10/. В табл. I собраны данные о температуре разряда, характеризующей доплеровскую ширину спектральных линий ВЕЛ ряда химических элементов, приведенные в упомянутых работах.

В настоящей работе исследовались контуры спектральных

Т а б л и ц а I

Температура разряда, характеризующая доплеровскую ширину спектральных линий ВБЛ разных химических элементов.

Элемент	T, °K	Метод определения температуры разряда	Литературный источник
Na	440	Измерение температуры баллона лампы	/1/
Zn	425	То же	/2/
As	425	" "	/2/
Cd	425	" "	/2/
Cd	480	" "	/1/
Sn	480	" "	/2/
Sb	925	" "	/3/
Te	475	" "	/4/
Pb	550	" "	/5/
Bi	650	" "	/6/
Fe	650	Измерение температуры термостата	/8/
Cu	650	То же	/8/
Zn	590	" "	/8/
Cd	520	" "	/8/
Hg	325	" "	/8/
Rb	710	Измерение интерферометром	/9/
Cs	700	То же	/10/

линий теллура в ВБЛ Se+Te с использованием сканирующего интерферометра Фабри-Перо. Эксперименты проводились на установке, описанной в работе /11/.

Задача восстановления истинного контура спектральной линии $\varphi(\nu)$ по наблюдаемому $\psi(\nu)$ сводилась к решению уравнения /12/:

$$K\varphi = \psi + \xi, \quad (I)$$

где K - оператор, характеризующий влияние аппаратуры на исследуемый спектр; ξ - погрешность определения ординат.

В качестве априорной информации для стабилизации решения интегрального уравнения (I) использовалась предпола-

гаемая форма истинного распределения интенсивности в спектральной линии (Фойгтовская функция). Аппаратный контур также аппроксимировался свертками аналитических функций. Для решения результирующего уравнения использовалось разложение в ряд Фурье /13,14/. Решение задачи о нахождении неизвестных параметров экспериментально полученного контура при нормальном распределении ξ с нулевым средним сводилось к решению системы алгебраических уравнений относительно неизвестных параметров. При оценивании параметров методом наименьших квадратов используется информация о дисперсии выборки в каждой точке измерений /15/. Отсчеты на экспериментальной интерферограмме неравноточны.

Оценивание дисперсии выборки в каждой точке измерения - процесс трудоемкий. В настоящей работе при обработке экспериментальных данных использовалось эмпирическое соотношение между среднеквадратичным отклонением интенсивности в максимуме S_I , характеристикой неперiodичности интерференционной картины S_T и величиной S_ξ , характеризующей уровень шумов в записи. При условии, что все случайные величины S_I , S_T , S_ξ не взаимосвязаны, дисперсия каждого измерения по закону распространения ошибок выражается уравнением

$$\sigma^2_{y_1} = \left(\frac{y_1}{I}\right) S_I^2 + \left(\frac{dy_1}{dt}\right)^2 \left(\frac{t_1 - 0,5}{T}\right)^2 S_T^2 + S_\xi^2 \quad (2)$$

На рис.1 приведены значения дисперсии, рассчитанные в каждой точке измерений и полученные на основе эмпирического соотношения (2) в пределах одного порядка интерференции. На рисунке показан также зарегистрированный контур спектральной линии. Все расчеты проведены на ЭСМ ЕС-1022.

В табл.2 даны значения дисперсионной и гауссовской составляющей ширины контуров спектральных линий теллура, фойгтовского параметра A и указана температура, характеризующая доплеровскую ширину.

Наряду с определением контуров спектральных линий проведены исследования зависимостей относительных интенсивностей спектральных линий от мощности, потребляемой БЭЛ $Se+Te$ (рис.2), и зависимости отношений интенсивно-

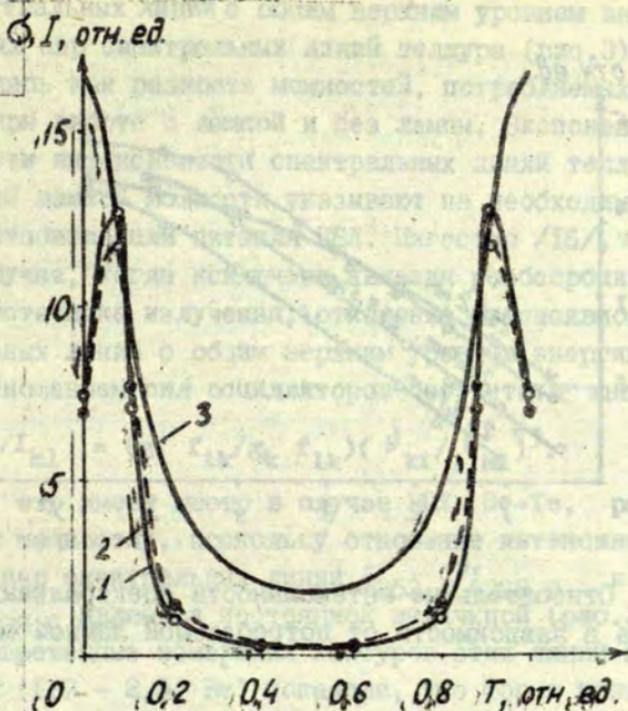


Рис. I. Распределение значений дисперсии в пределах порядка интерференции: 1 - рассчитанное в каждой точке интерферограммы; 2 - рассчитанное с использованием соотношения (2); 3 - зарегистрированный контур спектральной линии.

Т а б л и ц а 2

Фойгтовские параметры спектральных линий теллура при потребляемой мощности 1,7 - 2,5 Вт.

λ , нм	$\Delta \nu$ дисп., см^{-1}	$\Delta \nu$ Г., см^{-1}	a	Температура атомов, $^{\circ}\text{K}$
225,9	0,0180 \pm 0,0120	0,089 \pm 0,007	0,168	990 \pm 40
238,3	0,0088 \pm 0,0026	0,086 \pm 0,016	0,085	
238,6	0,0056 \pm 0,0024	0,081 \pm 0,011	0,058	
253,0	0,0067 \pm 0,0022	0,079 \pm 0,005	0,071	

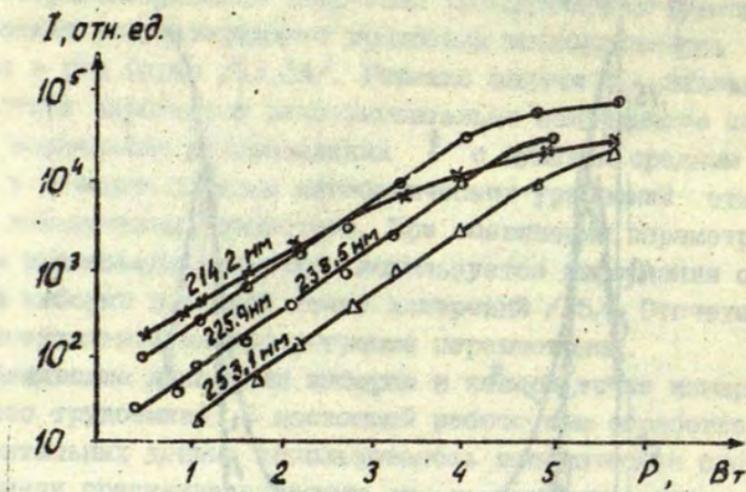


Рис. 2. Относительные интенсивности спектральных линий теллура в зависимости от потребляемой лампой мощности.

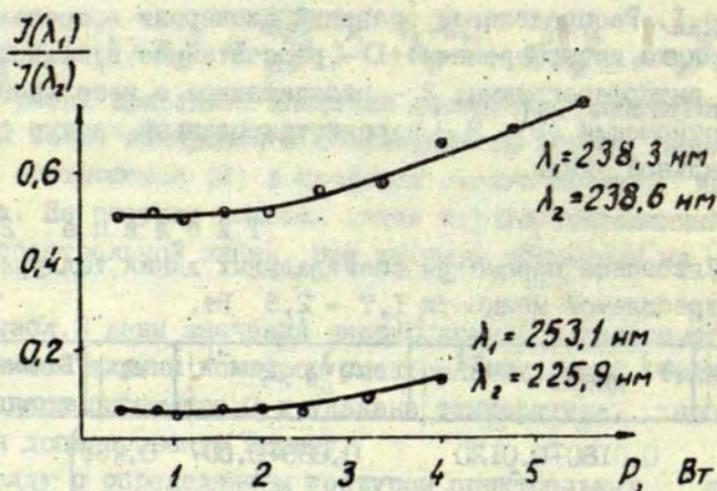


Рис. 3. Отношение интенсивностей спектральных линий теллура с общим верхним уровнем в зависимости от потребляемой лампой мощности.

стей спектральных линий с общим верхним уровнем энергии для нескольких пар спектральных линий теллура (рис.3). Мощность определялась как разность мощностей, потребляемых ВЧ-генератором при работе с лампой и без лампы. Экспоненциальные зависимости интенсивности спектральных линий теллура от потребляемой лампой мощности указывают на необходимость тщательной стабилизации питания ВБЛ. Известно [16], что в идеальном случае, когда исключены явления реабсорбции и пленения в источнике излучения, отношение интенсивностей спектральных линий с общим верхним уровнем энергии определяется отношением сил осцилляторов соответствующих переходов

$$I_{ki}/I_{kl} = (g_i f_{ik}/g_k f_{lk})(\nu_{ki}/\nu_{kl})^3.$$

Очевидно, это имеет место в случае ВБЛ Se+Te, работающих при малых мощностях, поскольку отношение интенсивностей для двух пар спектральных линий $I_{253,1}/I_{225,9}$ и $I_{238,3}/I_{238,6}$ является постоянной величиной (рис.3).

Одновременные измерения контуров этих линий при малых мощностях (1,7 - 2,5 Вт) показали, что форма контуров спектральных линий в пределах точности измерений описывалась фойгтовским профилем (табл.2). Измеренная температура стенок баллона лампы была равна 470 °К, что гораздо ниже температуры, определенной по доплеровской ширине контуров спектральных линий (см.табл.2).

Экспериментальные данные показывают, что в лампах ВБЛ существует взаимосвязь между шириной и формой контура спектральной линии и отношением интенсивностей спектральных линий с общим верхним уровнем. На основе результатов настоящей работы можно сделать вывод, что отношением интенсивностей характерных пар спектральных линий с общим верхним уровнем энергии определяются условия работы ВБЛ и параметры излучаемых спектральных линий. Таким образом, отношение интенсивностей характерной пары спектральных линий может служить параметром, позволяющим воспроизвести условия работы ВБЛ в различных экспериментальных установках и при использовании возбуждающих высокочастотных генераторов различных конструкций. В комбинированной лампе Se+Te таким

парами могут быть 238,6 и 238,3 нм для теллура и 203,9 и 206,2 нм для селена, поскольку длины волн этих линий расположены очень близко и отпадает необходимость градуирования чувствительности установки.

