

В. 189
2388

**Радиационные и
столкновительные
характеристики
атомов и молекул**

Te

ТЕЛЛУР

Te₂

Рига 1989

Министерство народного образования Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки
Научно-исследовательская часть
Отдел спектроскопии

**РАДИАЦИОННЫЕ И СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АТОМОВ И МОЛЕКУЛ**

ТЕЛЛУР

Сборник научных трудов

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1989

89-9-579

УДК 539.18; 539.19; 546.24

Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур: Сборник научных трудов/ Отв.ред. А.П.Убелис. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1989. - 157 с.

В статьях, вошедших в сборник, приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований радиационных и столкновительных процессов с участием атомов и молекул теллура. Имеются также работы, посвященные источникам спектра атомарного теллура. Все статьи содержат очень информативную обзорную часть и благодаря этому в сборнике можно найти ссылки на все более или менее известные работы, посвященные характеристикам атомов и молекул теллура. Работы выполнены в Латвийском, Московском и Ростовском университетах, Институте химической физики АН СССР и в Институте механизации сельского хозяйства г.Саратов.

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

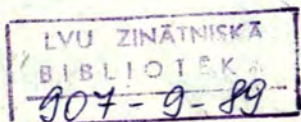
Табл.-31, ил.-27, библиогр.назв.-215

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А.П.Убелис (отв.ред.), Р.С.Фербер, М.Я.Теманис

Р I704050000-035v 36.89
М812(11)-89

© о Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки,
1989



ВВЕДЕНИЕ

Te ⁵²_{127,00±0,03} - элемент подгруппы кислорода периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Шесть электронов на наружном слое электронной оболочки этого элемента обеспечивают ему преимущественно неметаллические-металлоидные свойства. В химическом отношении теллур является аналогом серы.

Теллур-известный полупроводниковый материал и поэтому его свойства и характеристики в конденсированном состоянии хорошо известны и систематизированы. Газовая фаза теллура менее изучена. Изучение газофазных свойств теллура актуально как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Среди элементов кислородной подгруппы (кислород, сера, селен) теллур является наименее изученным элементом и заполнение этого пробела очень необходимо с точки зрения фундаментальных знаний. С другой стороны, в области технологии лазеров и плазменных приборов предсказаны перспективы создания мощных, высокоэффективных лазеров на запрещенных переходах атомов и молекул кислородной подгруппы и, в частности, на атомарных и молекулярных переходах теллура.

Цель настоящего сборника научных трудов - представить и систематизировать новейшую информацию и оригинальные результаты о газообразном теллуре, радиационных и столкновительных характеристиках атомов и молекул теллура и прикладном использовании теллура в газообразном состоянии. В сборнике отражены новейшие результаты по изучению физических свойств газообразного теллура (А.П.Убелис), имеются работы посвященные радиационным характеристикам атомов и молекул теллура (У.В.Берзиньш; Е.А.Лазук, Н.Е.Кузьменко; Я.А.Харья, М.П.Лузиньш, А.В.Столяров, И.Е.Кузьменко, Р.С.Кербер; М.Я.Таманис, Я.А.Урья, М.П.Лузиньш; И.М.Уманский, С.И.Ветчинкин) и изучению магнитных свойств молекул Te_2 (И.П.Клишаре, А.В.Столяров, М.Я.Таманис, Р.С.Кербер). В

сборнике также представлены работы по исследованию паров теллура в условиях оптического возмущения (У.А.Гросс) и методом высокотемпературного импульсного фотолиза (А.П. Убелис, Я.Э.Рупкус). Несомненный интерес представляют работы об источниках атомарного спектра теллура (А.Ю.Силиньш, У.В.Берзиньш) и о получении инверсной заселенности и генерации на молекулярных и ионных переходах теллура (С.Н.Атамась, И.Г.Иванов, Е.Л.Датуш, М.Ф.Сэм).

Работы выполнены в Латвийском, Московском, Ростовском государственных университетах, в Институте химической физики АН СССР и в Институте механизации сельского хозяйства (г.Саратов).

А.П.Убелис
ЛГУ им. П.Стучки
(Рига).

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРООБРАЗНОГО ТЕЛЛУРА

Теллур ($\text{Te}_{127,60 \pm 0,03}^{52}$) был открыт в 1782 году Ф.И. Моллером (F.J.Muller von Reichenstein) выделением его из минерала под названием "белая (серая) золотая руда". Настоящее название "tellus" - по латыни "Земля" - было дано элементу М.Г.Клапротом (M.H.Klaproth) в 1798 году.

Теллур - известный полупроводниковый материал и много информации о его физических и химических свойствах представлено уже в ранее изданных монографиях /1-4/. Цель настоящей статьи - привести сводку имеющейся в периодической литературе информации о физических и отчасти физико-химических свойствах паробразного теллура. Потребность в такой информации возникает в процессе изучения элементарных столкновительных и радиационных процессов с участием атомов и молекул теллура.

Физические и физико-химические свойства теллура в основном определяются распределением электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме теллура, таблица 1. Из табл.1 следует, что у теллура имеются два неспаренных электрона и поэтому при химическом взаимодействии он проявляет валентность 2, то есть обычно образует две ковалентные связи. При известной затрате энергии, компенсируемой энергией, выделяющейся при образовании ковалентных связей, атом теллура может перейти в "возбужденное" состояние с четырьмя или шестью неспаренными электронами и проявить валентность 4 или 6. Ковалентная связь в молекуле теллура осуществляется двумя неспаренными р-электронами каждого атома, образующими с неспаренными р-электронами соседних атомов заполненные р-орбиты. Благодаря р-связям атомы теллура соединяются в двухатомные молекулы,

Таблица I

Электронная структура атома теллура

Гл. кв. число	Букв. обозн.	Число электрон.	Число ячеек	Число электронов на подуровнях												
				s				p				d				
I	K	2	1	↑↓												
2	L	8	4	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓												
3	M	18	9	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓								
4	N	18	16	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				
5	O	6	25	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				всего 16
				всего 25 ячеек												

Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$

или же несколько атомов могут быть связаны вместе ординарными связями, образуя цепочки или кольцевые молекулы в виде короны либо кресла. Теллур имеет следующие параметры связей в молекулах: энергия двойной связи $(2,644 \pm 0,025)$ эВ /5/, ковалентный радиус нейтрального атома при ординарной связи - $1,37$ Å /1/, ван-дер-ваальсовский радиус $2,20$ Å. В справочной работе /6/ указано, что энергия ионизации и отрыва от атома теллура первого, второго, третьего и т.д. электронов $U_I, U_{II}, U_{III}, U_{IV}, U_V$ равна соответственно $9,009, 18,6, 28,0, 37,42, 56,8$ эВ. Средство к электрону - около 2 эВ. Стандартная энтальпия образования одноатомных газов из простых веществ $\Delta H_{298}^0 = 215,6 \pm 1,0$ кДж/моль. Стандартная энтропия идеального одноатомного газа $S_{298}^0 = (182,6 \pm 0,05)$ Дж/моль.К. Стандартная теплоемкость $C_p^0 = 20,786$ Дж/моль.К.

Теллур в твердой фазе имеет несколько аллотропических модификаций /1,3/. На практике обычно приходится иметь дело с теллуrom, имеющим кристаллическую гексагональную структуру серовато-белого цвета с металлическим блеском. Эта структура построена из параллельных спиральных цепей, расположенных по углам и в центре элементарной шестиугольной ячейки. Расстояние между атомами теллура в цепи

при 610°C - $2,9 \text{ \AA}$, а между цепями - $3,5 \text{ \AA}$. В жидком теллуре сохраняются спиральные молекулярные цепи, из которых была построена решетка гексагонального теллура, но с повышением температуры происходит уменьшение числа атомов в цепях /1/.

Согласно /1,2/, естественная смесь теллура состоит из восьми стабильных изотопов: Te^{120} (0,089%), Te^{122} (2,46%), Te^{123} (0,87%), Te^{124} (4,61%), Te^{125} (6,99%), Te^{126} (18,71%), Te^{128} (31,79%), Te^{130} (34,49%). Создано также 19 искусственных радиоактивных изотопов теллура. Температура плавления теллура 723 K , температура кипения 1263 K , скрытая теплота плавления $(8,36 \pm 0,13) \text{ ккал/моль}$, плотность твердой фазы $6,25 \text{ г/см}^3$. В твердой фазе теллур имеет фазовый переход при 627 K , теплота которого $1,0 \text{ ккал/моль}$ /7/, теплота плавления $17,5 \text{ кДж/моль}$, теплота испарения $5,0 \text{ кДж/моль/}^{\circ}\text{C}$.

При расчетах значений констант скорости элементарных процессов на основе экспериментальных данных, очень часто необходимо знать зависимость давления насыщенного пара теллура от температуры, причем от ее точности зависит величина погрешности конечного значения константы. Зависимость давления насыщенного пара теллура от температуры изучалась в ряде работ /8-17/. В работе /18/ результаты различных работ сопоставлены с данными собственных измерений авторов и в итоге сделаны следующие выводы. Зависимость давления насыщенного пара теллура от температуры выше точки плавления ($T_{\text{пл}}$) с хорошей точностью описывается эмпирическими формулами (1), (2), взятыми из работ /6/ и /11/, а в интервале температур ниже $T_{\text{пл}}$ пригодна формула (3) из работы /16/, а также формула (4) из работы /16/ (согласие между данными различных работ около 5%).

$$16 P_{\text{общ}}(T_{\text{опр}}) = (7,5999 \pm 0,0136) - (5960 \pm 14,5)/T, \quad T > 723^{\circ}\text{K}. \quad (1)$$

$$16 P_{\text{общ}}(T_{\text{опр}}) = 7,5992 - 5960,5/T, \quad T > 723^{\circ}\text{K}. \quad (2)$$

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Торр}) = (10,45 \pm 0,10) - (8080 \pm 71)/T, \quad T < 723 \text{ К}, \quad (3)$$

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Торр}) = 10,421 - 8001/T, \quad T < 723 \text{ К}. \quad (4)$$

Температуры экспериментов этих работ перекрывают интервал (643-1263) К, но формулы (3), (4), очевидно, справедливы до $T=627$ К, которая, по данным /7/, является точкой фазового перехода в кристаллическом теллуре. Рассмотренному диапазону температур соответствует давление насыщенного пара теллура (0,0045-760) торр. Выше этого интервала температур можно рекомендовать результаты работы /12/, где изучалось давление насыщенного пара теллура до 21 атмосферы в интервале температур (981-1780) К и которые, в области температур около 1263 К хорошо согласуются с данными /8,11/. Результаты /12/ выражаются в виде зависимости

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Торр}) = 11,0755 - 6447/T - \lg T, \quad T = (981-1780) \text{ К}. \quad (5)$$

В интервале температур, включающем точку фазового перехода $T=627$ К, выполнена работа /14/ для (593-663) К и /15/ для (481-700) К. К сожалению, при экстраполяции по шкале температур, данные этих работ плохо согласуются с /16,18,9/. В работе /18/ для температур $T < 627$ К предлагается следующая формула

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Торр}) = 10,8 - 8239/T, \quad (6)$$

полученная с использованием (3) и значения теплоты фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п.}} = 1$ ккал/моль из работы /7/. Точность (6) определена точностью значения $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ из работы /7/.

Таким образом, проведенный в работе /18/ анализ позволяет прийти к заключению, что в интервале температур 627-1780) К (интервал давлений 0,0045 торр- 21 атм) зависимость давления насыщенного пара от температуры с хорошей точностью задана эмпирическими формулами (1-5) из различных работ. Взаимное согласие расчетных данных не хуже 5%, а в интервале малых температур еще лучше. Ситуация хуже для температур < 627 К, и здесь можно сказать, что точность

данных, получаемых по формуле (6), лежит в пределах (10-20)%.

Наряду с суммарным давлением насыщенных паров теллура $P_{\text{общ}}$ важно знать молекулярный состав пара и парциальные давления отдельных сортов молекул. С точки зрения термодинамики количественный состав паров можно определить теоретически, при условии, что известны соответствующие значения теплоты и энтропии процессов сублимации и испарения отдельных видов молекул. К сожалению, такие данные для теллура в литературе отсутствуют.