Л и т е р а т у р а

1. Мурадов В.Г. - В кн.: Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях. Ульяновск, УТПИ, 1975, 72 с.
2. Мурадов В.Г. - Опт. и спектр., 1977, т. 43, с. 1039; 1978, т. 44, с. 1071; 1979, т. 46, с. 643; 1979, т. 46, с. 845.
3. Мурадова О.Н., Мурадов В.Г. - МПС, 1978, т. 29, с. 599.
4. Мурадов В.Г., Фомичев В.М. - МПС, 1977, т. 27, с. 980.
5. Мурадов В.Г., Мурадова О.Н., Кудравцев Ю.Н. и др. - МПС, 1979, т. 31, с. 968.
6. Мурадов В.Г., Мурадова О.Н., Яблочков Е.Ю. - МПС, 1974, т. 20, с. 1076.
7. Browner R.F., Windfordner J.D. - Spectrochimica Acta, 1973, vol. 28 B, p. 263.
8. Browner R.F., Patel V.M., Glenn T.M. etc. - Spectry Letters, 1972, vol. 5, p. 311.
9. Изотова С.Л., Преображенский Н.Г., Тамбовцев Б.З. и др. - Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 842.
10. Добролек Б.В. - Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Л., 1979, с. 61.
11. Краулина Э.К., Лица С.Я., Скудра А.Я. и др. - Опт. и спектр., 1979, т. 47, с. 50.
12. Преображенский Н.Г., Пикалов В.В. - В кн.: Техника оптической спектроскопии. М., МГУ, 1977, с. 343.
13. Донцов Ю.П.; Завенягин Ю.А. - МПС, 1976, т. 24, с. 886.
14. Лица С.Я., Луко И.Ю. - В кн.: Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1979, с. 115.
15. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. М., Мир, 1975. 312 с.
16. Фриш С.Э. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., Наука, 1977, с. 244.

П. Я. Брицц, А. В. Самсон
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

О ВЛИЯНИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РУТУНОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

При наложении магнитного поля вдоль оси цилиндра, содержащего плазму, уменьшается скорость ухода электронов на стенки, что приводит к увеличению числа возбуждений и ионизаций в объеме, а следовательно, к изменению характеристик плазмы. Наложение магнитного поля вдоль оси стационарного тлеющего разряда низкого давления в неоне приводит к изменению радиальных зависимостей интенсивности спектральных линий и электрокинетических параметров плазмы /1/.

В данной работе изучалось влияние магнитного поля на некоторые характеристики ртутного высокочастотного разряда. Разряд возбуждался в цилиндрической кварцевой кювете длиной 200 мм, диаметром 30 мм. Плотность паров в кювете задавалась температурой отрезка со ртутью и изменялась в пределах (10^{-4} - 10^{-2}) мм рт.ст. Используемую в экспериментах ртуть предварительно очищали перегонкой в вакууме. Магнитное поле, направленное вдоль оси кюветы, создавалось при помощи соленоидов. Максимальное значение напряженности поля составляло 300 Э, что соответствовало току через соленоид около 5 А. Поскольку катушки соленоида одевались на возбуждающую обмотку ВЧ-генератора, нам не удалось добиться полной однородности магнитного поля.

Измерялись заселенности возбужденных уровней ртути 6^3P_{012} и 7^3S_1 , радиальные зависимости интенсивности спектральных линий. Все оптические измерения выполнялись в режиме синхронного детектирования. Использовался монохроматор с дифракционной решеткой 1200 штр/мм, излучение регистрировалось фотоумножителями ФЭУ-79 или ФЭУ-39. При изме-

рениях концентраций атомов ртути в состояниях 6^3P_{012} применялся метод поглощения на фоне спектральной линии с модуляцией светового потока от просвечивающего источника /2/. В качестве последнего служила высокочастотная безэлектродная ртутная лампа с высокой стабильностью излучения.

При определении концентраций поглощающих атомов учитывалась сверхтонкая структура спектральных линий. Соответствующие расчеты были выполнены нами с помощью ЭВМ для различных значений параметра \mathcal{L} , определяемого как отношение полуширин контуров линий испускания и поглощения. Данные о расстояниях между компонентами СТС интересующих нас линий взяты из работы /3/. На рис. I приведены полученные зависи-

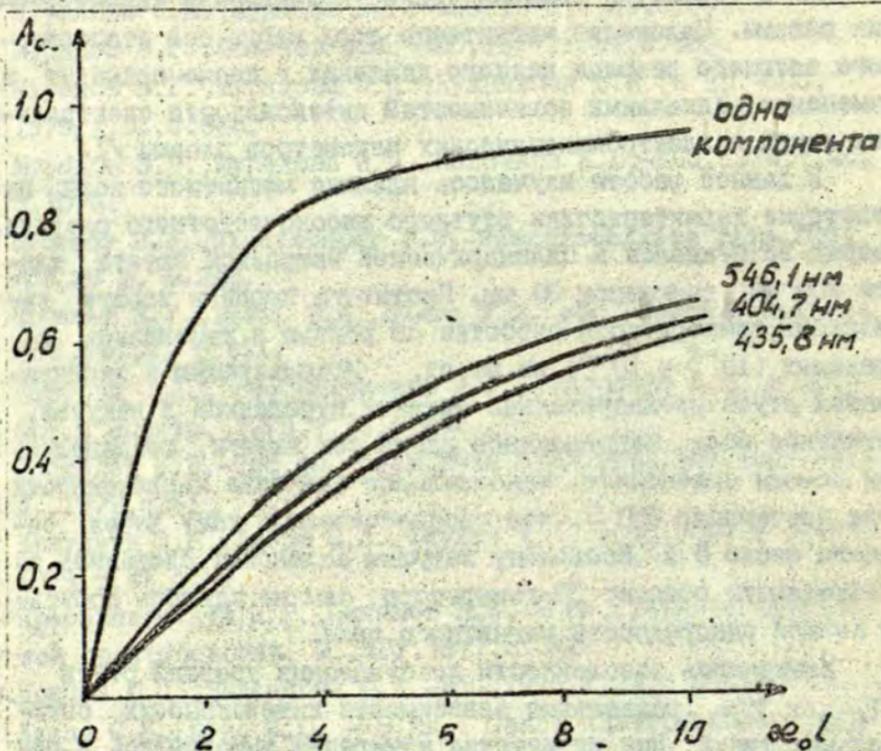


Рис. I. Зависимости относительного поглощения A_c от оптической плотности $x_0 l$ для линий видимого триплета ртути и линии, состоящей из одной компоненты.

мости относительного поглощения A_{λ} от оптической плотности $\kappa_{\lambda} l$ при $\alpha = 1$ для линий 546,1 нм ($7^3S_1 - 6^3P_2$) 435,8 нм ($7^3S_1 - 6^3P_1$) и 404,7 нм ($7^3S_1 - 6^3P_0$). Там же приведена зависимость A_{λ} ($\kappa_{\lambda} l$) для линии, состоящей из одной компоненты. Из рисунка видно, что учет влияния СТС может привести к значительным ошибкам при определении атомных концентраций. При наложении магнитного поля происходит зеемановское расщепление энергетических уровней. Однако проведенные оценки показали, что в нашем случае этим эффектом можно пренебречь.

На рис.2 представлены усредненные по радиусу кюветы зависимости концентраций атомов $Hg(6^3P_{012})$ от напряженности магнитного поля. Из рисунка видно, что при наложении поля происходит значительное возрастание заселенностей, в особенности на метастабильных состояниях. Рис.3 иллюстрирует аналогичную зависимость для относительной заселенности уровня $Hg(7^3S_1)$.

Нами были сняты радиальные характеристики интенсивности линий видимого триплета ртути. Типичные зависимости

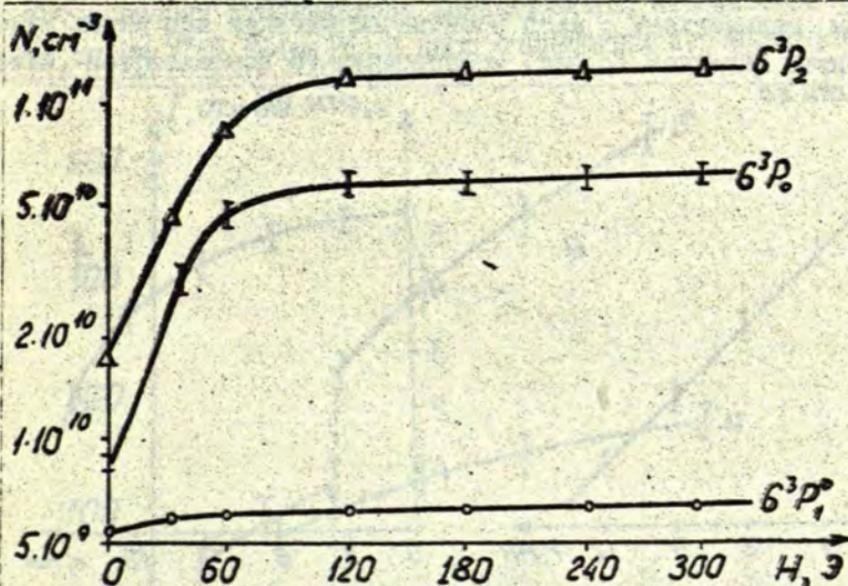


Рис.2. Зависимости концентраций атомов $Hg(6^3P_{012})$ от напряженности магнитного поля H ; $p(Hg) = 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

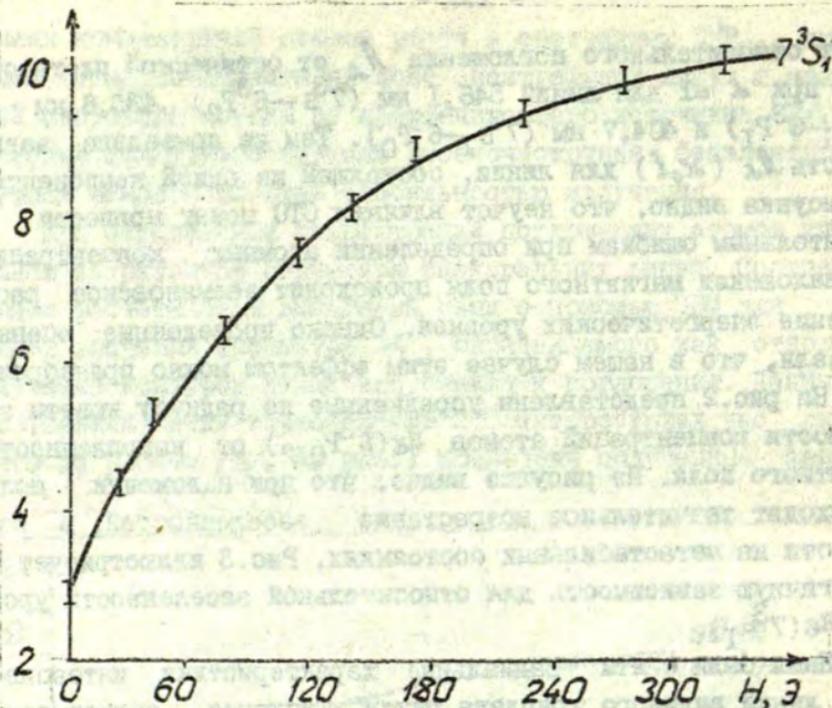


Рис. 3. Зависимость относительной заселенности уровня $Hg\ 7^3S_1$ от напряженности магнитного поля H ; $P(Hg) = 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

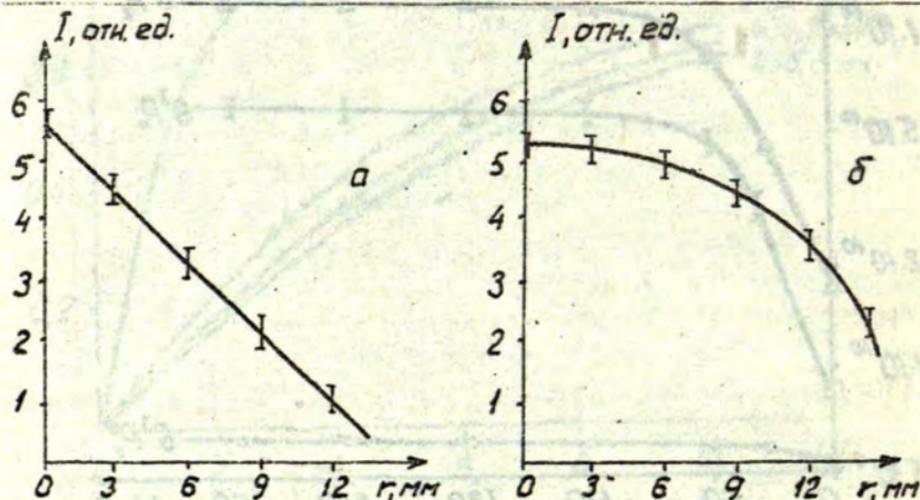


Рис. 4. Радиальные зависимости интенсивности $I(r)$ линии ртути 546,1 нм: а - без наложения магнитного поля, б - при наложении магнитного поля $H=300$ Э; $p(Hg) = 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

(линия 546,1 нм) приведены на рис. 4, а (без магнитного поля) и рис. 4, б (при наложении магнитного поля $H=300$ Э). Профиль радиального распределения яркости под действием поля резко меняет вид, приближаясь к прямоугольному. В стационарном тлеющем разряде /I/ также наблюдалось подобное изменение, однако профиль интенсивности линий при наложении поля приближался к бесселевскому.

Изменение радиального профиля интенсивности линий при наложении поля в стационарном разряде /I/ объясняется тем, что исчезает радиальное изменение функции распределения электронов по энергиям. Несомненно, что и в нашем случае различие радиальных профилей интенсивности линий при наличии поля и без него связано с изменением электрокинетических параметров плазмы. Различный же вид $I(r)$ у нас и в работе /I/ можно объяснить различием электрокинетических параметров плазмы для стационарного и ВЧ-разряда, что связано с характером их возбуждения.

Нами был обнаружен эффект скачкообразного изменения яркости линий при наличии магнитного поля с увеличением мощности, потребляемой ВЧ-генератором (рис. 5). Значение мощнос-

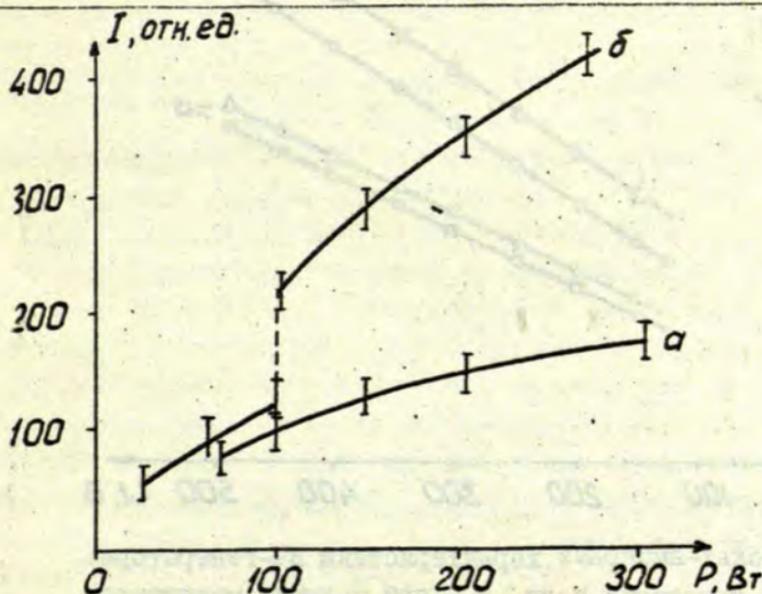


рис. 5. Зависимость яркости линии 546,1 нм от мощности, потребляемой ВЧ-генератором: а-без наложения поля, б-при наличии магнитного поля $H=300$ Э; $p(Hg)=2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

ти, при котором наблюдался такой скачок, уменьшалось с ростом плотности паров ртути. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с качественным изменением типа разряда.

Наложение магнитного поля приводит также к заметному увеличению доли полезной мощности, идущей непосредственно на возбуждение паров в ячейке. Это иллюстрирует рис.6, на котором приведены вольт-амперные характеристики возбуждающего генератора для различных условий его работы.

Наблюдаемый эффект увеличения яркости линий при наложении магнитного поля может найти практическое применение для улучшения оптических характеристик высокочастотных безэлектродных ламп. Магнитное поле может быть использовано также для модуляции их яркости.

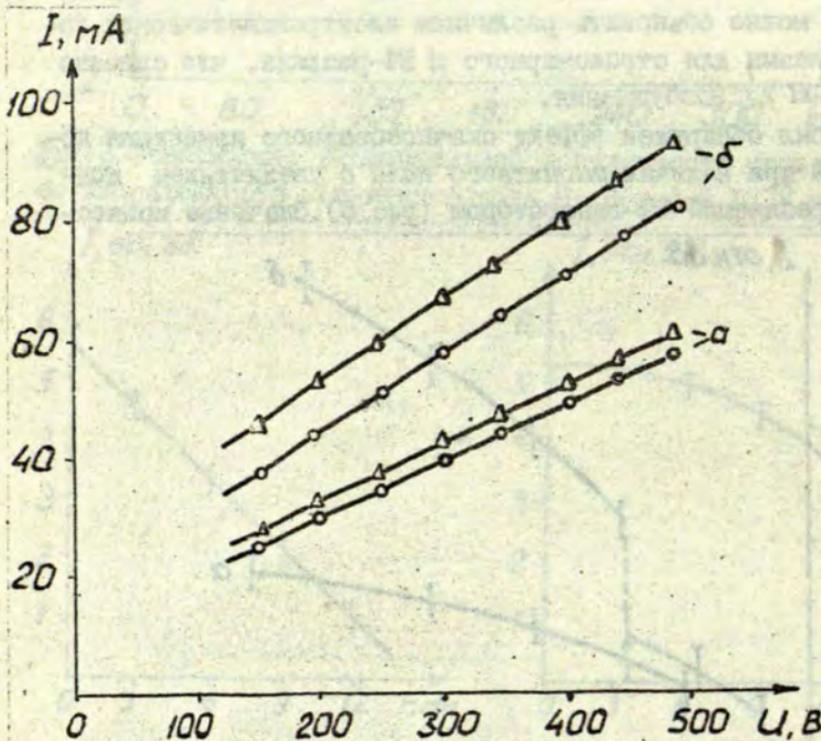


Рис.6. Вольт-амперные характеристики ВЧ-генератора: а — без наложения поля, б — при наличии магнитного поля $H=300$ Э; — о — без кюветы с парами, — Δ — при наличии кюветы с парами; $p(\text{Hg})=2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

Изложенные результаты следует рассматривать как предварительные и носящие полуколичественный характер. Для детального изучения влияния магнитного поля на характеристики ВЧ-разряда необходимо провести измерения параметров его электронной компоненты, поскольку именно эти параметры в основном определяют эффективность протекания элементарных процессов в плазме.

Л и т е р а т у р а

1. Миленин В.М. - Опт. и спектр., 1979, т. 46, с. 1209.
2. Фриш С.Э. - В кн.: 'Спектроскопия газоразрядной плазмы'. Л., Наука, 1970, с. 7.
3. Blaire J., Chantrel H. - J. Phys., 1957, t. 18, p. 193.

А. И. Калашникова,
В. И. Хуторщиков
(Ленинград)

К ВОПРОСУ О РАЗРАБОТКЕ ИСТОЧНИКА СВЕТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ

Известно, что высокочастотные безэлектродные спектральные лампы с парами металлов (ВБЛ) превосходят другие источники света по оптической плотности излучения, долговечности и простоте конструкции /1,2,3/. Благодаря этому в последнее десятилетие ВБЛ нашли широкое применение в экспериментах по оптической накачке, в атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном анализе, в ряде серийно выпускаемых приборов с оптической накачкой. За это время была разработана модель разряда в рубидиевых ВБЛ, проведены систематические исследования путей оптимизации источников света. Однако результаты, полученные при создании и совершенствовании выпускаемых промышленностью приборов, освещены в литературе недостаточно.

В настоящей работе на основе модели физических процессов в ВБЛ рассмотрены некоторые вопросы конструирования источников света для оптической накачки.

Источники света включают в себя спектральную лампу с держателем, термостат с окном для выхода оптического излучения и автогенератор с индуктором. Спектральная лампа представляет собой баллон сферической или цилиндрической формы с резервуаром для избытка металла, наполненный инертным газом. Возбуждение разряда в лампе осуществляется электрическим полем, создаваемым высокочастотным генератором. Разряд в ВБЛ может быть обусловлен как вихревым (Н-разряд), так и потенциальными (Е-разряд) полями /4,5/. Обычно в источниках света используется Н-разряд, характеризующийся высокой оптической плотностью излучения, хотя в последние годы возрос интерес и к Е-разряду, позволяющему заметно повысить КПД источников света. Важно, что возбуждение даже собственно Н-

разряда в реальных источниках света возможно лишь при условии предварительного возбуждения E-разряда /5,6/, благодаря чему напряжение зажигания H-разряда в источниках света существенно снижается по отношению к расчетному значению /7/. Возникающий в результате H-разряд характеризуется высокой концентрацией электронов, достигающей при отсутствии паров металла в лампах диаметром 13 мм значения 10^{19} эл.м⁻³ /8/. Такая высокая концентрация электронов определяет все особенности излучения ВВЛ. Например, высокая плотность оптического излучения обусловлена высокой эффективностью ионизации атомов металла, которые целиком ионизируются на расстоянии 0,1-2 мм от стенки лампы. При этом наибольшая концентрация атомов в основном состоянии возникает у стенки лампы, а возбужденных - на некотором удалении от нее /9/. Атомы в основном состоянии, находящиеся в промежутке между областью наибольшей концентрации возбужденных атомов и стенкой баллона, образуют поглощающий слой. Его оптическая толщина $\kappa_0 l$ может быть определена по отношению компонент $T_C - (J_1/J_2) T_C$, $S_{TC} - (J_1/J_2) S_{TC}$, из зависимости интенсивности излучения лампы J от температуры термостата и рассчитана по /9/.