Экспериментально парциальный состав паров теллура изучался в нескольких работах, и впервые это выполнено в работе /19/, авторы которой, основываясь на результатах измерения плотности паров теллура с помощью кварцевого мембранного манометра и исходя из аналогии с серой и селеном, пришли к выводу, что в диапазоне температур (1073-1273) К и давлений насыщенных паров до 0,5 атм в парах имеются молекулы Te_2 , Te_4 , а также атомы теллура. В работе /20/ методом высокотемпературной масспектрометрии изучался процесс сублимации и состав паров CdTe . По данным этой работы при 1100 К и суммарном давлении 4 торр пары теллурида кадмия имеют следующий состав:

Компонента пара	Cd	Te_2	Te_3	CdTe	Te_4	Te_5	Te_6
В парах(%)	66,6	33,3	$1,10^{-1}$	$2,10^{-3}$	$2,10^{-2}$	$2,10^{-3}$	$2,10^{-4}$

Из результатов этой работы следует, что и в чистых парах теллура существуют различные полимерные молекулы теллура. Это подтвердилось позже в масспектрометрических исследованиях паров теллура /21,22,23/. В таблице 2 приведены относительные интенсивности массовых линий ионов молекул теллура для различных температур и энергии электронов 90 эВ /21/ и 70 эВ /23/. Более детально состав паров теллура в интервале температур (600-720) К изучался в работе /23/. В отличие от предыдущих работ спектр масс паров теллура исследовался при энергиях пучка электронов

только на 3 эВ превышающих потенциал появления соответствующего иона. Этим исключались эффекты фрагментации полимерных молекул пучком ионизирующих электронов, и в работе /23/, в отличие от /21,22/, ионы атомарного теллура вообще не были обнаружены (табл.2.). Из результатов работ

Таблица I
Относительные интенсивности массовых линий ионов
в масспектрографе

T, K	Лит.	Относительные интенсивности						
		Te	Te ₂	Te ₃	Te ₄	Te ₅	Te ₆	Te ₇
523	/22/	27,6	100	0,32	0,011	0,055	0,0012	$3,8 \cdot 10^{-5}$
613	/21/	31	36	6	-	8	-	-
653	/21/	40	37	7	2	9	2	-
723	/21/	35	25	22	11	20	10	1
600	/23/	-	100	1,6	0,085	0,46	0,01	$4 \cdot 10^{-3}$

/22,23/, приведенных в таблице 2, следует вывод, что среди полимерных молекул в парах теллура в наибольшем количестве имеются Te₃ и Te₅, но их парциальные доли в суммарном давлении паров остаются невеликими. Такому выводу противоречит серия результатов работы /21/, полученных в точке плавления теллура. Из работы /21/ следует, что при T_{пл} теллур. (723 K) резко возрастает доля полимерных молекул. Этому экспериментальному факту пока нет объяснений. В работе /23/ также получены зависимости парциальных давлений полимерных молекул теллура от температуры табл.3. Расчеты по данным табл.3 показывают, что процентное содержание Te₂, Te₃, Te₄, Te₅, Te₆ и Te₇ в парах теллура при 723 K равно соответственно 95,88, 2,0, 6,86·10⁻², 2,05, 8,1·10⁻², 5,8·10⁻³. Общее давление паров теллура, полученное из расчетов по данным табл.3 (P_{общ}=0,153 Торр при T_{пл}=723 K) существенно ниже величины 0,227 торр, получаемой из расчетов по уравнениям (1), (3). Это показывает,

Таблица 3

Коэффициенты уравнения $\ln P_{Te_n} \text{ (Pa)} = A - B/T$

n	A	B	n	A	B
2	28,946±0,5	18780±300	5	30,62±0,5	22770±300
3	31,65 ±0,7	23530±700	6	31,87±1,0	26010±700
4	28,99 ±0,6	24050±500	7	26,51±3,0	24040±2000

что авторы работы /23/, по всей видимости, не работали с насыщенным паром. Тем не менее, данные табл.3 пригодны для оценки количества отдельных сортов полимерных молекул в парах теллура при $T < T_{пл}$, поскольку коэффициенты наклонов этих зависимостей мало отличаются от коэффициента наклона зависимости (3). Это дает возможность в случае необходимости ввести соответствующие коррективы.

Детальное изучение состава паров теллура позволило автору /23/ рассчитать теплоту атомизации $\Delta H_{ат, 298}^{Te_n} \text{ (г)}$ и энтальпию образования полимерных молекул теллура $\Delta H_{298} \text{ (г)}$ в стандартном состоянии ($T=298 \text{ K}$, $P=760 \text{ Торр}$, $(г)$ -газовая фаза), которые вместе с известной из работ /24,25/ стандартной энергией Гибса $\Delta G_{г, 298}^{\circ} \text{ (г)}$, стандартной энтропией $S_{298}^{\circ} \text{ (г)}$ и молярной теплоемкостью $C_{p, 298} \text{ (г)}$ при постоянном давлении приведены в табл.4. Следует также отметить, что в работе /23/ рассчитаны температурные зависимости перечисленных термодинамических функций для Te_2 в интервале температур (298-2000) K.

Из приведенного анализа состава паров теллура следует, что основной компонентой паров теллура является двухатомная молекула Te_2 . В этой связи важным становится вопрос о температурной зависимости константы равновесия для реакции $Te_2 = Te + Te$, из которой можно рассчитать соотношение между атомами и молекулами в парах теллура при различных температурах.

Константа равновесия для реакции $Te_2 = Te + Te$ определялась в ряде работ и их результаты для $T=1000 \text{ K}$ представлены в табл.5. Табл.5 показывает, что эти данные очень

Таблица 4

Стандартные значения термодинамических констант

Te _n	Ккал/моль			кал/моль		
	H _F ⁰ ₂₉₈ (г)	H _{at.} ⁰ ₂₉₈ (г)	G _F ⁰ ₂₉₈	S ₂₉₈ ⁰ (г)	C _p ⁰ ₂₉₈ (г)	Лит.
Te ₂	4С,061	-	28,013	64,07 ±0,06	8,74 ±0,02	/25/
Te ₂	38,3±0,2	-	-	61,87	8,76	/24/
Te	50,6±0,3	-	-	-	-	/23/
Te ₂	39,1±1,0	62,1±1,2	-	-	-	/23/
Te ₃	48,6±2,0	103,2±2,0	-	-	-	/23/
Te ₄	56,3±0,5	146,0±1,5	-	-	-	/23/
Te ₅	45,5±2,0	207,5±3,0	-	-	-	/23/
Te ₆	51,0±2,0	252,6±3,0	-	-	-	/23/
Te ₇	55,3±2,0	298,9±3,6	-	-	-	/23/

Таблица 5

Константа равновесия K_p при 1000 К для реакции Te₂=Te+Te

Лит.	K _p , Торр	Лит.	K _p , Торр	Лит.	K _p , Торр
/17/	198.10 ⁻⁵	/27/	0,076.10 ⁻⁵	/24/	0,75.10 ⁻⁵
/26/	60.10 ⁻⁵	/28/	0,730.10 ⁻⁹	Наст.	(1,09±0,13) x 10 ⁻⁵
/19/	540.10 ⁻⁵				

противоречивы, и нет оснований для выбора значений из какой-либо работы в качестве наиболее достоверных. Наряду с этим известно, что методы статистической термодинамики/29, 30/ дают возможность рассчитать K_p для реакции A₂=A+A при условии наличия точных молекулярных констант для основного и низших возбужденных электронных состояний. Применение таких методов для молекул галогенов приводит к согласию с экспери-

ментом с точностью до одного пропента /29/. Расчет упомянутым методом константы термического равновесия между атомами и молекулами K_p в парах теллура проведён в работе /18/. В результате получена следующая формула для зависимости $K_p = f(T)$:

$$K_p(T_{\text{opp}}) = 1167 \cdot T^{3/2} \cdot \exp[-(30747 \pm 115)/T] \cdot [1 - \exp(-554/T)] \times \\ \times \frac{[5 + 2\exp(-6835/T) + \exp(-6772/T)]^2}{1 + 2\exp(-2842/T)} \quad (7)$$

Как следует из таблицы 5, результаты расчета (7) удовлетворительно согласуются только с данными работы /24/, в которой для определения зависимости $K_p = f(T)$ предложена формула, полученная методами термодинамики. В работе /18/ показано, что обе формулы дают идентичные результаты в случае, если в /24/ по аналогии с /18/ при получении зависимости $K_p = f(T)$ учитывается средневзвешенное значение энергии диссоциации молекулы $1e_2$ из семи близких по величине значений взятых из различных работ.

В настоящей работе автор старался по возможности столбразить имеющуюся информацию о физических свойствах парообразного теллура. Работа по систематизации имеющейся информации показала, что, по-видимому, до настоящего времени все еще нет данных о коэффициентах диффузии атомов и молекул теллура, как и вообще об исследовании явлений переноса в его парах..

Библиографический список

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Атомиздат, 1968. 339 с.
2. Cooper W.C. Physics of Selenium and Tellurium. Oxford. Pergamon, 1969. P.502.
2. Бегнал К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971. 216 с.
4. Gerlach E., Grosse P. The Physics of Selenium and Tellurium. Proc. Int. Conf. Phys. Sel. Tel. Berlin: Springer, 1979. P.281.

5. Rao M.L., Rao D.V.K., Rao P.T. Dissociation Energies of $X O_2^+$ and $A O_2^+$ States of Gaseous Te_2 // Spectroscop. Lett. 1975. Vol.8. N.10. P.745-750.
6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических веществ. Л.: Химия, 1963. 393 с.
7. Филянд М.А., Семенов Е.И. Свойства редких элементов. М.: Металлургия, 1964. 415 с.
8. Brook L.S. The Vapor Pressure of Tellurium and Selenium // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N.1. P.227-229.
9. Machol R., Westrum F. Vapour Pressure of Liquid Tellurium // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol.85. N.12. P. 2950-2952.
10. Gattow G., Schneider Dr. Das Verfahren zur Messung von Dampfdrucken nach Baur und Brunner. Dampfdrucke von Zink, Selen, Tellur // Angew. Chem. 1959. Bd.71. N.7. S. 189-193.
11. Кудрявцев А.А., Устюгов Г.П. Определение давления насыщенных паров теллура // ЖНХ. 1961. Т.6. № 11. С.2421-2424.
12. Baker F.H. The Boiling Point Relation for Tellurium at Elevated Pressures // J. Chem. Soc. A. 1967. N.10. P.1558-1560.
13. Чернозубов Д.С., Кузнецов Б.П., Клименко А.В., Подмогильный Э.В. Давление насыщенного пара халькогенов // ЖФХ. Т.46. №1. С.275-276.
14. Niwa K., Sibata J. Vapour Pressure of the Tellurium // J. Chem. Soc. Jap. 1940. Vol.61. N.4. P.667-671.
15. Корнеева А.А., Лашинкин А.С., Новоселова А.В., Приселкова Ю.А. Определение давления насыщенного пара твердого теллура // ЖНХ. 1957. Т.2. № 8. С.1720-1724.
16. Frebrick R.F. Tellurium Vapour Pressure and Optical Density $370-615^\circ$ // J. Phys. Chem. 1968. Vol.72. N.5. P.1032-1036.
17. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд.-во АН СССР. 1961. 396 с.
18. Убелис А.П. Температурная зависимость давления насыщенного пара теллура // ИДЖ. 1982. Т.52. № 3. С.427-434.

19. Устюгов Г.П., Вигдорониц Е.Н. Молекулярный состав теллура в газовой фазе //Изв.АН СССР. Неорг.мат. 1968. № 11. С.2022-2024.
20. Иванов Ю.П., Ванюков А.В. Исследование сублимации халькогенидов кадмия //Халькогениды цинка, кадмия, ртути. М.:Металлургия, 1973. С.47-57.
21. Фёдорова Н.Н., Цемехман Л.Ш., Вайсбурд С.Е., Маирич В.А., Шмикк Д.В., Коротаев В.И. О молекулярном составе пара теллура //Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973. С.207-208.
22. Gruppe K.H., Hellwig K., Kolditz L. Massenspektrometriehe Untersuchungen an Clusterverbindungen der Elemente Schwefel, Selen, Tellurium //Z.Phys.Chemie, Leipzig, 1974. Bd.225. N.5. S.1015-1021.
23. Neubert S.R. Mass Spectrometric Determination of the Atomization Energies of Te_n ($n=3-7$) Molecules // High temp. Sci. 1978. Vol.10. N.4. P.261-267.
24. Svendsen S.R. Decomposition Pressures and Thermodynamic Properties of $RuTe$ // J.Chem. Thermodyn. 1977. Vol.9. N.8. P. 789-800.
25. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.:Наука. 1966. С.48-49.
26. Porter R.F. Stabilities of Gaseous Molecules in the Pb-
Se and Pb-Te Systems//J.Chem.Phys.1961. V.34. P.583-587.
27. Budininkas P., Edwards R.K., Walbeck P.G. Dissociation Energies of Group VIA Gaseous Homonuclear Diatomic Molecules. III Tellurium //J.Chem.Phys. 1968. Vol.48. N.7. P.2870-2873.
28. Мурадов В.Г., Фомичев В.М. Определение относительных значений сил осцилляторов линий $Te I$ 214,3, $Te I$ 225,9 нм и концентрации невозбужденных атомов теллура абсорбционными методами //ЖПС 1977. Т.27. № 6. С.960-963.
29. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизмы га-

гофазных реакций. М.: Наука, 1974. 983 с.

30. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973. 541 с.

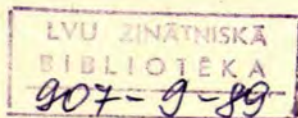
У.В.Берзиньш
ЛПУ им.П.Стучки
(Рига)

РАДИАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМА ТЕЛЛУРА

На наружной оболочке атома теллура расположены 6 электронов, которые имеют конфигурацию $5s^2 5p^4$. При возбуждении одного из "p" электронов возникают электронные конфигурации $5s^2 5p^3(n+1)s$, $5s^2 5p^3(n+1)p$, $5s^2 5p^3 nd$, $5s^2 5p^3(n-1)f$, ... где $n \geq 5$. Экспериментально полученные значения энергий термов атома теллура собраны в книгах /1-3/. Их авторам пришлось ограничиться данными всего трех исследований /4-6/, выполненных в начале тридцатых годов.

За последние годы появилось еще несколько сообщений /7-11/ об исследованиях спектров и энергетических уровней атома теллура. В работах /7,8/ с большой точностью определено энергетическое расположение термов нормальной конфигурации электронов $5s^2 5p^4$. Это сделано путем измерений длин волн спектральных линий запрещенных переходов теллура между термами этой конфигурации в положительном столбе разряда /7/ и в дуге /8/. Интересным является то, что терм $5s^2 5p^4(3P)$ обнаруживает частично обращенный порядок уровней - глубже лежит уровень $3P_2$, затем уровень $3P_0$ и выше всех уровень $3P_1$.

Существенный вклад в изучении термов возбужденных электронных конфигураций теллура внесли недавно выполненные работы /9-11/. В работе /9/ методом Фурье-спектроскопии исследовался инфракрасный спектр теллура, излучаемый в высокочастотном безэлектродном разряде. В результате в диапазоне $3678-11761 \text{ см}^{-1}$ было измерено 277 спектральных линий, из которых классифицировано 170. Для 90 из них был изучен эффект Зеемана. С относительной точностью $0,005 \text{ см}^{-1}$ были определены энергии 65 уровней Te I и установлена их принадлежность к электронным конфигурациям $5s^2 5p^3(6+9)s$, $5s^2 5p^3(6,7)p$, $5s^2 5p^3(6)d$, $5s^2 5p^3(6)f$, $5s^2 5p^3(6)g$, $5s^2 5p^3(6)h$, $5s^2 5p^3(6)i$. Абсолютная погрешность



энергетического расположения этих термов, равная $0,03 \text{ см}^{-1}$; задана с точностью, с которой определена энергия уровня $5s^2 5p^3 6^5 S_2$ из измерений длин волн линии $(225,904 \pm 0,001) \text{ нм}$ /10/. Эта линия была взята авторами /9/ как опорная для связи видимого и инфракрасного спектра теллура. В работах /10, 11/ изучен спектр теллура в испускании и поглощении в области спектра 139-600 нм. Авторы дают значения энергии 75 уровней, из которых классифицирован 61. Эти значения хорошо согласуются с результатами работы /9/.

Опираясь на результаты перечисленных работ, мною составлена схема уровней и основных переходов в УФ и ВУФ областях спектра, рис.1. На схеме приведены значения энергии уровней из работ /7,9/. Исключением являются термы $5s^2 5p^3 6s(^1D_2^o, ^3P_0, ^1I_2)$ энергии которых экспериментально не определены, и на схеме приведены полученные теоретически /12/ значения энергии.

Согласно обобщенному правилу отбора /13/ следует, что оптические электрически-дипольные переходы разрешены только между четными и нечетными термами (обозначены "о" сверху) конфигураций $5s^2 5p^3(n+1)s \approx 5s^2 5p^4$ и $5s^2 5p^3 nd \approx 5s^2 5p^4$ с длинами волн в УФ и ВУФ областях спектра и $5s^2 5p^3(n+1)s$ $5s^2 5p^3(n+1)p$, $5s^2 5p^3(n+1)s \approx 5s^2 5p^3(n-1)f$, $5s^2 5p^3 nd \approx 5s^2 5p^3(n+1)p$, $5s^2 5p^3 nd = 5s^2 5p^3(n-1)f$ с длинами волн в инфракрасной области спектра. Между термами одной конфигурации разрешены только электрически-квадрупольные и магнитно-дипольные переходы. Вероятности запрещенных переходов между уровнями конфигурации $5s^2 5p^4$ рассчитаны теоретически в работе /14/ с точностью 20%. В табл.1 представлены результаты этого расчета совместно с длинами волн переходов и радиационными временами жизни τ рад метастабильных атомов.

В качестве экспериментального теста полученных теоретических вероятностей переходов могут служить экспериментально измеренные в работе /7/ относительные интенсивности запрещенных переходов. Из рассчитанных вероятностей A_{ki} следует, что отношения интенсивностей спектральных линий для переходов из состояния 1S_0 на состояния 3P_2 , 3P_1 , 1D_2 равны 2,7:100:5,7, в измерениях получены отношения 3,5:

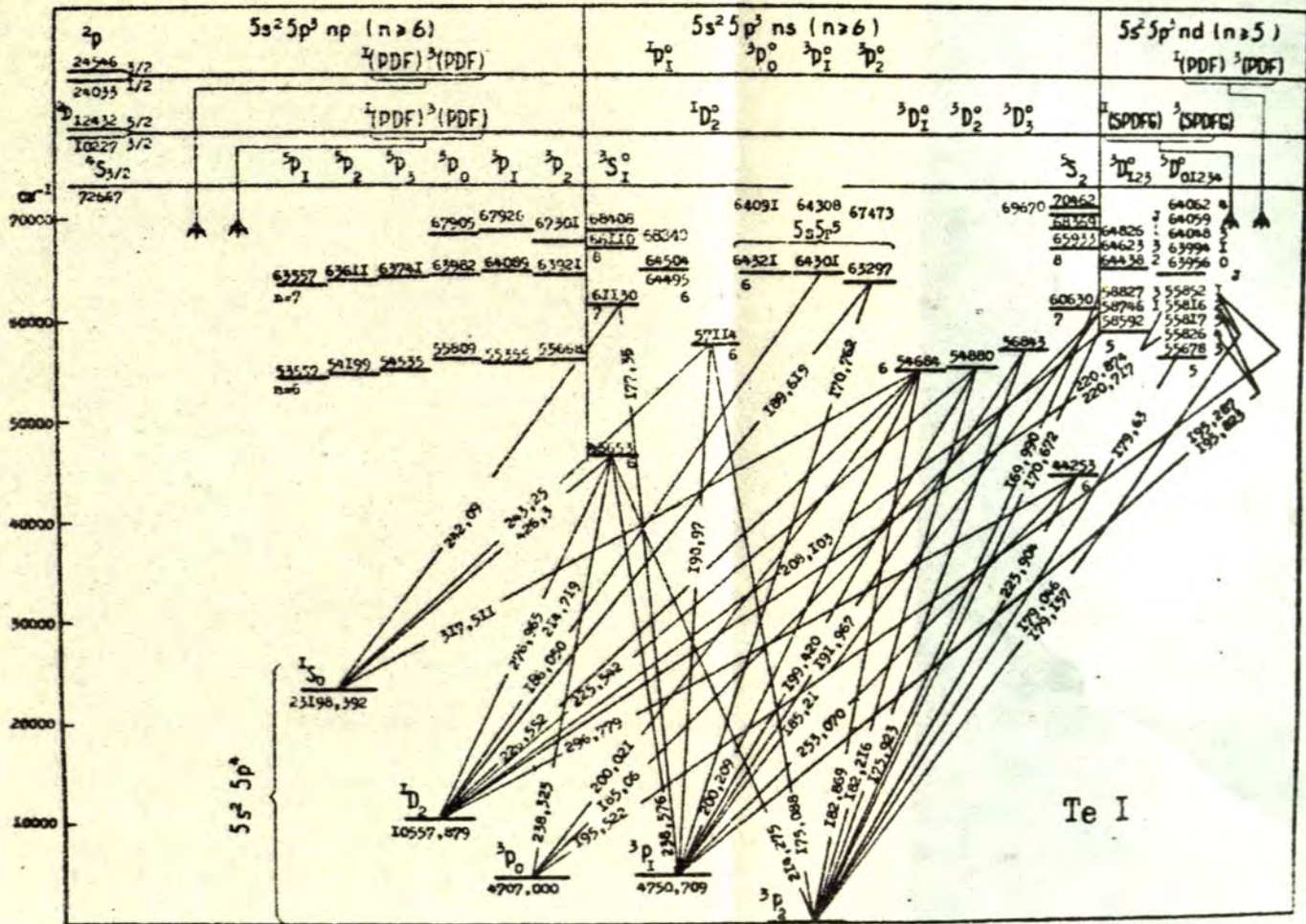


Таблица I

Магнитно-дипольные A_M и электрически-квадрупольные A_Q вероятности переходов между термами электронной конфигурации $5s^2 5p^4$ Те I.

Переход	$\lambda, \text{см}^{-1}/7,8/$	$A_M, \text{с}^{-1}/14/$	$A_Q, \text{с}^{-1}/11/$	$\tau, \text{рад}^2 \text{с}$
$^1S_0 - ^1D_2$	$12640,513 \pm 0,0015$	0	3,1	} 0,024
$^1S_0 - ^3P_2$	$23198,394 \pm 0,0015$	0	0,79	
$^1S_0 - ^3P_1$	$18447,683 \pm 0,0015$	37	0	
$^1S_0 - ^3P_0$	-	0	0	
$^1D_2 - ^3P_2$	$10557,879 \pm 0,0015$	3,3	0,077	} 0,28
$^1D_2 - ^3P_1$	$5807,169 \pm 0,005$	0,20	$6,0 \cdot 10^{-4}$	
$^1D_2 - ^3P_0$	$5851,400 \pm 0,005$	0	$4,7 \cdot 10^{-4}$	
$^3P_0 - ^3P_2$	$4706,495 \pm 0,005$	2,2	$7,3 \cdot 10^{-3}$	} 137
$^3P_1 - ^3P_2$	$4750,709 \pm 0,005$	2,2	$4,4 \cdot 10^{-3}$	
$^3P_1 - ^3P_0$	44,10	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	} 0,45

:100:2,3. Причину этих расхождений следует искать в приближенной оценке радиального интеграла для конфигурации $5s^2 5p^4$ в /14/. В настоящее время можно сделать более точную оценку радиального интеграла, опираясь на данные о факторах Ланде для состояний основной конфигурации электронов Те I /8/.