Т а б л и ц а I
Оптическая толщина поглощающего слоя в лампе рубидия.

T, °K	J		$\kappa_0 l$	$(\frac{J_1}{J_2})_{TC}$	$(\kappa_0 l)_{TC}$	$(\frac{J_1}{J_2})_{S_{TC}}$	$(\kappa_0 l)_{S_{TC}}$	$\kappa_0 l$, расч. при	
	расч.	эксп.						$3 \cdot 10^{18}$ эл.м ⁻³	10^{19} эл.м ⁻³
348	1	1						0,12	0,04
363	2,2	2,2		1,98	0,05				
373	4,5	4,5		1,85	0,4			0,6	0,2
378	7,2	7,0	0,1	1,75	0,8	1,20		1,2	0,4
383				1,56	2,2	1,20		2,1	0,7
388	13,5	10,5	0,75	1,50	2,4	1,20	4,4	3,0	1,0
393	19,0	13,0	1,2	1,40	3,2	1,16	5,0	3,6	1,2
403	30	16	5,3	1,28	5,8	1,15	5,3	6,6	2,2

Интенсивность линии рубидия 780 нм определялась при мощности разряда $W = 1,8$ Вт, отношение компонент ТС и СТС - при $W = 1,2$ Вт. Лампа имела короткий ($l_1 = 2$ мм) резервуар и крепилась к термостату металлическим держателем.

Учитывая недостаточное аппаратурное разрешение в случае исследования СТС, различие в мощности разряда и влияние паров металла на разряд при повышенных температурах, рассчитанные и определенные различными способами, значения оптической толщины согласуются неплохо, и видно, что при увеличении концентрации электронов оптическая толщина уменьшается (табл. I). Если пренебречь реабсорбцией, интенсивность излучения по /9/ определяется следующим выражением:

$$J_{ko} = h\nu_{ko} n(T) Q_{ok} \left\{ \int_0^R \left[1 - \frac{f(a, x)}{\Gamma(a)} \right] \sin \frac{\pi x}{2R} dx \right\} \left\{ 1 + \frac{l_1}{\Gamma(a)} \left[\frac{1}{l_1^* (2R)} \right]^{2/a} \right\}^{-1} \quad (I),$$

где ν_{ko} - частота оптического перехода; $n(T)$ - концентрация пара металла; Q_{ok} - вероятность возбуждения атомов металла; $f(a, x)$ - неполная Γ -функция; l_1^* - длина пробега атома металла до ионизации в среде; R - радиус лампы.

Следует отметить, что эту формулу получили, исходя из предположения, что примесь мала, и температура электронов по объему лампы постоянна. Кроме того, предполагалось распределение электронов $n_e = \bar{n}_e \cos \frac{\pi x}{R}$, а не более точное $n_e = \bar{n}_e \frac{\sin \frac{\pi x}{R}}{\frac{\pi x}{R}}$ использование которого усложняет выведение уравнения (I), однако не влияет на окончательный результат, если учесть сделанные при выводе допущения.

Как видно из уравнения (I), табл. I и рис. I, интенсивность излучения источника света определяется практически температурой капли металла, и, меняя последнюю, можно изменять интенсивность излучения в больших пределах. Форма контура линии излучения при достаточно больших мощностях в разряде ($W > 2$ Вт и $T < 378^\circ\text{K}$ в лампах 13 мм) гауссовская. Однако при повышении температуры или уменьшении мощности генератора линии излучения уширяются за счет реабсорбции. Наибольшая интенсивность излучения в оптимальном режиме ламп диаметром 10 мм, наполненных рубидием, по /2/ составляет $6,9 \cdot 10^{17}$ фот. с^{-1} . Для увеличения потока следует увеличивать размеры лампы. Например, при использовании лампы диаметром 40 мм при постоянных n_e и

Г поток достигает $\Phi = 10^{19}$ фот.с⁻¹.

При оптимизации источника света не следует забывать, что оптическая система собирает лишь часть излучения лампы. Например, линза с $F=45$ мм и диаметром 40 мм собирает лишь 13 % полного потока от лампы размером 10 мм, параболический рефлектор того же диаметра - примерно 25 %. При использовании цилиндрических ламп рефлектор может собирать 50 % и более света от лампы. Важно отметить, что форма баллона при условии возможности создания заданной концентрации электронов не имеет принципиального значения, так как основные характеристики Н-разряда определяются пристеночными эффектами. Надо лишь при варьировании формы и размера ламп стремиться к поддержанию той концентрации электронов и атомов металла в области излучающего слоя, которая обеспечивает необходимые характеристики линии излучения.

Воспользовавшись уравнением (I) и зависимостью упругости пара рубидия от температуры /10/, оценим влияние не-

I , отн. ед.

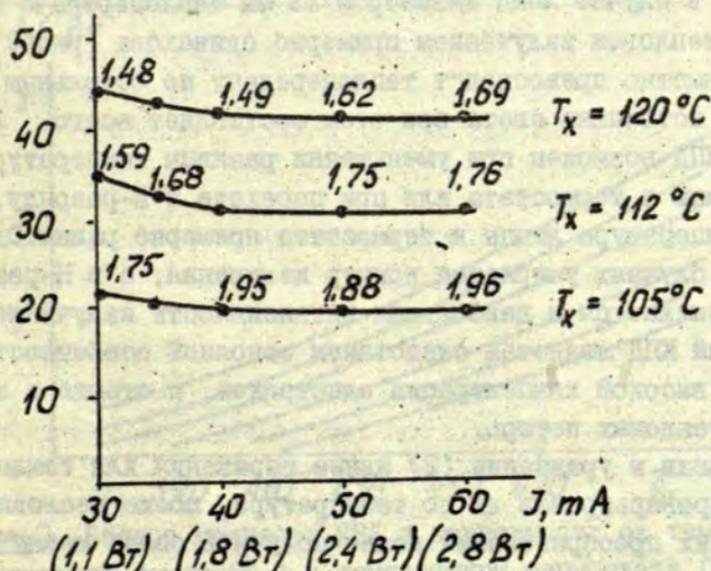


Рис. I. Зависимость интенсивности линии 780 нм от тока генератора (мощности разряда) и от температуры резервуара с металлом (T_x). На кривых отложено также отношение компонент тонкой структуры, характеризующей самопоглощение в разряде.

стабильности температуры на интенсивность излучения лампы:

$$J_{ko} \frac{dJ_{ko}}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dn(T)}{dT} = -\frac{B}{T^2} + C + \frac{D}{T} \lg e - \frac{1}{T},$$

где $B=45296$ °К, $C=0,000581$ °К⁻¹, $D=-2,991$.

Нетрудно убедиться, что при $T=378$ °К для поддержания интенсивности излучения с точностью 1 % нестабильность температуры должна быть не более 0,16 °К.

Температура сконденсированного в резервуаре металла устанавливается в результате сложных тепловых процессов, для исследования которых надо построить тепловой баланс лампы:

$$W = W_T + W_K + W_{K\partial} \pm W_{\partial} + W_B + W_O, \quad (2)$$

где $W = W_T \eta$ - мощность, выделяющаяся в разряде; $W_T, W_K, W_{K\partial}, W_{\partial}, W_B$ - теплопередача соответственно за счет теплового излучения, конвекции, по индуктору (кондукция), по держателю, через отверстие для выхода оптического излучения; W_O - мощность оптического излучения источника света.

Подробный анализ, проведенный авторами работы /II/, показал, что в случае лампы диаметром 13 мм теплопередача конвекцией и тепловым излучением примерно одинакова (рис.2), но при этом заметно превосходит теплопередачу по остальным каналам. КПД источника света при этом составляет всего лишь 1 %. Рост КПД возможен при уменьшении разницы температур баллона лампы и термостата или при переходе к Е-разряду, при котором температура лампы и термостата примерно равны. Однако в обоих случаях уширяется контур излучения, а в Н-разряде по /2/ снижается и наибольшая интенсивность излучения. Столь низкий КПД является следствием основной особенности Н-разряда - высокой концентрации электронов, а отсюда и значительных тепловых потерь.

Подставив в уравнение (2) явные выражения для тепловых потоков и проварьировав их по температуре, после несложных, но громоздких преобразований можно получить связь между стабильностью интенсивности излучения и стабильностью поля температур в термостате /II/. Из данной работы видно, что при увеличении теплопроводности участка металл в резервуаре - термостатируемая поверхность - несколько возрастает требования к стабильности температуры держателя, к стабильности же

мощности генератора, температуре термостата и другим параметрам снижаются. Одно из основных условий при разработке источника света - выбор конструкции узла крепления лампы. Оптимальной является конструкция источника света с отдельными термостатами для баллона лампы и для резервуара с металлом. Однако такая конструкция весьма сложна, и нам удалось ее реализовать лишь в экспериментальных источниках света с лампами диаметром 30-40 мм. Более простым решением является расположение удлиненного резервуара лампы в держателе с высокой теплопроводностью, находящемся в тепловом контакте с термостатируемой поверхностью. При необходимости обеспечить быстрый выход в режим (5 - 10 мин) используются лампы с коротким резервуаром ($l_2 = 1-2$ мм), укрепленные на текстолитовых держателях. Оптимальная температура в этом случае 343-358 °К, в то время как в случае применения металлического держателя - 393-403 °К. Для приклеивания лампы к держателю используется клей эластосил.

Ввиду чувствительности лампы к внешним даже весьма слабым полям (порядка 80 А.м^{-1}) обмотку обогрева необходи-

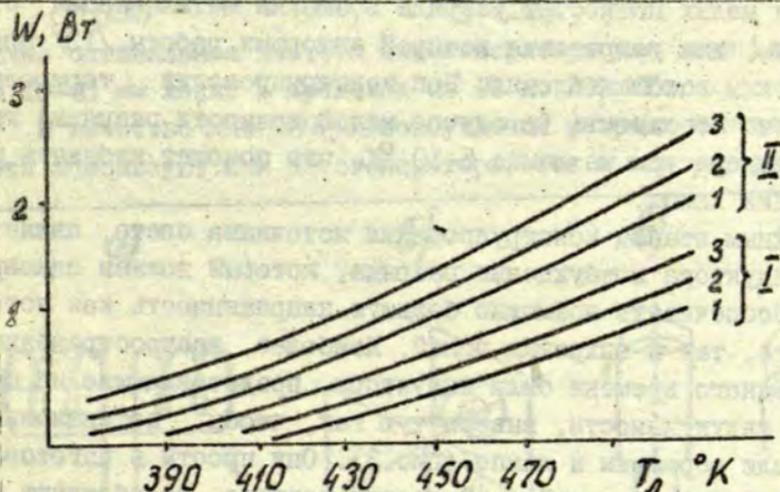


Рис.2. Баланс мощности ВБЛ в зависимости от температуры поверхности лампы (T_L) и температуры термостата (T_T): I - мощность теплообмена тепловым излучением; II - мощность теплообмена излучением и конвекцией. 1, 2, 3 - температуры термостата T_T 383, 363, 343 °К.

мо выполнять в виде бифиляра, использовать плавный режим регулировки и устанавливать магнитные экраны, уменьшающие влияния внешних полей.

Долговременные характеристики источника излучения определяются стабильностью упругости пара металла, давления газа и прозрачностью стекла для оптического и электромагнитного излучения. Вследствие высокой концентрации ионов в лампе происходит постепенное уменьшение количества металла и давления газа. Снижение скорости выгорания может быть достигнуто уменьшением концентрации ионов, но при этом, как уже отмечалось, изменяется контур излучения. Другой путь заключается в увеличении количества металла и давления газа и использовании специальной технологии изготовления ламп /12/. При напуске рубидия в количестве более 0,1 мг и криптона при давлении 3-4 мм рт.ст. долговечность лампы существенно превосходит 10 000 ч. При использовании ламп с короткими резервуарами для исключения миграций металла рубидия напускают не более 0,2 мг.

При малых мощностях разряда возможна металлизация стенок лампы, для устранения которой авторами работы /13/ предложен режим восстановления. При конструировании термостата необходимо обеспечить (в случае малой мощности разряда) градиент температуры на лампе 5-10 °К, что поможет избежать металлизации лампы.

Важным этапом конструирования источника света является выбор индуктора возбуждения разряда, который должен одновременно обеспечивать возможно большую напряженность как потенциального, так и вихревых полей. Наиболее распространенными до последнего времени были индукторы, представляющие из себя катушку индуктивности, вывернутую так, чтобы потенциальные витки были обращены к лампе (рис.3). Они просты в изготовлении, обеспечивают устойчивый поджиг разряда, но обладают плохой воспроизводимостью и виброустойчивостью и имеют довольно большие размеры. Эти недостатки и побудили к разработке других видов индукторов: печатных (рис.3,б,в) и намотанного непосредственно на лампу тонким проводом (\varnothing 0,2 - 0,3 мм). Сравнительное исследование индукторов показало, что наибольшей

технологичность и воспроизводимость обладают печатные индукторы, которые, однако, неэффективны в смысле возбуждения Н-разряда, из-за чего напряжение зажигания и мощность в рабочем режиме возрастают примерно на 10-15 % по сравнению с индукторами, изображенными на рис. 3, а, г. Индуктор, изображенный на рис. 3, г, не уступает остальным по электрическим характеристикам, обладает меньшими габаритами, виброустойчив, но менее технологичен в изготовлении. При разработке и исследовании индукторов надо иметь в виду, что в транзисторных автогенераторах из-за потерь в транзисторе от индуктора не требуется высокая добротность. Достаточно перед зажиганием иметь добротность порядка 150, а после зажигания - 20-40.

Из модели разряда вытекает, что, вопреки распространенному мнению [2, 14, 15], частота возбуждающего поля не играет роли в формировании контура излучения. Однако скин-эффект значителен, и он влияет на эффективность передачи мощности в разряд. В соответствии с [16] можно рекомендовать следующий критерий для выбора рабочей частоты:

$$\frac{0,5 \cdot 10^9}{\sigma^2 (2R)^2} < f \text{ (Гц)} < \frac{1,5 \cdot 10^9}{\sigma^2 (2R)^2}$$

Обычно оптимальная частота автогенератора для ламп диаметром 10-40 мм лежит в пределах от 10 до 200 МГц.

В качестве генераторов возбуждения разряда в источниках света используют как автогенераторы, так и генераторы с уси-

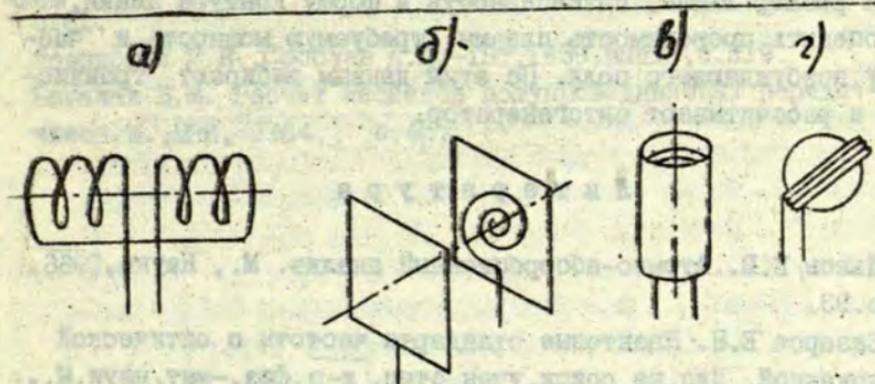


Рис. 3. Индукторы для возбуждения разряда в безэлектродных спектральных лампах.

лителем мощности. Последние проще в настройке и в согласовании с нагрузкой, но более громоздки и сложны. Поэтому значительно чаще используются автогенераторы, собранные по схеме емкостной трехточки (схема Клаппа /17/). В сравнении с ламповыми транзисторные автогенераторы сложнее в настройке и требуют специальных мер по уменьшению уровня наводок, но меньше по габаритам, экономичнее, а главное, долговечнее и надежнее. Стабилизация мощности в диапазоне температур (стабилизация частоты не требуется) осуществляется либо подбором резистора в цепи эмиттера, либо помещением всего автогенератора в термостат. В зависимости от необходимой выходной мощности (W примерно пропорциональна R^3) автогенераторы для источников света для оптической накачки собираются на транзисторе 2Т904А ($W < 4$ Вт), 2Т909А (3 Вт $< W < 8$ Вт), 2Т912А (7 Вт $< W < 30$ Вт).

Таким образом, модель разряда в БЕМ позволяет провести последовательный выбор основных параметров источника света. Для этого, исходя из требуемой интенсивности, формы контура и долговременной стабильности, выбирают размер, форму и наполнение ламп. В зависимости от необходимого времени выхода в режим, стабильности в диапазоне температур окружающей среды, устойчивости к механическим воздействиям выбирают конструкцию лампы, ее крепление и вид термостата. Зная размер лампы, интенсивность и форму контура линии, можно оценить проводимость плазмы, требуемую мощность и частоту возбуждающего поля. По этим данным выбирают транзистор и рассчитывают автогенератор.

Л и т е р а т у р а

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный анализ. М., Наука, 1966, с.93.
2. Базаров Е.Н. Квантовые стандарты частоты с оптической накачкой. Дис. на соиск.учен.степ. д-р. физ.-мат. наук. М., 1971, с.55.
3. Жеребенко А.В. Исследование вч безэлектродных ламп и применение их в атомно-абсорбционной спектроскопии. Дис.

на соиск.учен.степ.канд.физ.-мат.наук, Алма-Ата, 1972, с.24.

4. Бабат Г.И. - Вестник электропромышленности, 1942, №2, с.3.
5. Семенов С.В., Хуторщиков В.И. - Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОТ, 1977, вып. 12, с. 116.
6. Семенов С.В., Смирнова Г.М., Хуторщиков В.И. - Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОТ, 1980, с. 115.
7. Бурмистров А.В., Манюшкин Ю.В. - ЖТФ, 1976, т. 46, с. 2517.
8. Хуторщиков В.И., Юшина Г.Г. - Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОТ, 1978, вып. 4, с. 54.
9. Семенов С.В., Хуторщиков В.И. - Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОТ, 1977, вып. 12, с. 120.
10. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., АН СССР, 1961, с. 367.
11. Семенов С.В., Хуторщиков В.И. - ВИМИ, 1976.
12. Хуторщиков В.И. - Вопр. радиоэлектроники. Сер. ОТ, 1975, вып. 2, с. 114.
13. Шеронов А.П., Сапожников Ю.М., Селиванов С.И. и др. Техника средств связи. Сер. РИТ, 1978, вып. 2, с. 62.
14. Алексеев Э.И. Световые сдвиги в стандартах частоты с оптической накачкой F^{87} . Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. М., 1974, с. 20.
15. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. М., Наука, 1980, с. 61.
16. Ровинский Р.Е., Соболев А.Ц. - ТВТ, 1968, вып. 2, с. 219.
17. Богачев В.М. Расчет каскадов полупроводниковых передатчиков. М., МЭИ, 1964, с. 45.

А.П. Круминьш, А.Я. Скудра
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ИНТЕРФЕЙС ДЛЯ СОПРЯЖЕНИЯ ЭВМ ДЗ-28 С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКОЙ

Контуры спектральных линий являются богатым источником информации при решении различных вопросов оптической диагностики плазмы. Для улучшения качества исследования контуров была создана установка автоматической регистрации результатов /1/. Однако трудоемким остался процесс ввода данных в ЭВМ. Чтобы облегчить его, разработана система прямого подключения ЭВМ к установке регистрации контуров спектральных линий. В этой системе использовано специализированное управляющее вычислительное устройство "Электроника ДЗ-28". Длительность исполнения микрокоманды этой микро-ЭВМ 2 мкс и объем памяти оперативного запоминающего устройства 16 К.