Наиболее интенсивными являются переходы между термами конфигураций $5s^2 5p^3 6s$ $5s^2 5p^4$, что определяет потребность в данных об их радиационных характеристиках - вероятностях переходов A_{ki} и радиационных временах жизни энергетических состояний. Теоретический расчет A_{ki} для всех 35 переходов между термами обеих конфигураций приведен в работах /12,15/. Из них можно вычислить τ_p для всех уровней конфигурации $5s^2 5p^3 6s$. Экспериментально τ_p определены только для трех уровней $5s^2 5p^3 6s$ ($^5S_2^o, ^3S_1^o, ^1D_2^o$) в работах /16,17/, а значения вероятностей переходов получены

в работах /18,19/. К этим результатам надо добавить целый цикл работ, проведенный в Проблемной лаборатории спектроскопии Латвийского государственного университета /20-23/ в которых получены значения 20 вероятностей переходов и 3 радиационных времен жизни. Обобщение полученных результатов проведено в работах /24, 25/. Результаты всех работ приведены в табл. 2 и 3.

Хронологически первые значения вероятностей переходов содержатся в известной монографии Корлисса и Бозмана /18/. Среди огромного количества результатов (25000 значений вероятностей переходов атомов и ионов 70 элементов) приведено только 11 значений для атомов теллура. Это частично связано с тем, что в исследованную область (200-990 нм) попадает небольшое количество спектральных линий Te I. В экспериментах использован метод лучеиспускания в дуге между медными электродами с добавкой теллура. Температура и степень ионизации дуги, абсолютная шкала интенсивностей определены путем сравнения интенсивностей излучаемых линий с интенсивностями реперных линий с известными значениями вероятностей переходов. В качестве главных источников погрешностей в работе указаны: отсутствие стандартов интенсивностей для длин волн ≤ 250 нм; погрешность значений вероятностей переходов реперных линий, использованных для определения температуры и степени ионизации дуги. По нашему мнению, к этому следует добавить влияние самопоглощения. Таким образом, как отмечено в работе /18/, значения вероятностей для Te I могут в несколько раз отличаться от истинных.

Следующая работа /19/ выполнена методом линейного поглощения. Поглощающий слой атомов создавался испарением определенного количества теллура в графитовой чашке. Получены значения вероятностей переходов для двух резонансных линий, табл.2. Автор /19/ дает значения случайных погрешностей 20 %, но одновременно указывает на возможное систематическое занижение результатов из-за выхода паров теллура из чашки во время измерений. Следует отметить, что при температуре (1600-1900) К часть пара теллура все

Вероятности переходов $5s^25p^36s-5s^25p^4$ в атоме Те I

Таблица 2

Переход	λ , нм	A_{ki} (теория), s^{-1}		A_{ki} (эксперимент), s^{-1}			/24/
		/15/ DV	/15/ DL	/12/	/18/	/19/	
I	2	3	4	5	6	7	8
$3S_1^0-3P_2$	214,3	275 (6)	343 (6)	170 (6)	193 (6)	131 (6)	(330 \pm 20) (6)
$-3P_1$	238,6	865 (5)	932 (5)	483 (5)	273 (6)		(780 \pm 50) (5)
$-3P_0$	238,3	488 (5)	551 (5)	232 (5)	213 (6)		(390 \pm 30) (5)
$-1D_2$	277,0	191 (4)	125 (4)	131 (4)			(990 \pm 200) (3)
$3S_2^0-3P_2$	225,9	931 (4)	177 (5)	302 (4)	660 (4)	853 (4)	(120 \pm 15) (5)
$-3P_1$	253,1	379 (3)	901 (3)	119 (3)	143 (5)		(960 \pm 90) (3)
$-1D_2$	296,7	628 (2)	142 (2)	548 (1)			(630 \pm 300) (1)
$3S_1^0-3P_2$	182,8	436 (3)	505 (4)	140 (4)			(110 \pm 40) (5)
$-3P_1$	200,2	115 (6)	186 (6)	719 (5)	210 (6)		(140 \pm 50) (5)
$-3P_0$	200,0	270 (5)	435 (5)	234 (5)			(110 \pm 40) (5)
$-1D_2$	226,6	152 (5)	237 (5)	587 (4)			(300 \pm 70) (5)
$-1S_0$	317,6	258 (4)	166 (4)	399 (3)	207 (6)		(400 \pm 180) (4)
$3D_2^0-3P_2$	182,2	109 (6)	188 (6)	888 (5)			(350 \pm 130) (6)
$-3P_1$	199,4	293 (5)	453 (5)	263 (5)	540 (5)		(430 \pm 190) (5)
$-1D_2$	225,5	254 (5)	285 (5)	105 (5)			(300 \pm 100) (5)
$3D_3^0-3P_2$	175,9	123 (6)	197 (6)	116 (6)			(360 \pm 60) (6)
$-1D_2$	216,0	916 (4)	163 (5)	523 (4)	105 (5)		(100 \pm 20) (6)

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
$I_{D_2}^0 - {}^3P_2$	175,2	740(4)	642 (4)	120 (5)			(410 \pm 140) (6)
$= {}^3P_1$	190,9	302 (5)	529 (5)	198 (5)			(660 \pm 300) (4)
$= I_{D_2}$	214,7	246 (6)	328 (6)	160 (6)	II6 (6)		(450 \pm 140) (6)
$I_{P_1}^0 - {}^3P_2$	146,0	110 (5)	241 (5)	616 (4)			
$= {}^3P_1$	197,0	489 (4)	508 (4)	440 (4)			
$= {}^3P_0$	156,8	118 (5)	503 (5)	182 (5)			
$= I_{D_2}$	172,7	149 (6)	226 (6)	138 (6)			
$= I_{S_0}$	221,5	778 (5)	166 (6)	129 (6)			
${}^3I_0^0 - {}^3P_1$	167,8	150 (6)	328 (6)	145 (6)			
${}^3P_1^0 - {}^3P_2$	155,0	205 (5)	413 (5)	154 (5)			
$= {}^3P_1$	167,4	237 (5)	565 (5)	258 (5)			
$= {}^3P_0$	167,2	799 (5)	123 (6)	724 (5)			
$= I_{D_2}$	185,3	520 (5)	145 (6)	750 (5)			
$= I_{S_0}$	242,0	415 (4)	800 (4)	117 (5)			
${}^3P_2^0 - {}^3P_2$	149,5	480 (5)	814 (5)	302 (5)			
$= {}^3P_1$	160,9	823 (5)	142 (6)	760 (5)			
$= I_{D_2}$	177,5	489 (5)	856 (5)	574 (5)			

DV , DL - приближение дипольной скорости и дипольной длины

(6) - число в скобках степень множителя 10

Таблица 3

Времена жизни возбужденных уровней конфигурации $5s^2 5p^3 6s$ Те I.

Уровень	/I2/	/I5/		/I6/		/I7/	/25/
		DL	DV	H	ODR		
$5s^2 5p^3 6s$	302	54	103	$71,8 \pm 2,2$	70 ± 10	60 ± 18	
$3s^2 3p^3 4s$	4,1	2,0	2,4	-	-	$2,4 \pm 0,4$	
$1D^2 2p^3 3s$	5,2	2,6	3,5	-	-	$3,1 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,5$
$3D^2 3p^3 4s$	9,7	3,8	6,2	-	-	-	$5,2 \pm 2,4$
$3D^2 3p^3 4s$	7,7	3,8	6,1	-	-	-	$2,9 \pm 1,4$
$3D^2 3p^3 4s$	8,3	4,7	7,6	-	-	-	$2,2 \pm 1,0$

DV, DL - приближение дипольной скорости и дипольной длины; H - метод Ханле; ODR - метод оптического двойного резонанса.

еще состоит из молекул /26/. В работе /19/ не обращалось внимания на их наличие, и это тоже ведет к занижению измеренных значений.

После /19/ появились две теоретические работы /12,16/. В /12/ полуэмпирическим методом, в основе которого лежит схема промежуточной связи и метод квантового дефекта, рассчитаны вероятности переходов для всех 35 линий перехода $5s^2 5p^3 6s \rightarrow 5s^2 5p^4$. Автор приводит сравнение своих данных с результатами экспериментов /18,19/ и находит, что они значительно меньше экспериментальных значений из работы /16/ (только для двух линий 214,3 и 214,7 ни имеется приличное согласие). Нет также корреляции между расчетом и значениями A_{ki} для двух линий из работы /19/. Выводов о значениях погрешностей в своей работе автор не дает.

В другой теоретической работе /15/ методом Хартри-Фока-Слэтера в приближениях дипольной скорости и дипольной длины также рассчитаны вероятности переходов для всех 35 линий вышеупомянутого перехода. В работе указано, что погрешность результатов для интенсивных линий меньше 40%, а для интеркомбинационных линий может быть и больше. Эта оценка, по-видимому, следует из сравнения результатов полученных в приближении дипольной длины и дипольной скорости. Ав-

торы /15/ считали, что на момент проведения расчетов отсутствовали надежно измеренное значение времени жизни уровня $5s^2 5p^3 6s(5s_2^0)$ из /16/, которое можно было использовать для тестирования теоретического расчета. Измерения в /16/ проведены с помощью методов Ханле и оптического двойного резонанса, причем полученные *обими* методами значения согласуются в пределах погрешностей. Авторы /15/ находят хорошим согласие своего расчета времени жизни с экспериментальным значением.

Несколько позже появилась работа /17/, в которой методом "пучек-фольга" измерены времена жизни трех уровней $Te I$, а именно $5s^2 5p^3 6s(5s_2^0, 3s_1^0, 1d_2^0)$. Авторы этой работы указывают на хорошее согласие полученных данных как с результатами эксперимента /16/, так и расчета /15/.

Последующие работы по изучению вероятностей переходов проведены в Отделе спектроскопии ЛГУ им. П.Стучки /20-23/. Они образуют единый цикл исследований, результаты которых обобщены в /24,25/. Их рассмотрению посвящена оставшаяся часть данной статьи.

Для получения вероятностей переходов использован метод Ладенбурга, суть которого заключается в следующем: а) измерение относительных значений вероятностей переходов для групп линий с общими верхними уровнями и для групп линий с общими нижними уровнями; б) получение единой шкалы для всех измеренных относительных значений вероятностей переходов путем связывания измерений для всех групп линий; в) перевод относительных значений вероятностей переходов в абсолютные значения с использованием экспериментально измеренных значений радиационных времен жизни для абсолютных значений вероятностей переходов.

Относительные значения вероятностей переходов для групп линий с общими верхними уровнями конфигурации $5s^2 5p^3 6s$ получены в виде коэффициентов ветвления:

$$B_{225,9} : B_{253,1} : B_{296,7} \\ (93 \pm 4) : (7 \pm 0,5) : (0,076 \pm 0,025)$$

$5s_2^0$

$B_{214,2} : B_{238,6} : B_{238,3} : B_{277,0}$ (72 ± 5) : ($18 \pm 0,2$) : ($9 \pm 0,1$) : ($0,3 \pm 0,1$)	$3s_2^0$
$B_{182,9} : B_{200,2} : B_{200,0} : B_{226,6} : B_{317,5}$ ($5,7 \pm 0,6$) : (41 ± 7) : ($5,7 \pm 0,6$) : ($15,5 \pm 2$) : ($2,1 \pm 0,2$)	$3p_1^0$
$B_{182,2} : B_{199,4} : B_{225,5}$ (83 ± 8) : (10 ± 1) : (7 ± 1)	$3d_2^0$
$B_{175,9} : B_{215,9}$ (78 ± 9) : (22 ± 2)	$3d_3^0$
$B_{175,2} : B_{190,9} : B_{214,7}$ (49 ± 5) : ($1,0 \pm 0,2$) : (50 ± 5)	$1d_2^0$

В качестве источника возбуждения использованы высокочастотные безэлектродные лампы на базе теллура для ВУФ области спектра. Влияние самопоглощения контролировалось и устранялось по изучению зависимости отношений интенсивностей спектральных линий с общим верхним уровнем от мощности питания ламп. Калибровка спектральной чувствительности проведена с помощью водородной лампы для $\lambda > 200$ нм и с учетом эффективности отражения дифракционной решетки и калибровки фотозлектронного умножителя с помощью салициловокислого натрия для $\lambda \leq 200$ нм.

Относительные значения вероятностей переходов для групп спектральных линий с общими нижними уровнями конфигурации $5s^2 5p^4$ определены методом линейного поглощения. Поглощающий слой атомов в основном состоянии $5s^2 5p^4 ({}^3P_2)$ получен в результате частичной термической диссоциации паров теллура при $T=1000$ К /26/, а в метастабильном состоянии $5s^2 5p^4 ({}^3P_1, {}^1D_2)$ при импульсном фотолизе паров теллура в атмосфере инертного газа ($T=1000$ К, $P_{Te}=(0,1-0,5)$ Торр, $P_{Ar}=(5-20)$ Торр). На основе измерений оптических плотностей соответствующих линий методом линейного поглощения /27,28/ определены следующие отношения вероятностей переходов:

$$A_{225,9} : A_{214,2} : A_{182,2} : A_{175,9} : A_{175,2} \quad 3P_2$$

$$(0,42 \pm 0,03) : (10 \pm 1) : (8 \pm 1) : (12,4 \pm 1,3) : (12,7 \pm 1,3)$$

$$A_{238,6} : A_{253,1} = 81 \pm 5 \quad 3P_1$$

$$A_{277,0} : A_{226,6} : A_{225,5} : A_{214,7} \quad 1D_2$$

$$(0,36 \pm 0,02) : (7,3 \pm 0,2) : (6,25 \pm 0,15) : (100 \pm 10)$$

Путем комбинирования приведенных отношений получена единая шкала относительных вероятностей переходов для всех исследованных линий. Сравнение полученных относительных значений вероятностей переходов с результатами теоретических расчетов /12,15/, табл.4, показало, что согласие является не столь хорошим для интеркомбинационных линий.

Для получения абсолютных значений вероятностей переходов использованы известные из литературы /16,17/ значения радиационных времен жизни. Важно отметить, что для уровней $5s^2 5p^3 6s ({}^3S_1^o, {}^3S_2^o)$ получены совпадающие коэффициенты перехода на абсолютную шкалу, что свидетельствует о согласии результатов трех независимых экспериментальных усилий: измерений времен жизни $({}^5S_2^o)$ /16/, $({}^3S_1^o)$ /17/ и отношения $({}^3S_1^o) / ({}^5S_2^o)$, определенного на основе работ /20-23/. Всего получены абсолютные значения 20 вероятностей переходов (Табл.2.). Наиболее хорошее согласие имеется с результатами теоретического расчета /15/ выполненного методом Хартри-Фока-Слетера в приближении дипольной длины. Исходя из анализа всех имеющихся данных о вероятностях переходов теллуре, для практического использования рекомендованы 20 значений вероятностей переходов из /20-23/, а также значения теоретического расчета /15/ (кроме интеркомбинационных переходов) в приближении дипольной длины для тех линий, где пока нет экспериментальных данных.

Объем и качество полученных результатов показывает, что классические методы измерения вероятностей переходов недостаточно плодотворны из-за трудности определения концентрации атомов теллур в исследуемом объеме. По нашему мнению-

Таблица 4

Относительные значения вероятностей переходов
 $5s^2 5p^3 6s \rightarrow 5s^2 5p^4$ Те I.

Переход	λ , нм	/I2/	/I5/		/I25/
			DV	DL	
$3S_1^0 - 3P_2$	214,2	100	100	100	100
$-3P_1$	238,6	28,4	32	27	23
$-3P_0$	238,3	13,6	18	16	12
$-1D_2$	277,0	0,8	0,7	0,36	0,3
$5S_2 - 3P_2$	225,9	1,8	3,4	5,1	3,5
$-3P_1$	253,1	0,7	0,14	0,26	0,29
$-1D_2$	296,7	0,003	0,02	0,004	0,002
$3D_1^0 - 3P_2$	182,9	0,8	0,16	1,5	3,3
$-3P_1$	200,2	42	42	54	41
$-3P_0$	200,0	14	9,8	13	3,3
$-1D_2$	226,6	3,5	5,5	6,9	9
$-1S_0$	317,5	0,2	0,9	0,5	1,2
$3D_2^0 - 3P_2$	182,2	52	40	55	105
$-3P_1$	190,4	15	11	13	13
$-1D_2$	225,5	6,2	9,2	8,3	9
$3D_3^0 - 3P_2$	175,9	68	45	57	108
$-1D_2$	215,9	3,0	3,3	4,8	30
$1D_2^0 - 3P_2$	175,2	7,0	2,7	1,9	122
$-3P_1$	191,0	12	11	15	2,0
$-1D_2$	214,7	94	89	96	133

и в дальнейшем следует идти по пути сочетания измерения времен жизни возбужденных уровней конфигураций $5s^2 5p^3(n+1)s$ и $5s^2 5p^3 nd$ с измерениями относительных значений вероятностей переходов с этих уровней. В будущем, таким образом, можно проводить измерения вероятностей для переходов между различными возбужденными конфигурациями. Надо отметить, что при связывании таких данных в единой шкале с уже полученными результатами могут несколько меняться ранее полученные значения вероятностей переходов.

Библиографический список

1. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Физ.-мат., 1969. 784 с.
2. Moore Ch.E. Atomic Energy Levels // Natl. Bur. Stand. Circular. Vol.3. USA, Washington D.C. 1958. 250 P.
3. Landolt Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Berlin. 1960. 158 S.
4. Mc.Lennan J.C., Mc.Lay A.B., McLeod J.H. A Note on the Structure of the Arc Spectra of Elements of the Oxygen Group // Phil. Mag. 1927. Vol.4. N.3. P. 486-495. 0
5. Ruedy J.E. Series and Term Values in the Arc spectrum of Tellurium. Phys. Rev. 1932. Vol.41. N.5. P. 588-594.
6. Bartelt O. Zum Tellurbogenspektrum // Z. Phys. 1934. Bd. 88. N. 7-8. S. 522-531.
7. Eriksson K.B.S. Transitions Within the Te I Ground Configuration // Phys. Lett. 1937. V.44 A. N.1. P. 73-74.
8. Morillon C., Verges J. Etude des Configuration Fondamentales $5s^2 5p^4$ de Te I et J II par l'Observation des Raies Multipolaires Infrarouges // Phys. Scripta. 1975. Vol.12. N.1. P. 145-156.
9. Morillon C., Verges J. Observation et Classification du Spectra d'Arc du Tellur (Te I) entre 3678 et 11761 cm^{-1} // Phys. Scripta. 1975. Vol.12. N.1. P. 129-144.
10. Makdisi I., Bhatia K.S. Ultraviolet und Visible Spectra

- of Tellurium I // *J. Phys. B.* 1982. V.15. N.5. P.909-913.
11. Bhatia K.S., Makdisi Y., Marafi M., Garton W.R.S. Absorption Spectrum of Te I in Vacuum Ultraviolet // *J. Phys. B. At. Mol. Phys.* 1983. Vol.16. N.4. P.737-747.
 12. Груздев П.Ф. Силы осцилляторов резонансных линий Se I Br II, Kr III, Rb IV Te I, J II, Xe III, Cs IV // *Опт. и спектр.* 1969. Т.27. Вып.6. С.877-883.
 13. Фриш С.Г. Оптические спектры атомов. М., Л.: Физ.-мат., 1963. 640 с.
 14. Garstang R.H. Transition Probabilities of Forbidden Lines // *J. Res. NBS.* 1964. Vol.68 A. N.1. P.61-71.
 15. Garpman S., Holmgren L., Rosen A. Theoretical Transition Probabilities Between the $np^3(n+1)s$ - np^4 Configurations of Se I and Te I // *Phys. Scripta* 1974. Vol.10. N.2. P. 221-226.
 16. Garpman S., Lido G., Svanberg S., Rydberg S. Optical Double Resonance and Zero Field Level Crossing Spectroscopy Applied to the $5p^3 6s \ ^5S_2^o$ Level in the Te I Spectrum // *Z. Phys.* 1971. Bd.247. N.3. S. 238-251.
 17. Dynefors B.J. Lifetime Measurements in Se I and Te I // *Phys. Scripta* 1975. Vol.II. N.3. P.375-377.
 18. Корлисс Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 562 с.
 19. Львов Б.В. Проблемы атомизации веществ в атомно-абсорбционном анализе и некоторые применения атомно-абсорбционной спектроскопии. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук Л. 1972. 32 с.
 20. Убелис А.П., Берзиньш У.В. Определение вероятностей переходов спектральных линий теллура методами лучеиспускания и поглощения: Тез. докл. 19 Всесоюзного съезда по спектроскопии. Томск: ТФ СО АН СССР, 1983. С. 115-117.
 21. Ūbelis A.P., Bērziņš U.V. Transition Probability Measurements of Te I Spectral Lines by Methods of Emission and Absorption of Radiation // *Phys. Scr.* 1983. V.28. N.P.171-176.
 22. Берзиньш У.В., Убелис А.П. Определение вероятностей переходов Se I и Te I методом эмиссии в ВУФ области

- спектра: Тез. докл. 7-ой Всесоюзной конференции по физике ВУФ и его взаимодействию с веществом. ВУФ-86. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1986. С. 150.
23. Убелис А. П., Берзиньш У. В. Вероятности переходов в атомах Se I и Te I // Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1987. С. III-122.
 24. Берзиньш У. В. Экспериментальное определение радиационных констант атомарного селена и теллура спектроскопическими методами: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук, Рига, 1988. 16 с.
 25. Берзиньш У. В. Экспериментальное определение радиационных констант атомарного селена и теллура спектроскопическими методами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Рига, 1988. 110 с.
 26. Убелис А. П. Температурная зависимость давления насыщенного пара теллура // ИЖ. 1982. Т. 52. № 3. С. 427-434.
 27. Митчелл А., Земанский П. Резонансное излучение и возбужденные атомы. Пер. с англ. М., Л.: Научно-техн. изд., 1937. 285 с.
 28. Фриш С. Э. Определение концентраций нормальных и возбужденных атомов и сил осцилляторов методами испускания и поглощения света // Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970. С. 7-62.

Ю.А.Силиньш, У.В.Берзиньш
ЛГУ им.П.Стучки
(Рига)

ИСТОЧНИКИ АТОМАРНОГО СПЕКТРА Te I

Линии атомарного спектра теллура расположены в основном в далекой ультрафиолетовой области /I/. По этой причине, а также из-за недостатка данных по спектроскопии паров теллура в литературе имеется мало информации об источниках атомарного спектра Te I. Однако в связи с широким использованием теллура в полупроводниковой промышленности, развитием исследований паров теллура как среды для лазерной генерации, исследованием загрязнения окружающей среды и из-за высокой токсичности соединений теллура повышается интерес к аналитическому определению этого элемента в разных объектах. Наиболее чувствительными и точными являются спектральные методы - эмиссионный с дуговым или искровым возбуждением, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный и эмиссионный метод индуктивно связанной плазмы. Первый и последний можно рассматривать одновременно в качестве источников атомарного спектра теллура, а атомно-абсорбционный и особенно атомно-флуоресцентный методы требуют применение высококачественного источника аналитических атомарных линий теллура. При этом удается достичь чувствительности 0,05 мкг/мл /2,3/, а при использовании гидридного метода уменьшить этот предел более чем на два порядка. Такую высокую чувствительность в случае теллура удается достичь при использовании сравнительно простой установки без спектрального аппарата применяя "солнечно-слепой" фотоэлектронный умножитель и в качестве источника безэлектродную теллууровую лампу с микроволновым возбуждением /4/.

Наиболее распространенные спектральные источники - лампы с полым катодом в случае теллура изготовить трудно из-за чрезвычайной хрупкости металлического тел-

лура и сравнительно высокой возгоняемости в разряде. Для преодоления этих трудностей в разрядных лампах в качестве катода использовали ванночку с расплавленным теллуром, катод изготавливали из пропитанного теллуром графита или из специального сплава теллура со свинцом и никелем /5/. Однако лампы с полым катодом для $Te I$ имеют малую интенсивность и долговечность, а в их спектре имеется много мешающих линий.