Интерфейс выполнен для подключения ЭВМ "Электроника ДЗ-28" к реверсивному счетчику Ф5007, цифровому вольтметру В7-16 и цифropечатающему устройству Ф5033 по блок-схеме, приведенной на рис.1. Обращение к счетчику Ф5007 происходит при подаче с клавиатуры ЭВМ или по программе двухшаговой команды: 1-й шаг - 04 10, 2-й шаг 00 02. По этой команде сигналы управления X3, Y3 (код 0101 0000) поступают на дешифратор группы ПУ (ДПУ), который выделяет значения X3=5, Y3=0, соответствующие обращению ко второй группе ПУ. Сигнал на шинах X2, Y2 (код 0010 0000), соответствующий второму шагу команды, подается на дешифратор номера ПУ (ДНПУ). Выделяются значения X2=2, Y2=0. Сигналы с выхода ДПУ и ДНПУ открывают ключи Кл, информация со

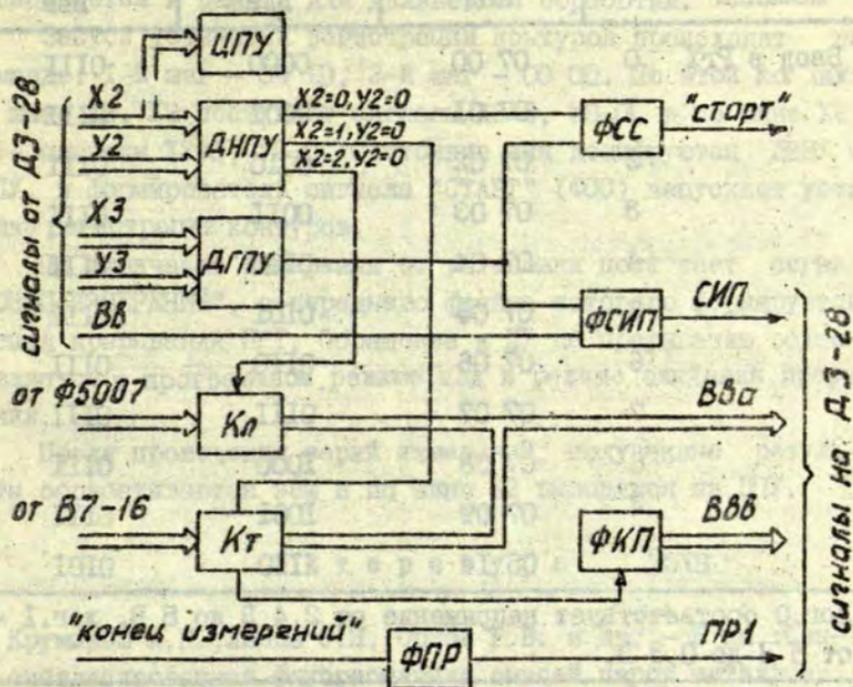


Рис. 1. Блок-схема интерфейса. ЦПУ - цифропечатающее устройство, ДНПУ - децифратор номера ЦУ, ДГПУ - дешифратор группы ЦУ, ФСС - формирователь сигнала старта, ФСИП - формирователь импульса СИП, Кл - ключи, Кт - коммутатор, ФКП - формирователь команды ПУСК, ФПР - формирователь сигнала прерывания.

счетчика Ф5007 в параллельно-последовательном коде 1-2-4-8 преобразуется в операционный код ЭВМ (табл. 1) и передается на шину ввода Вва, Ввв. Передача каждого байта сопровождается периферийным синхронимпульсом СИП, который выдает формирователь СИП (ФСИП). СИП формируется отрицательным переходом сигнала Вв с задержкой, необходимой для установки сигнала на шине Вва, Ввв. После ввода информации, получен-

Т а б л и ц а I
Операционные коды ЭВМ ДЗ-28

Команда		Код	Вва	Ввв
Ввод в РгХ	0	07 00	0000	0111
	1	07 01	0001	0111
	2	07 02	0010	0111
	3	07 03	0011	0111
	4	07 04	0100	0111
	5	07 05	0101	0111
	6	07 06	0110	0111
	7	07 07	0111	0111
	8	07 08	1000	0111
	9	07 09	1001	0111
ПУСК		05 14	1110	0101

Лог.0 соответствует напряжению от 2,4 В до 5 В, лог.1 - от 0 В до 0,3 В.

ной со счетчика Ф5007, формирователь команды ПУСК (ФКП) формирует код команды ПУСК (05 14). ЭВМ переходит в программный режим. Таким образом информация из реверсивного счетчика вводится в регистр РгХ ЭВМ.

Обращение ЭВМ к вольтметру происходит по команде: 1-й шаг - 04 10, 2-й шаг - 00 01. Сигналы с выхода ДПЧ и ДНЧ поступают на разрешающий вход коммутатора. Первый синхронимпульс Вв к выходу коммутатора подключает старший разряд вольтметра В7-16. Двоично-десятичный код преобразуется в операционный код ЭВМ и подается на шину Вва, Ввв. Посылается СИП. Когда код принят, с ЭВМ поступает следующий сигнал Вв. Выводятся на ЭВМ остальные разряды числа. После ввода в РгХ младшего разряда числа ФКП формирует код команды ПУСК, и ЭВМ переходит на программный режим.

Для исключения помех на шины ввода предусмотрен повтор-

ный ввод информации. Число, принятое с ПУ, пересылается в регистр PгУ. ЭВМ повторно обращается к ПУ и записывает информацию с ПУ в регистр PгХ. Если $(PгХ) = (PгУ)$, информация записывается в память для дальнейшей обработки.

Запуск установки регистрации контуров происходит по команде: 1-й шаг - 04 10, 2-й шаг - 00 00. По этой команде по шине X3, У3 поступают сигналы X3=5, У3=0, а по шине X2, У2 - сигналы X2=0, У2=0. Состояние шин дешифруются ДНПУ и ДУПУ, и формирователь сигнала "СТАРТ" (ФСС) запускает установку регистрации контуров.

По окончании измерения от установки поступает сигнал "КОНЕЦ ИЗМЕРЕНИЙ", с переднего фронта которого формируется сигнал прерывания ПР1. Обращение к ПУ по прерыванию осуществляется в программном режиме или в режиме ожидания прерывания.

После проведения серий измерений, полученные результаты обрабатываются ЭВМ и по шине X2 выводятся на ЦПУ.

Л и т е р а т у р а

- Г. Круминьш А.П., Лиена С.Я., Орлов Р.В. и др. - В кн.: Сенсифицированная флуоресценция смесей паров металлов.
Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1977, вып. 6, с. 138.

А. Ж. Викопа
ИМП АН ЛатвССР
(Рига)

Э. А. Цирулис, У. В. Янсон
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

РЕГИСТРАТОР БЫСТРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

В экспериментальной физике приходится исследовать переходные процессы. Если такой процесс происходит медленно, то для его исследования можно использовать стандартную измерительную аппаратуру, регистрирующую результаты измерений в аналоговой или дискретной форме. Для исследования быстрых переходных процессов удобно использовать быстродействующий аналого-цифровой преобразователь (АЦП), снабженный оперативным запоминающим устройством (ОЗУ) /1/. Блок-схема регистратора представлена на рис. 1.

Регистрация сигнала проходит два цикла - цикл записи и цикл вывода результатов измерений.

В цикле записи исследуемый сигнал поступает на вход АЦП. В АЦП сигнал квантуется, преобразуется в цифровую форму и записывается ОЗУ. Емкость ОЗУ 256x8 бита. Синхронную работу АЦП и ОЗУ обеспечивает тактовый генератор. Частота тактового генератора 10 МГц стабилизирована кварцем. Частота выборки устанавливается с помощью делителя записи. Делитель сдвига обеспечивает задержку начала записи. Запуск записи можно произвести от исследуемого сигнала или от внешнего сигнала.

В цикле вывода результатов измерений тактовые импульсы от генератора поступают в регистр адресов через делители вывода. Выбранная частота вывода обеспечивает подключение к регистратору медленных двухкоординатных механических самопишущих приборов или электронных осциллографов. Сигнал от ОЗУ и регистра адресов поступает через цифро-аналоговые преобразователи ЦАПУ и ЦАПХ во внешние регистрирующие устройства. К ОЗУ и регистру адресов подключены преобразователи двоичного кода в десятичный 2/10ПК. К выходам преобразователей 2/10ПК подключены индикаторы У и Х для визуального наблюдения мгновенных значений.

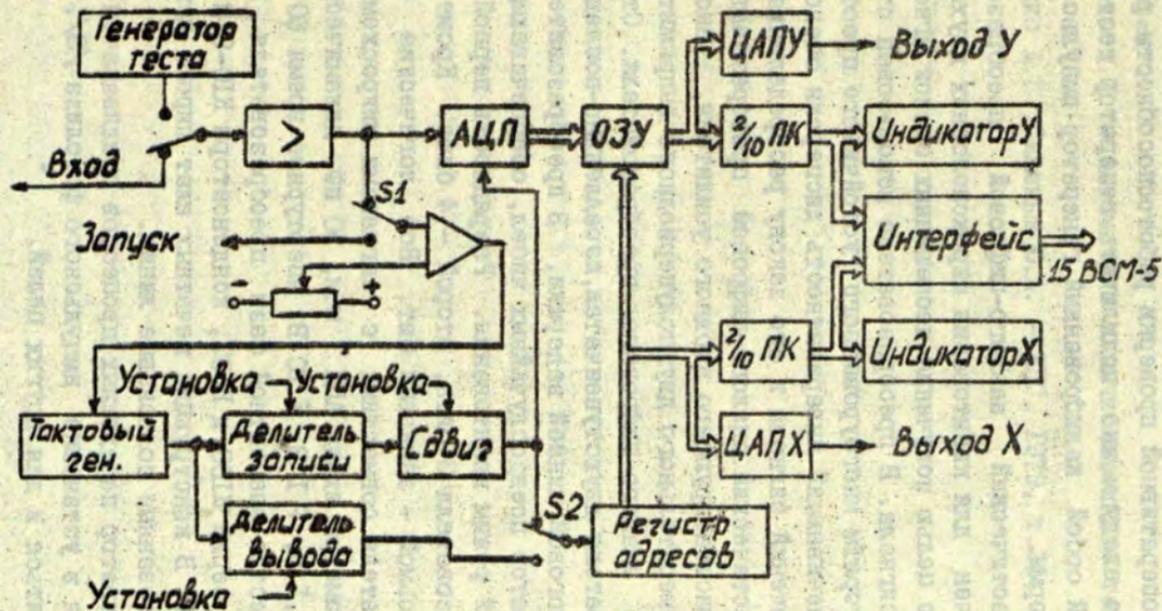


Рис.1. Регистратор быстрых переходных процессов.

венных значений исследуемого процесса. Предусмотрена возможность через интерфейс подключить к регистратору ЭВМ ИБСМ-5 и ДЗ-28.

Для оперативной проверки работоспособности регистратора к его входу можно подключить генератор теста, представляющий собой калиброванный генератор импульсов треугольной формы.

Стохастический аналого-цифровой преобразователь предназначен для квантования широкополосных двухполярных сигналов с целью получения несмещенных оценок мгновенного значения сигнала. В преобразователе использован стохастический алгоритм многоуровневого устойчивого преобразования, обеспечивающий инвариантность дисперсии оценок мгновенных значений сигнала к его закону распределения /2/.

Стохастический аналого-цифровой преобразователь состоит из масштабирующего входного усилителя, высокочастотного измерительного двухполупериодного выпрямителя и собственно аналого-цифрового преобразователя. Структура преобразователя двухступенчатая, параллельно-последовательная, с аналоговой линией задержки. В преобразователе имеется генератор псевдослучайных чисел, обеспечивающий стохастический режим квантования. Разрядность первой ступени преобразователя 3 бита, второй - 4 бита. Кроме того, имеется восьмой - знаковый бит. Все логические сигналы преобразователя совместимы с сигналами микросхем серий К155. Параметры входа АЦП: 1 МОм, 50 пФ, динамический диапазон $\pm 0,1$ В, ± 1 В, ± 10 В, апертурное время 60 нс.