Безэлектродные лампы с микроволновым или высокочастотным возбуждением для атомно-абсорбционных и атомно-флуоресцентных исследований в случае теллура дают наилучшие результаты. Интенсивность аналитических линий таких ламп на несколько порядков выше чем у ламп с полым катодом и при лучшем отношении линия-фон, у них практически отсутствуют линии ионов и меньше интенсивность мешающих атомарных линий $Te I$. При этом ширина линий достаточно мала, что благоприятствует использованию в качестве источников для атомно-абсорбционных и атомно-флуоресцентных исследований. Температура атомов в лампе, определенная по доплеровскому уширению равна 990 ± 40 К /6/, что ниже температуры пламени, электротермических анализаторов и кювет, используемых для атомизации проб с теллуром. Необходимо отметить также исключительную простоту конструкции высокочастотных безэлектродных ламп и отсутствие в баллоне металлических частей, что повышает долговечность и обеспечивает чистоту спектра.

Высокочастотные безэлектродные лампы теллура обычно изготавливают из кварцевого стекла (аналитические линии 214,27, 225,90, 238,33, и 238,58 нм) в виде сферического или цилиндрического баллона диаметром 10-20 мм и длиной 30-40 мм. Для исследования линий в районе вакуумного ультрафиолета использовались лампы с очень тонким окном из высококачественного кварцевого стекла, а также из платинитного стекла с припаянным окном из фтористого магния /7/. При изготовлении баллоны ламп тщательно откачивают и тренируют высокочастотным разрядом. Лампы заполняют инертным газом (обычно аргоном или ксеноном при давлении не-

сколько Торр) и теллуром. Однако лампы с чистым теллуром требуют большой мощности высокочастотного возбуждения, нестабильно горят и наблюдается также почернение баллона лампы /4/. Качество ламп улучшается при добавлении к теллуру йода или селена /4,8,9/ в количестве, примерно равном количеству теллура. При этом лампы работают при меньшей высокочастотной мощности и температуре, стабилизируется разряд, предотвращается взаимодействие паров теллура с кварцевым баллоном лампы.

Количество теллура в лампах по отдельным сообщениям меняется от несколько микрограмм до 5 миллиграмм. Количество необходимого металла в разрядной лампе при полном испарении можно определить по формуле /10/

$$m = \gamma \frac{p \cdot V \cdot M}{RT}$$

где m - масса металла (г), γ - коэффициент, учитывающий неравновесность температуры по объему (обычно 0,4-0,6), p - давление пара (атм), V - объем лампы (см^3), M - молекулярный вес, R - газовая постоянная ($82,05 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / \text{моль} \cdot \text{град}$), T - температура баллона (К).

Если считать, что нет постоянного взаимодействия с баллоном и потерь, то в высокочастотной безэлектродной лампе для достижения необходимого давления пара достаточно долей микрограмма теллура.

Высокочастотные безэлектродные лампы теллура излучают интенсивные атомарные линии в районе спектра от 160 нм до 260 нм, табл. I. В лампах с добавками селена и йода наблюдаются линии этих элементов. Во всех лампах дополнительно наблюдаются наиболее интенсивные линии популярных примесей - водорода, кислорода, серы, углерода и ртути, а также линии буферного газа. Надо сказать, что при изготовлении ламп не ставилась цель любой ценой избавиться от линий примесей, поскольку эти линии, как правило, не мешают при проведении измерений. Для обеспечения стабильных интенсивностей линий теллура необходимо стабилизировать выходную мощность гене-

ратора и температуры лампы /II/.

Высокочастотные безэлектродные лампы с теллуrom были использованы для определения кинетики концентрации атомов теллура методом линейного поглощения при импульсном фотоллизе паров теллура /I2, I3/. Они могут не только служить отличным источником для атомно-абсорбционных и атомно-флуоресцентных анализов, но являются также инструментом исследований атомарных состояний теллура. По измерениям интенсивностей линий теллура при изменении мощности питания были экспериментально определены вероятности переходов ряда переходов Te I /I4, I5/.

К сказанному можно добавить, что высокочастотные безэлектродные лампы очень удобны для работы в вакуумно-ультрафиолетовой области, и теллуровая лампа успешно используется для калибровки вакуумно-ультрафиолетового монохроматора.

Таблица I
Относительные интенсивности спектральных линий Te I высокочастотной безэлектродной лампы теллура при небольшой мощности высокочастотного возбуждения.

λ , нм	Отн. инт.	λ , нм	Отн. инт.	λ , нм	Отн. инт.
161,6	52	182,83	143	200,02	561
163,6	40	182,24	615	200,20	
166,4	94	184,58	65	207,09	31
168,86	71	184,95	537	208,10	48
170,00	703	185,06	210	214,27	946
170,67	131	185,72	241	214,72	92
170,76		186,05	59	215,98	83
171,2	117	187,99	29	220,88	42
173,30	105	195,52	430	225,55	30
174,1	63	198,61	29	225,90	1020
175,10	470	199,48	40	226,55	25
175,92	619			238,32	170
177,36	47			238,58	330
179,07	73			253,07	63

Библиографический список

1. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1977. 800 с.
2. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия, 1983. 125 с.
3. Dagnall R.M., Thomson K.C., West T.S.. The Atomic Fluorescence Spectroscopic Determination of Selenium and Tellurium // Talanta. 1967. Vol. 14, N. 5. P. 557-563.
4. Nakahara T., Wakisaka T., Masha S. The Determination of Tellurium by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry Using the Hydride Generation Technique. - Spectrometrica Acta. 1981. Vol. 36 B. N. 7. P. 661-670.
5. А.с. № 705562 (СССР). Садикова Ф.Г., Ковалева Т.Н. Материал для полого катода спектральной лампы // Б.И. 1979. № 47. С. 244.
6. Берзиня Д.А., Берзиньш У.В., Лутинья С.Я., Убелис А.П. Исследования спектральных параметров источников атомарного спектра теллура // Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981. С. 150-156.
7. Убелис А.П., Силиньш Д.А., Берзиньш У.В., Рачко З.А. Спектры высокочастотных безэлектродных ламп в области вакуумного ультрафиолета // ЖПС. 1981. Т. 35. № 2. С. 216-219.
8. Краулиня Э.К., Убелис А.П., Лиела С.Я., Силиньш Д.А., Бриньш Я.В., Клявиньш Я.П. Высокочастотные безэлектродные источники света в ультрафиолетовой и видимой области спектра // Сенсibilizированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки. 1971, Т. 3. С. 113-116.
9. Силиньш Д.А., Убелис А.П. Проблемы создания многоэлементных высокочастотных безэлектродных ламп // Процессы переноса энергии в парах металлов. Рига; ЛГУ им. П. Стучки, 1983. С. 168-171.
10. Рохлин Г.Н. Газоразрядные источники света. М. Л.: Энер-

гия, 1966. 560 с.

11. Силиньш Ю.А., Убелис А.П. Генератор с термостатом для возбуждения высокочастотных безэлектродных ламп // Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1979. Т. 6. С. 122-125.
12. Убелис А.П., Силиньш Ю.А. Заселение атомарных состояний 1S_0 , 1D_2 , 3P_0 , 1I_2 при импульсном фотолизе молекул селена и теллура // Опт. и спектр. 1975. Т. 33. № 3. С. 479-485.
13. Убелис А.П. Исследования атомов селена и теллура методом газофазного импульсного фотолиза // Изв. АН Латв. ССР. 1978. № 2. С. 20-35.
14. Ūbelis A.P., Bērziņš U.V.. Transition Probability Measurements of Te I Spectral Lines by Methods of Emission and Absorption of Radiation // Phys. Scripta.- 1983. Vol. 28, N. 2. P. 171-176.
15. Убелис А.П., Берзиньш Ю.А. Вероятности переходов в атомах Se I и Te I // Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1987. С. III-122.

Е.А.Пазюк, Л.А.Кузнецова
 МГУ им.М.В.Ломоносова
 (Москва)

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ МОЛЕКУЛЫ ТЕЛЛУРА

1. Введение

В последние годы ведется довольно интенсивное исследование различных характеристик молекул димеров VI группы. Это объясняется целым рядом обстоятельств. Прежде всего указанные молекулы являются кандидатами для создания лазеров на электронных переходах с оптической накачкой. Они могут быть достаточно легко получены, причем спектры их лежат в области доступной для лазеров, широко используемых в практике спектральных исследований (Ar^+ -лазер, $Ne-Cd^+$ -лазер и др.). И, наконец, получение разнообразных и надежных данных по энергетическим, радиационным и магнитным характеристикам димеров VI группы способствует развитию теоретических представлений о строении малых молекул, в частности, исследованию неадиабатических взаимодействий, которые характерны для этих молекул благодаря сложной системе их энергетических уровней.

2. Исследование спектров молекулы Te_2 .

Спектры молекулы Te_2 изучаются достаточно давно и с использованием самых разнообразных методов: известны спектры поглощения и испускания /1,7,10/, спектры лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) /3-6/, спектры молекул, изолированных в низкотемпературных матрицах инертных газов /11,12/. Интерпретация получаемых спектров не всегда является однозначной. Это связано, во-первых, со сложным изотопным составом молекул Te_2 . Имеется 5 наиболее распространенных изотопов: ^{124}Te - 4,6%, ^{125}Te - 7%, ^{126}Te - 18,7%, ^{128}Te - 31,7%, ^{130}Te - 34,5%. Во-вторых,

поскольку молекула является тяжёлой, вращательные постоянные её малы, что приводит к теснорасположенной вращательной структуре спектра, для разрешения которой требуются приборы высокого класса.

Большое мультиплетное расщепление, наблюдаемое при исследовании спектров Te_2 , позволяет отнести электронные состояния этой молекулы к случаю связи "с" по Гунду и соответственно классифицировать их по величинам проекции полного углового момента на межъядерную ось Ω . Однако в некоторых работах /4,9/ для обозначения электронных состояний Te_2 используется классификация, принятая для случая связи "а" по Гунду. При ссылке на оригинальные работы мы будем использовать принятые в этой работе обозначения, а во избежание путаницы на схеме потенциальных кривых (рис I) приведена двойная система обозначения.

Наиболее последовательно спектр Te_2 исследовался в работах Барроу с сотр. /1-6,10/. При исследовании эмиссионного спектра и спектра поглощения авторами /10/ были выделены две интенсивные системы полос $\text{BO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ и $\text{AO}_u^+ - \text{XO}_g^+$. Был выполнен детальный вращательный анализ 114 полос молекул $^{128}\text{Te}_2$ и $^{130}\text{Te}_2$. Проведен анализ колебательной структуры (исследовались полосы с $6 \leq v' \leq 11$ и $22 \leq v' \leq 27$ для AO_u^+ -состояния и с $5 \leq v' \leq 20$ и $24 \leq v' \leq 27$ для BO_u^+ -состояния). Полученные в работе молекулярные постоянные для AO_u^+ - и BO_u^+ -состояний являются наиболее полными и надежными. В работе отмечены многочисленные слабые локальные возмущения в BO_u^+ -состоянии при малых значениях v' , которые имеют, по-видимому, гетерогенный характер. При $v' \geq 19$ наблюдалось сильное однородное возмущение, поэтому при больших v' происходит сдвиг экспериментально наблюдаемых колебательных уровней от расчётных /10/.

Далее была опубликована серия работ с использованием метода LIF /1-6/, которая позволила значительно расширить и уточнить информацию о системе энергетических уровней молекулы Te_2 . Особо следует отметить работу /6/.

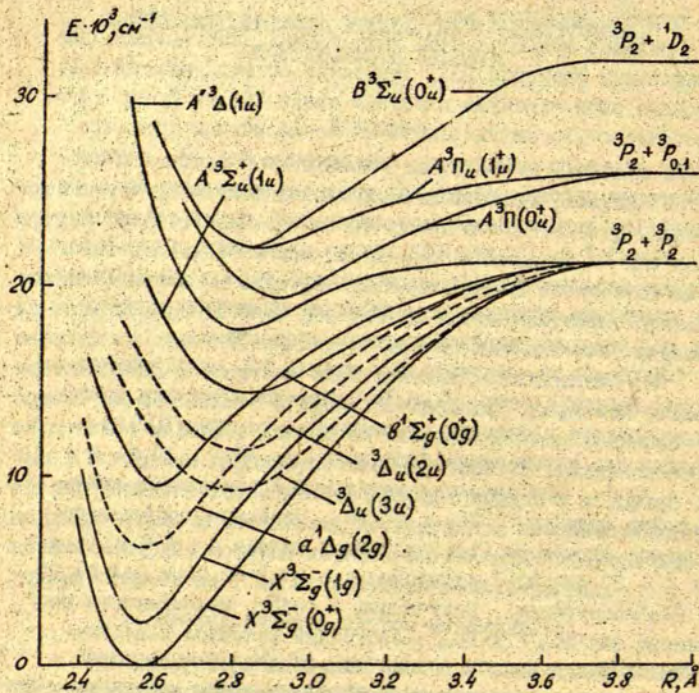


Рис I. Схема потенциальных кривых ряда электронных состояний молекулы Te_2 по данным экспериментальных и теоретических исследований.

в которой в результате Фурье-анализа спектра LIF молекул $^{128}\text{Te}_2$ и $^{130}\text{Te}_2$ исследованы переходы, включающие 4 верхних электронных состояния AOu^+ , BOu^+ и два $1u$ и три нижних электронных состояния XO_g^+ , $X1g$, $B'\Sigma_g^+$.

При использовании фиксированных частот Ar^+ и Kr^+ лазеров, лежащих в интервале от 4067 до 5145 Å, возбуждались 64 серии молекулы $^{130}\text{Te}_2$ и 32 серии молекулы $^{128}\text{Te}_2$. Высокая чувствительность и надежная калибровка по длинам волн Фурье-спектрометров была использована для получения информации о высоких колебательных уровнях в нижних электронных состояниях. В результате МНК-обработки 7300 линий $^{130}\text{Te}_2$ и 1100 линий $^{128}\text{Te}_2$ были получены молекулярные константы, описывающие систему энергетических уровней состояний $B'\Sigma_g^+$, XO_g^+ и $X1g$ для широкой области значений V и J , которые для этих состояний являются наиболее полными и надежными.

Для состояний AOu^+ , BOu^+ и $A1u$ в работе /5/ приведены величины B_v , D_v , T_{vJ} , при этом отмечаются сильные возмущения уровней $V=0, I$ и 18 состояния BOu^+ . При исследовании спектра LIF молекул Te_2 , изолированных в низкотемпературной матрице, Бондибеєм и Инглишем /11/ наряду с известными системами $AOu^+ - XO_g^+$ и $BOu^+ - XO_g^+$ была получена новая система с $\nu_{00} = 16300 \text{ см}^{-1}$. Авторы интерпретировали её как $A^3\Pi(2u) - X1g$ переход, причем полагали, что заселение верхнего $A^3\Pi(2u)$ -уровня происходило в результате релаксационных и нерадиационных процессов из накачиваемого BOu^+ состояния. Поскольку прямое возбуждение верхнего состояния не удавалось, авторы сделали вывод о том, что нижнее состояние наблюдаемого перехода есть состояние $X1g$. Были оценены величины T_e и ω_e для состояния $2u$: $T_e \approx 18300$, $\omega_e \approx 150 \pm 20$ и из распределения интенсивностей в спектре $\tau_e \approx 2,60 \pm 0,05$.

С такой интерпретацией нового перехода не согласились Ахмед и Никсон /12/. Авторы также исследовали спектр Te_2 в низкотемпературной аргоновой матрице, при этом они наблюдали три серии:

- I $\nu_{00} = 14091 \text{ см}^{-1}$, переход $A^3\Pi(2u) - X^3\Sigma_u^-(0_u^+)$
 II $\nu_{00} = 15812,9 \text{ см}^{-1}$, переход $A^3\Pi(1u) - X^3\Sigma_u^-(1_u)$
 III $\nu_{00} = 19000 \text{ см}^{-1}$, переход $A^3\Pi(0_u^+) - X^3\Sigma_u^-(0_u^+)$

Вторая серия, которая была наиболее интенсивной, ранее наблюдалась в работе /II/, хотя величины ν_{00} полученные авторами работ /II/ и /I2/ и отличаются примерно на 500 см^{-1} .

Интерпретация Ахмедом и Никсоном трех наблюдаемых серий встречает серьезные возражения: 1) переход $2u - 0_u^+$ строго запрещен правилами отбора по $\Omega = 0, \pm 1$, 2) прямое возбуждение $A^3\Pi(1u)$ -состояния из XO_2^+ -состояния является менее эффективным по сравнению с $A^3\Pi(0_u^+)$, а потому вторая серия не должна быть самой интенсивной.

Исходя из аналогии с молекулой O_2 , Веррес и др. /6/ предположили, что система с $\nu_{00} \approx 16000 \text{ см}^{-1}$ обусловлена переходом с уровня $A^3\Sigma_u^+$. Действительно, для молекулы O_2 три состояния имеют примерно одинаковую величину $T_e : c^4\Sigma_u^-,$

$A^3\Sigma_u^+$ и $A^3\Delta_u$, причем согласно /I3/ электрические осцилляторы силы в поглощении для систем $c^4\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-,$
 $A^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$ и $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 соответственно равны $0,06 \cdot 10^{-7}$, $0,32 \cdot 10^{-7}$ и $1,6 \cdot 10^{-7}$, т.е. наиболее интенсивным переходом из трех перечисленных является переход $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$.

Авторы /6/ не обсуждают вопрос о нижнем электронном состоянии системы полос молекулы Te_2 с $\nu_{00} \approx 16000 \text{ см}^{-1}$, но на схеме потенциальных кривых, приведенной в работе, помещают $A^3\Delta_u$ состояние на высоте $\approx 16300 \text{ см}^{-1}$, что возможно только в том случае, если нижнее электронное состояние рассматриваемой системы есть состояние XO_2^+ .

3. Теоретические расчеты спектроскопических свойств молекулы Te_2 .

В опубликованной недавно работе /9/ выполнен *ab initio* расчет 22 нижних электронных состояний молекулы Te_2 . Использован многоконфигурационный метод ССП в варианте полного пространства активных орбиталей (ПАО) в сочетании с методом конфигурационного взаимодействия пер-

вого порядка. Спин-орбитальные взаимодействия вводились как поправки к полученным результатам, используя схему релятивистского конфигурационного взаимодействия. В работе приведены спектроскопические постоянные, которые в тех случаях, когда это возможно, сравниваются с экспериментальными величинами. Результаты сравнения приведены ниже.

Табл. I. Результаты неэмпирических расчётов спектроскопических констант молекулы Te_2 .

Состояние	R_e , Å		T_e , cm^{-1}		ω_e , cm^{-1}	
	Теория /9/	Эксп.	Теория /9/	Эксп.	Теория /9/	Эксп.
$^3\Sigma_g^-(0g^+)$	2,68	2,56/10/	0	0	210	247/10/
$^3\Sigma_g^-(1g)$	2,66	2,55/10/	2229	1975/10/	216	250/10/
$^4\Delta(2g)$	2,70		6383	/6500//6/	199	/235/ /6/
$^3\Delta_u(3u)$	2,92		9142		158	
$^4\Sigma_g^+(0g^+)$	2,73		10446	9600/4/ 9591/12/	162	
$^3\Delta_u(2u)$	2,97		11193		127	
$A'^3\Sigma_u^+(1u)$	3,00		14369	14091/12/	127	
$A''^3\Delta_u(1u)$	3,00	2,8/11/	17759	17789/12/	128	120/12/
$A^3\Pi_u(0u^+)$	3,25	2,88/10/	19052	19451/11/ 19399/12/	142	144/11/
$B^3\Sigma_u^-(0u^+)$	3,03	2,82/10/	21606	22207/11/ 22165/12/	131	162/11/
$B^3\Sigma_u^-(1u)$			22414	22222/4/		150/4/

В целом согласие достаточно хорошее, за исключением величин R_e и ω_e для BO^+u и AO^+u состояний. Для этих двух состояний, как отмечают авторы /9/, полученные постоянные нельзя считать надежными из-за ограниченности базиса AO , используемого в расчете. Авторы решают вопрос о природе двух электронных состояний, наблюдаемых в матрицах /11, 12/ следующим образом: состоянию с $T_e \approx 14000 \text{ cm}^{-1}$ соот-

ветствует $A'^3 \Sigma_u^+(1u)$ состояние, а состоянию с $T_e=17759$ см^{-1} - $A''^3 \Delta_u(1u)$ состояние. Проведенные расчеты показали, что даже в области энергий до 30000 см^{-1} молекула Te_2 имеет сложную структуру электронных термов. Схема потенциальных кривых построенная нами для этой молекулы с учетом имеющихся экспериментальных и расчетных данных приведена на рис. 1.

4. Спектроскопические константы молекулы Te_2 .

Из сказанного выше (см. раздел 2) следует, что в настоящее время лишь для 5 электронных состояний молекулы Te_2 получены надежные спектроскопические постоянные. Эти постоянные приведены в табл. 2 и 3. Для состояний XO_g^+ , $X1g$ и $B^4 \Sigma_g^+$ константы приведены по данным работы /6/. Они следующим образом определяют величины колебательных термов G_v и вращательных постоянных B_v , D_v и H_v :

$$G_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots + \omega_e z_e(v + 1/2)^4 + \dots$$

$$B_v = B_e - d_e(v + 1/2) + \gamma_{e1}(v + 1/2)^2 + \dots$$

$$D_v = D_e + \beta_{e1}(v + 1/2) + \beta_{e2}(v + 1/2)^2 + \dots$$

$$H_v = H_e + g_1(v + 1/2) + g_2(v + 1/2)^2 + \dots$$

Для состояний AO^+u и BO^+u константы приведены по данным работы /10/. Причём относительно молекулярных постоянных для BO_u^+ следует отметить следующее: во-первых, они позволяют описать положение ровибронных уровней только при $v < 19$, поскольку, как уже отмечалось (см. раздел 2), при $v \geq 19$ в структуре уровней наблюдается сильное гомогенное возмущение. Во-вторых, при описании ровибронных уровней с $v < 5$ необходимо учитывать их взаимодействие с близлежащими уровнями $A1u$ -состояния. Это взаимодействие вызывает локальные возмущения, которые носят гетерогенный характер, что отмечали и сами авторы /10/. Это подтверждается и результатами работы /6/, в которой впервые удалось экспериментально наблюдать переходы, связанные с

Табл. 2

Спектроскопические постоянные ряда электронных состояний молекулы $^{130}\text{Te}_2$.

Симв.	AO_u^+	BO_u^+	A I_u
T_e	$19450,8 \pm 0,442$	$22207,4 \pm 0,31$	$22209,2 \pm 1,9$
ω_e	$143,588 \pm 0,079$	$162,32 \pm 0,15$	$155,9 \pm 1,3$
$\omega_e x_e$	$0,4543 \pm 0,0043$	$0,453 \pm 0,045$	$2,57 \pm 0,24$
$\omega_e y_e$	$-(0,3892 \pm$ $\pm 0,0071) \cdot 10^{-2}$	$-0,01109 \pm$ $\pm 0,0003$	$0,053 \pm 0,010$
B_e	$(31,238 \pm$ $\pm 0,042) \cdot 10^{-3}$	$(32,535 \pm$ $\pm 0,040) \cdot 10^{-3}$	$(32,16 \pm$ $\pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
α_e	$(1,30 \pm$ $\pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(1,25 \pm$ $\pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(2,17 \pm$ $\pm 0,07) \cdot 10^{-4}$

Примечание.

1. Все величины постоянных даны в см^{-1} .

2. Постоянные для AO_u^+ и BO_u^+ -состояний получены в работе /10/.

3. Постоянные для AI_u -состояния получены нами аппроксимацией экспериментальных данных по величинам T_v и B_v работы /6/.

Табл. 3

Спектроскопические константы ряда электронных состояний молекулы

 $\text{I}^{30}\text{r}_{e2}$ по данным работы / 6 /.