В качестве элементной базы преобразователя выбраны микросхемы серий К100 и К597, конденсаторы К10-9 и резисторы С1-29В. В конструкции печатных плат широко использованы согласованные полосковые линии.

Регистратор переходных процессов предназначен для использования в установке импульсного фотолиза /3/, но может применяться и для других целей.

Л и т е р а т у р е

1. Система "DL -2000". Проспект фирмы "Date Laboratories Limited".
2. Виксна А.Ж. - Автоматика и вычислительная техника, 1980, № 2, с.78.
3. Убелис А.П., Силиньш Ю.А. - МПС, 1979, т.31, с.755.

А. П. Круминьш, А. Х. Стродс, У. В. Янсон
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ФОРМИРОВАТЕЛЬ ЗАДАННОГО ЧИСЛА ИМПУЛЬСОВ

При настройке электронного оборудования часто бывает необходимо подать на вход определенное количество импульсов. Цель настоящей работы — создать простую и надежную схему формирователя заданного числа импульсов.

Принципиальная схема формирователя представлена на рис. 1. Формирователь состоит из генератора тактовых импульсов, делителей и триггера. Генератор тактовых импульсов выполнен на микросхемах D1.1, D1.2. Частота генератора $f = 1/RC$. Инвертированный сигнал с генератора подается на счетные входы делителей D4, D5, D6. Делитель, в основе которого лежит микросхема KI551BE3 /1/, выдает от 1 до 63 импульсов на выходе Z на каждые 64 входных импульса. Подавая на входы V1 ... V32 соответствующие кодовые комбинации, можно управлять выдачей импульсов на выходе делителя. Число импульсов на выходе делителя равно $N = V1 \cdot 2^0 + V2 \cdot 2^1 + V4 \cdot 2^2 + V8 \cdot 2^3 + V16 \cdot 2^4 + V32 \cdot 2^5$ /2/.

Импульс в промежутке между 63-м и 64-м тактовыми импульсами на выходе P микросхемы D4 и D5 используется для управления счетом в следующем делителе. Таким образом можно получить $N = (64^k - 1)$ импульсов, где K — количество делителей. Выходные сигналы суммируются логической схемой ИЛИ D2.3. Триггер D3 служит для пуска и остановки формирователя. При нажатии кнопки и "ПУСК" или подаче на вход "ПУСК" импульса переключается триггер D3. Нулевое напряжение на его инверсном выходе разрешает счет в делителях D4, D5, D6. Импульс с выхода P делителя D6 переключает триггер в исходное состояние. Напряжение +5В

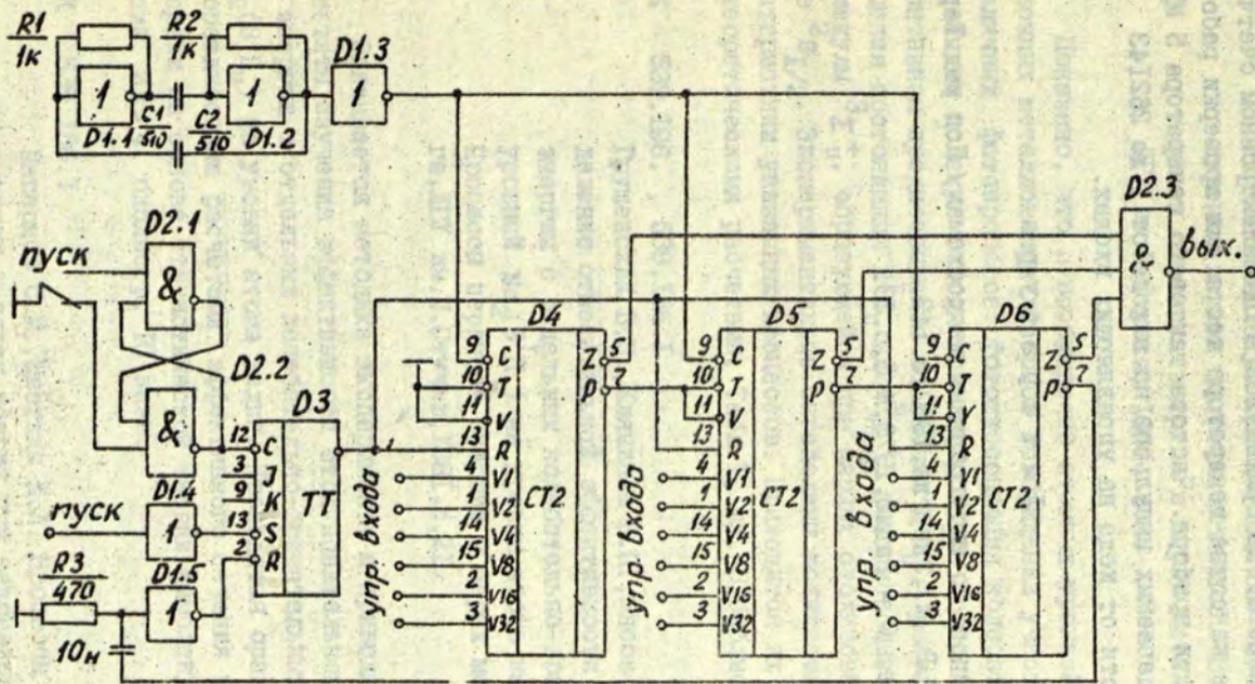


Рис. 1. Схема принципиальная электрическая формирователя заданного числа импульсов.
 D1 - К155ЛН1, D2 - К155ЛА4, D3 - К155ТВ1, D4 ... D6 - К155ИЕ8.

на его инверсном выходе блокирует делители $D4$, $D5$, $D6$ на входах R .

Формирователь применялся в одноэлектронном счетчике фотонов в качестве генератора теста для проверки работоспособности прибора. Частота тактового генератора 5 МГц. Число выдаваемых импульсов на выходе от 1 до 262143 в зависимости от кода на управляющих входах.

Л и т е р а т у р а

1. Справочник по интегральным микросхемам / Под ред. Тарабрина Б.В. М., Энергия, 1980, с.143.
2. Алексеев С. - Радио, 1978, № 5, с.38.

УДК 539.186

Янсон М.Л. Исследование процессов возбуждения атомов и молекул при поглощении лазерного излучения парами щелочных металлов. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с.3.

Показано, что в возбуждении атомных уровней в парах щелочных металлов при лазерном возбуждении участвуют 3 различных фотопроцесса: фотодиссоциация колебательно-возбужденных молекул основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$; спонтанная преддиссоциация состояния $S^1\Pi_u$ в результате возмущения состояниями $V^1\Pi_u$ или $3^3\Sigma_g^+$; фотодиссоциация квази-молекулы $3^3\Sigma_u^+$, образующейся при парных столкновениях атомов $2^2S_{1/2}$. Экспериментально определены количественные характеристики указанных процессов. Приводится их сравнение с теоретическими расчетами. Табл. I, ил. 3, библиогр. 18 назв.

УДК 539.196. , 539.186.1

Грушевский В.Б., Клявиньш Я.П., Янсон М.Л. Определение относительной эффективности переноса энергии с отдельных колебательно-вращательных уровней $Na_2(V^1\Pi_u)$ на уровни атома калия. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов, Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с.21.

Описывается методика эксперимента и приводятся результаты изучения эффективности столкновительного переноса энергии с отдельных колебательно-вращательных уровней $Na_2(V^1\Pi_u)$ на уровни атома калия. Проводится сравнение с теоретическими расчетами эффективного сечения переноса энергии на основе статистической теории бимолекулярных реакций. Ил. 4, библиогр. 10 назв.

УДК 539.186.1

Папернов С.М., Шведьда Ж.Л. Процессы переноса энергии в парах натрия при резонансном возбуждении уровня 3^2P . - В кн.: Процессы переноса

энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 31.

Экспериментально изучены относительные эффективные сечения возбуждения высоких электронных состояний атома натрия ($E=3,2 - 4,8$ эВ) при столкновении двух резонансно возбужденных атомов 3P . Получена оценка абсолютного эффективного сечения фоторекомбинации атомов 3P и 2S с излучением в В \rightarrow X полосе. Табл. 1, ил. 4, библиогр. 15 назв.

УДК 539.196

Суворов А.Е., Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С. Кинетика релаксации заселенности при тепловом движении молекул через лазерный луч. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 42.

Расчитана кинетика восстановления термической заселенности оптически опустошенного уровня основного электронного состояния двухатомных молекул вследствие их теплового движения через лазерный луч. Экспериментально проверены теоретические положения на примере уровня ($v''=1, J''=72$) $X^1\Sigma_g^+$ молекул калия K_2 . Ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 539.196

Аузиньш М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Кинетика релаксации заселенности основного состояния K_2 при соударениях с Ar и Kr. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 50.

Исследована зависимость скорости релаксации заселенности колебательно-вращательного уровня ($v''=1, J''=72$) основного электронного состояния молекулы K_2 в зависимости от концентрации примесного газа Ar и Kr. Определены сечения релаксации указанного уровня молекулы K_2 в соударениях с атомами инертных газов Ar и Kr. Ил. 3, библиогр. 13 назв.

УДК 539.184 + 535.331

Богданова И.П. Роль ионно-молекулярных реакций в заселении возбужденных атомных уровней кадмия и цинка электронами. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1981, с.57.

Статья посвящена изучению заселения возбужденных уровней атомов и ионов кадмия и цинка в электронном пучке при давлении $(0,1 - 15) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и энергии электронов до 200 эВ. Показано, что в заселении некоторых уровней большую роль играет диссоциация долгоживущих возбужденных молекулярных ионов, образующихся у поверхностей электродов электронной пучки и движущихся хорошо сколлапсированным пучком в зоне прохождения электронного пучка в пространстве наблюдения. Ил. 7, библиогр. 14 назв.

УДК 539.186

Круглевский В.А. Взаимодействие между атомами с эквивалентными электронами во внешних оболочках при средних межъядерных расстояниях. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1981, с.71.

В работе изложен метод расчета межатомного взаимодействия, который учитывает выражения, соответствующие по порядку величины квадрату интеграла перекрывания между орбиталями, центрированными на разных атомах. Приведены выражения матричных элементов межатомного обменного взаимодействия в выбранном приближении. Библиогр. 8 назв.

УДК 539.196

Таманио М.Я., Шмит О.А. Эффект Ханле основного состояния $^{130}\text{Te}_2$. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1981, с.80.