Символ	$X0_g^+$	$X1_g$	$\delta^1 \Sigma_g^+$
T_e	0	1974.820	9599,967 \pm 0.044
ω_e	247.070035 \pm 0.0071	250.029581 \pm 0.0047	229.005644 \pm 0.0050
$\omega_e x_e$	521.921175 \pm 0.68(-3)	513.40146 \pm 0.70(-3)	60.170862 \pm 0.11(-2)
$\omega_e y_e$	-2.248830 \pm 0.34(-4)	+0.9398685 \pm 0.53(-4)	+2.3155414 \pm 0.11(-3)
$\omega_e z_{e1}$	-3.7075022 \pm 0.96(-6)	-2.0991771 \pm 0.23(-5)	-24.138306 \pm 0.62(-5)
$\omega_e z_{e2}$	+0.21341633 \pm 0.15(-7)	+5.9215351 \pm 0.60(-7)	+9.6915670 \pm 0.20(-6)
$\omega_e z_{e3}$	-0.37832609 \pm 0.13(-9)	-11.4265312 \pm 0.91(-9)	-23.72933925 \pm 0.38(-8)
$\omega_e z_{e4}$	+0.6839613 \pm 0.46(-12)	+11.1344744 \pm 0.73(-11)	+30.1745469 \pm 0.39(-10)
$\omega_e z_{e5}$	-	-4.6950298 \pm 0.24(-13)	-16.6744695 \pm 0.16(-12)
B_v	396.71738 \pm 0.0086(-4)	398.41956 \pm 0.0098(-4)	387.92264 \pm 0.020(-4)
d_e	993.9858 \pm 0.55(-7)	97.47874 \pm 0.15(-6)	107.13181 \pm 0.32(-6)
γ_e	-13.38983 \pm 0.25(-8)	-1.692296 \pm 0.15(-7)	-7.19255 \pm 0.28(-7)

Продолжение табл. 3

Символ	$X0_g^*$	$X1_g$	$\theta^* \Sigma_g^*$
γ_{e2}	4.48359 \pm 0.49(-10)	+4.268262 \pm 0.72(-9)	+3.740848 \pm 0.18(-8)
γ_{e3}	-21.4495 \pm 0.34(-12)	-1.6466764 \pm 0.19(-10)	-17.665519 \pm 0.62(-10)
γ_{e4}	-	+2.4776256 \pm 0.26(-12)	+3.7731219 \pm 0.11(-11)
γ_{e5}	-	-1.7009039 \pm 0.14(-14)	-34.829079 \pm 0.71(-14)
D_e	41.53035 \pm 0.15(-10)	40.6293 \pm 0.15(-10)	+41.850 \pm 0.80(-10)
β_{e1}	4.2938 \pm 0.26(-12)	+8.4910 \pm 0.52(-12)	+1.07143 \pm 0.12(-10)
β_{e2}	29.2851 \pm 0.33(-14)	+0.96888 \pm 0.28(-13)	-4.92990 \pm 0.40(-12)
β_{e3}	-	+2.19906 \pm 0.49(-15)	+9.51136 \pm 0.39(-14)
H_e	-2.0382 \pm 0.75(-16)	-1.8786 \pm 0.73(-16)	-2.9717 \pm 0.80(-15)
g_{e1}	-12.686 \pm 0.84(-18)	-12.032 \pm 0.87(-18)	+0.72386 \pm 0.12(-15)
g_{e2}	-		-1.84543 \pm 0.24(-17)

Примечания:

1. В табл. принята следующая форма записи: 521,921175 \pm 0.68(-3) \equiv (521,921175 \pm 0.68) \cdot 10⁻³
2. Приведенные погрешности констант представляют собой удвоенные среднеквадратичные отклонения.

низшими колебательными уровнями ($\nu = 0, 1, 3$) и получить для них величины ν_{ν} , D_{ν} и T_{ν} . Сравнение этих величин с рассчитанными по молекулярным постоянным из работы /10/ показывает большое расхождение, например, $\nu_0 = 0.03247 \text{ см}^{-1}$ /10/ и $\nu_0 = 0.0320225 \text{ см}^{-1}$ /6/. Такое различие не удивительно. Как отмечают авторы /6/, недостаточность информации не позволила им провести обработку экспериментальных данных с учётом возмущений, поэтому приведенные в работе константы носят эффективный характер, то есть дают возможность описать положение ровибронных уровней лишь в тех интервалах ν и J , для которых они получены.

Для состояния A_{1u} набор молекулярных постоянных (величины T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, ν_e и d_e) приведен в работе /4/, при этом следует отметить, что из-за путаницы в обозначениях состояние A_{1u} в работе /4/ именуется как B_{1u} . Молекулярные постоянные для этого состояния в работе /4/ даны без какого-либо обсуждения тех экспериментальных данных, обработкой которых они были получены. Вергесом и сотр. /6/ состояние A_{1u} исследовалось с использованием метода LIF . Было получено 7 серий полос, связанных с переходом из состояния A_{1u} , определены величины ν_{ν} , D_{ν} , $T_{\nu} = T_e + G_{\nu}$ для $\nu = 1, 2, 5-II$. Мы проверили насколько хорошо константы, приведенные в /4/, описывают экспериментальные значения ν_{ν} и T_{ν} из работы /6/. Результаты проверки представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что расхождение между экспериментальным и рассчитанными величинами носит закономерный характер, оно возрастает с увеличением ν . Это свидетельствует, по нашему мнению, о плохо проведенной аппроксимации, а не о возможных выбросах, связанных, например, со случайными ошибками или локальными возмущениями. Поскольку нет никаких оснований сомневаться в надежности полученных в работе /6/ экспериментальных величин T_{ν} и ν_{ν} , мы провели их МК-обработку и получили новый набор молекулярных постоянных. Как видно из табл. 4, полученные нами молекулярные постоянные для A_{1u} -состояния с достаточной точностью описывают имеющиеся

Табл. 4

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин T_v и V_v для Al_u -состояния молекулы $^{130}Te_2$ (все величины даны в $см^{-1}$).

v	T_v , эксп/6/	T_v , расч/4/	T_v , расч. по нашим постоянным	$V_v \cdot 10^3$, /6/, эксп.	$V_v \cdot 10^3$, /4/, расч.	$V_v \cdot 10^3$, расч. по нашим постоянным
I	22437.057	28443.19	22437.47	31.81	31.79	31.83
2	22584.492	22585.78	22583.76	31.61	31.51	31.62
3	-	22724.39	22725.70		31.24	31.40
4	22863.3	22859.05	22863.62		30.96	31.18
5	22997.235	22989.76	22997.89	31.00	30.69	30.97
6	23128.709	23116.50	23128.75	30.74	30.41	30.75
7	23256.941	23239.28	23256.55	30.61	30.14	30.53
8	23381.658	23358.10	23381.62	30.24	29.86	30.32
9	-	23472.95	23503.96		29.59	30.03
10	-	23583.85	23624.41		29.31	29.88
11	23743.576	23690.80	23743.62	29.65	29.04	29.66

Примечания:

1. Постоянные из работы /4/: $T_e=22221,9$; $\omega_e=150,5$; $\omega_e x_e=1,98$; $V_e=32,20 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_e=2,75 \cdot 10^{-4}$
2. Постоянные, полученные нами при обработке результатов работы /6/: $T_e=22209,2$; $\omega_e=155,9$; $\omega_e x_e=2,57$; $\omega_e y_e=0,053$; $V_e=32,16 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_e=2,17 \cdot 10^{-4}$.

Табл. 5

ККР - потенциалы ряда электронных состояний
молекулы $^{130}\text{Te}_2$.

v	G_v (cm^{-1})	R_{min} (Å)	R_{max} (Å)
1	2	3	4
Состояние XO_g^+			
0	123.40	2.51335	2.60510
5	1343.05	2.42072	2.72776
10	2536.39	2.37556	2.80370
15	3703.15	2.34287	2.86799
20	4843.05	2.31675	2.92656
25	5955.74	2.29484	2.98183
30	7040.80	2.27593	3.03512
35	8097.78	2.25928	3.08724
40	9136.12	2.24444	3.13879
45	10125.19	2.23107	3.19023
50	11094.24	2.21894	3.24196
55	12032.41	2.20789	3.29436
60	12938.68	2.19777	3.34782
65	13811.87	2.18848	3.40272
70	14650.61	2.17993	3.45952
Состояние XI_g			
0	124.88	2.50812	2.59933
5	1359.63	2.41587	2.72099
10	2568.62	2.37083	2.79616
15	3751.64	2.33819	2.85969

I	2	3	4
20	4908.40	2.31209	2.31748
25	6038.54	2.29018	2.97195
30	7141.62	2.27125	3.02439
35	8217.14	2.25458	3.07562
40	9264.46	2.23970	3.12626
45	10282.77	2.22630	3.17677
50	11271.14	2.21414	3.22760
55	12228.34	2.20306	3.27918
60	13152.89	2.19296	3.33202
65	14042.78	2.18383	3.38674
70	14895.33	2.17561	3.44420
Состояние $\delta' \Sigma_g^+$			
С	114.34	2.54055	2.63587
5	1241.52	2.44520	2.76482
10	2338.91	2.39922	2.84587
15	3405.67	2.36619	2.91539
20	4440.60	2.34002	2.97969
25	5442.13	2.31827	3.04150
30	6408.10	2.29968	3.10252
35	7335.42	2.28350	3.16417
40	8219.60	2.26928	3.22803
45	9053.98	2.25683	3.29640
50	9827.99	2.24619	3.37322
55	10523.70	2.23732	3.46630
60	11109.59	2.22918	3.59368

I	2	3	4
		Состояние АО _и ⁺	
0	71.70	2.82483	2.94526
I	214.37	2.78576	2.99489
2	356.09	2.76027	3.03100
3	496.85	2.74035	3.06160
4	636.62	2.72367	3.08902
5	775.37	2.70918	3.11431
6	913.08	2.69629	3.13807
7	1049.74	2.68461	3.16068
8	1185.31	2.67391	3.18239
9	1319.77	2.66401	3.20337
10	1453.11	2.65477	3.22376
11	1585.28	2.64609	3.24367
12	1716.29	2.63789	3.26317
13	1846.09	2.63010	3.28234
14	1974.67	2.62268	3.30124
15	2102.00	2.61558	3.31990
16	2228.06	2.60876	3.33837
17	2352.83	2.60219	3.35668
18	2476.27	2.59584	3.37487
19	2598.38	2.58968	3.39296
20	2719.13	2.58369	3.41099

I	2	3	4
	Состояние BO_{II}^+		
0	81.08	2.77013	2.88338
I	242.45	2.7332I	2.92984
2	402.83	2.70907	2.96358
3	562.13	2.69015	2.99214
4	720.29	2.67427	3.01772
5	877.24	2.66043	3.04133
6	1032.92	2.64806	3.06353
7	1187.27	2.63681	3.08467
8	1340.21	2.62644	3.10499
9	1491.68	2.61678	3.12468
10	1641.61	2.60771	3.14387
11	1789.93	2.59812	3.16265
12	1936.59	2.59094	3.18111
13	2081.50	2.58311	3.19979
14	2224.62	2.57555	3.21811
15	2365.86	2.56824	3.23638
16	2505.16	2.56114	3.25303
17	2642.46	2.55420	3.27077
18	2777.69	2.54740	3.28850
19	2910.79	2.54070	3.30625
20	3031.67	2.53409	3.32407
	Состояние AI_{II}		
0	76.29	2.76606	2.90264
I	226.01	2.74984	2.95446
2	371.46	2.72637	2.99376

I	2	3	4
3	512.90	2.70804	3.02813
4	650.58	2.69269	3.05974
5	784.76	2.67934	3.08954
6	915.68	2.66749	3.11806
7	1043.60	2.65682	3.14556
8	1168.78	2.64712	3.17233
9	1291.45	2.63827	3.19839
10	1411.88	2.63018	3.22385
11	1530.31	2.62278	3.24876
12	1647.00	2.61603	3.27313
13	1762.20	2.60990	3.29699
14	1876.17	2.60438	3.32033
15	1989.14	2.59945	3.34314
16	2101.39	2.59510	3.36540
17	2213.15	2.59133	3.38710
18	2324.68	2.58814	3.40823
19	2436.23	2.58553	3.42876
20	2548.06	2.58349	3.44867

экспериментальные данные, а потому и приводятся нами для этого состояния в табл. 2 в качестве рекомендуемых значений.

Рекомендуемые величины молекулярных постоянных, приведенные в табл. 2 и 3, были использованы при построении *RKR*- потенциалов ряда электронных состояний молекулы Te_2 . Расчёты были выполнены с использованием программ, описанных в /14/, результаты представлены на рис 2 и в табл. 5.