Обнаружен эффект Ханле основного электронного состояния XO^+ молекул $^{130}\text{Te}_2$ при возбуждении линиями Ar^+ лазера.

По зависимости скорости релаксации от концентрации молекул $^{130}\text{Te}_2$ оценено эффективное сечение столкновительной релаксации процесса $\text{Te}_2 + \text{Te}_2$. Ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 541.14

Рупкус Я.Э. Заселение и кинетика дезактивации метастабильных состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ при импульсном фотолизе молекул PbBr_2 . - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 84.

Показано, что для полного описания процессов фотолиза в смеси паров бромид свинца и инертного газа надо учитывать реакцию диспропорционирования $2\text{PbBr}_2 \rightarrow \text{PbBr}_4 + \text{Pb}$, которая играет определяющую роль в заселении состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$. Определены константы дезактивации состояний $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ молекулами PbBr_2 и атомами ксенона, коэффициенты диффузии атомов $\text{Pb}^3\text{P}_{1,2}$ в Ne, Ar, Kr, Xe. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 10 назв.

УДК 621.373.826

Преображенский Н.Г. Проблема плéнения излучения в исследованиях быстропротекающих процессов. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 99.

Приведены результаты исследований в области диагностики резконестационарных течений газа и плазмы и данные по интерпретации некоторых явлений, сопровождающих ударно-волновые процессы. Объединяет эту группу работ теория плéнения излучения. Табл. 1, ил. 3, библиогр. 48 назв.

УДК 539.186

Зайцев Ю.В., Луизогла Л.А., Хахаев А.Д. Определение дифференциальных сечений возбуждения по контурам спектральных линий. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 125.

Приводятся результаты анализа формы контуров спектральных линий гелия 447,1; 587,6; 388,9 нм, возбуждаемых при транспортировке пучка атомов $\text{He}(2^3\text{S})$ через газовую мишень $\text{He}(1^1\text{S})$, давление газа в которой варьировалось в диапазоне $(0,8-50) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Энергия атомов в пучке 1100 эВ. Регистрация излучения осуществлялась под углом, близким к 90° по отношению к пучку. Анализ уширяющих факторов и формы контуров при минимальных давлениях позволил получить данные о дифференциальных сечениях возбуждения упомянутых линий. Характер деформации контуров с ростом давления свидетельствует о наличии процессов передачи возбуждения от атомов, возбужденных в столкновениях, атомам газовой среды. Оценки сечений передачи возбуждения для верхних уровней 4^3D , 3^3D , 3^3P указанных линий составляют соответственно $0,9 \pm 0,1$; $1,6 \pm 0,2$ и $1,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Ил. 3, библиогр. 6 назв.

УДК 539.194.01

Беляев А.К., Девдариани А.З., Круглевский В.А. - Сечение возбуждения состояний $\text{He}(4s, ^1\text{P}_1, ^3\text{P}_0)$ и $\text{He}(5s, ^1\text{P}_1)$ при тепловых столкновениях $\text{He}(^1, ^3\text{S}) + \text{He}$. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1981, с.131.

На основе анализа экспериментальных значений температурной зависимости констант скоростей в рамках модели Лэндау - Зинера получена энергетическая зависимость сечений реакций $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{He} \rightarrow \text{He} + \text{He}(5s, ^1\text{P}_1)$ и $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{He} \rightarrow \text{He} + \text{He}(4s, ^1\text{P}_1)$ вблизи порога реакций. Обсуждается возможность вычисления некоторых термов возбужденных состояний квази-молекулы He-He . Ил. 4, библиогр. 22 назв.

УДК 539.186

Гостев В.А., Елаховский Д.В., Хахеев А.Д. Серийные закономерности в спектрах HeI возбуждаемого метастабильными атомами гелия. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1981, с.143.

В условиях однократных столкновений получены оптические функции возбуждения HeI при взаимодействии He(2^3S) с атомами гелия в диапазоне энергий 200-1000 эВ для переходов $n^3D - 2^3P$ ($n=3-7$), $n^1D - 2^1P$ ($n=3-5$), $n^3S - 2^3P$ ($n=3-5$), $n^1S - 2^1P$ ($n=3-5$), $n^1P - 2^1S$ ($n=3-5$). Отмечено различие в ходе функций возбуждения триплетных и синглетных состояний и в абсолютных значениях сечений при соответствующих энергиях. Для энергии 1 кэВ при аппроксимации сериальной зависимости сечения от главного квантового числа $\sigma = B n^{-\alpha}$ получены B и α для различных серий. Табл. 3, ил. 3, библиогр. 6 назв.

УДК 621.327.535

Берзиня Д.К., Берзиньш У.В., Путнина С.Я., Убелис А.П., Лукс И.Ю. Исследование спектральных параметров источника атомарного спектра теллура. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛУ им. П.Стучки, 1981, с.150.

На основе исследований контуров и относительных интенсивностей спектральных линий теллура с общим верхним уровнем в комбинированной высокочастотной безэлектродной лампе Se+Te сделан вывод, что отношение интенсивностей характерных пар спектральных линий определяет условия работы ВБЛ и параметры излучаемых спектральных линий. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 16 назв.

УДК 539.186.2

Брицс П.Я., Самсон А.В. О влиянии магнитного поля на характеристики ртутного высокочастотного разряда. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛУ им. П.Стучки, 1981, с.157.

Исследовано влияние магнитного поля на некоторые оптические и электрические характеристики высокочастотного разряда в ртути. Обнаружено существенное увеличение концентраций возбужденных атомов и яркости спектральных линий, уста-

новлено значительное изменение радиального распределения яркости. Выявленные эффекты могут найти практическое применение для улучшения параметров высокочастотных безэлектродных ламп. Ил. 6, библиогр. 3 назв.

УДК 621.32;535.33

Калашникова А.И., Хуторщикова В.И. К вопросу о разработке источника света для оптической накачки. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 164

На основе ранее разработанной модели разряда рассмотрены некоторые вопросы конструирования источников света для оптической накачки. Ил. 3, библиогр. 17 назв.

УДК 535.853.22

Круминьш А.П., Скудра А.Я. Интерфейс для сопряжения ЭВМ ДЗ-28 с экспериментальной установкой. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 174.

Описан интерфейс для сопряжения ЭВМ "Электроника ДЗ-28" с цифровым вольтметром В7-16 и реверсивным счетчиком Ф5007. Ил. 1, библиогр. 1 назв.

УДК 621.374

Виксна А.Ж., Цирулис Э.А., Янсон У.В. Регистратор быстрых переходных процессов. - В кн.: Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1981, с. 178.

Рассмотрена блок-схема быстродействующего регистратора переходных процессов, состоящего из стохастического аналого-цифрового преобразователя, оперативного запоминающего устройства, с помощью которого выводятся и трансформируются во временном масштабе результаты измерений. Аналого-цифровой преобразователь имеет параметры входа 1 мОм,

50 пФ, динамический диапазон $\mp 0,1 В$, $\mp 1 В$, $\mp 10 В$,
апертурное время 60 нс. Ил. 1, библиогр. 3 назв.

УДК 621.374

Круминыш А.П., Стродс А.Х., Янсон У.В. Формирова-
тель заданного числа импульсов. - В кн.: Процес-
сы переноса энергии в парах металлов. Рига, ЛГУ
им. П. Стучки, 1981, с. 182.

Описана простая схема формирователя заданного числа
импульсов. Формирователь предназначен для проверки электрон-
ных устройств. Ил. 1, библиогр. 2 назв.

С о д е р ж а н и е

1. Янсон М.Л. Исследование процессов возбуждения атомов и молекул при поглощении лазерного излучения парами щелочных металлов	3
2. Грушевский В.Б., Клязвинья Я.П., Янсон М.Л. Определение относительной эффективности переноса энергии с отдельных колебательно-вращательных уровней Na_2 ($\text{V}^1\Pi_u$) на уровни атома калия	21
3. Папернов С.М., Шведгад М.Л. Процессы переноса энергии в парах натрия при резонансном возбуждении уровня 3^2P	31
4. Суворов А.Б., Аузинья М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С. Кинетика релаксации заселенности при тепловом движении молекул через лазерный луч	42
5. Аузинья М.П., Пирагс И.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Кинетика релаксации заселенности основного состояния K_2 при соударениях с Ar и Kr	50
6. Богданова И.П. Роль ионно-молекулярных реакций в заселении возбужденных атомных уровней кадмия и цинка электронами	51
7. Крутлевский В.А. Взаимодействие между атомами с эквивалентными электронами во внешних оболочках при средних межъядерных расстояниях	71
8. Таманис М.Я., Шмит О.А. Эффект Ханле основного состояния $^{130}\text{Te}_2$	80
9. Рупкус Я.Э. Заселение и кинетика дезактивации метастабильных состояний $\text{Pb}^2P_{1,2}$ при импульсном фотолизе молекул PbVt_2	84

Ю. Пресображенский Н.Г. Проблема пленения излучения в исследованиях быстропротекающих процессов	99
II. Зайцев Ю.В., Луизова Л.А., Хахаев А.Д. Определение дифференциальных сечений возбуждения по контурам спектральных линий:	I25
I2. Беляев А.К., Деддаргани А.З., Круглевский В.А. Сечение возбуждения состояний $Ne(4s, {}^1P_1, {}^3P_0)$ и $Ne(5s, {}^1P_1)$ при тепловых столкновениях $Ne(2 {}^1I, {}^3S) + Ne$	I31
I3. Гостев В.А., Елаховский Д.В., Хахаев А.Д. Серийные закономерности в спектрах NeI возбуждаемого метастабильными атомами гелия	I43
I4. Берзиня Д.К., Берзиньш У.В., Пугиня С.Я., Убелис А.П., Лукс И.Ю. Исследование спектральных параметров источника атомарного спектра теллура	I50
I5. Брице П.Я., Самсон А.В. О влиянии магнитного поля на характеристики ртутного высокочастотного разряда	I57
I6. Каламникова А.И., Хуторников В.И. К вопросу о разработке источника света для оптической накачки	I64
I7. Круминьш А.П., Скудра А.Я. Интерфейс для сопряжения ЭВМ ДЗ-28 с экспериментальной установкой	I74
I8. Виксна А.Ж., Цирулис Э.А., Янсон У.В. Регистратор быстрых переходных процессов	I78
I9. Круминьш А.П., Стродс А.Х., Янсон У.В. Формирователь заданного числа импульсов	I82

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ПАРАХ МЕТАЛЛОВ
Межведомственный сборник научных трудов

Редакторы: Э.Крауля, Р.Довгополова
Технический редактор М.Лиепкаула
Корректоры: М.Армане, А.Андерсоне

Подписано к печати 24.08.1981. ЯТ 06302. Ф/б 60x84/16.
Бум. №1. 12,5 физ.печ.л. П,6 усл.печ.л. 9,2 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак.№ 1529. Цена 92 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротапринте, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки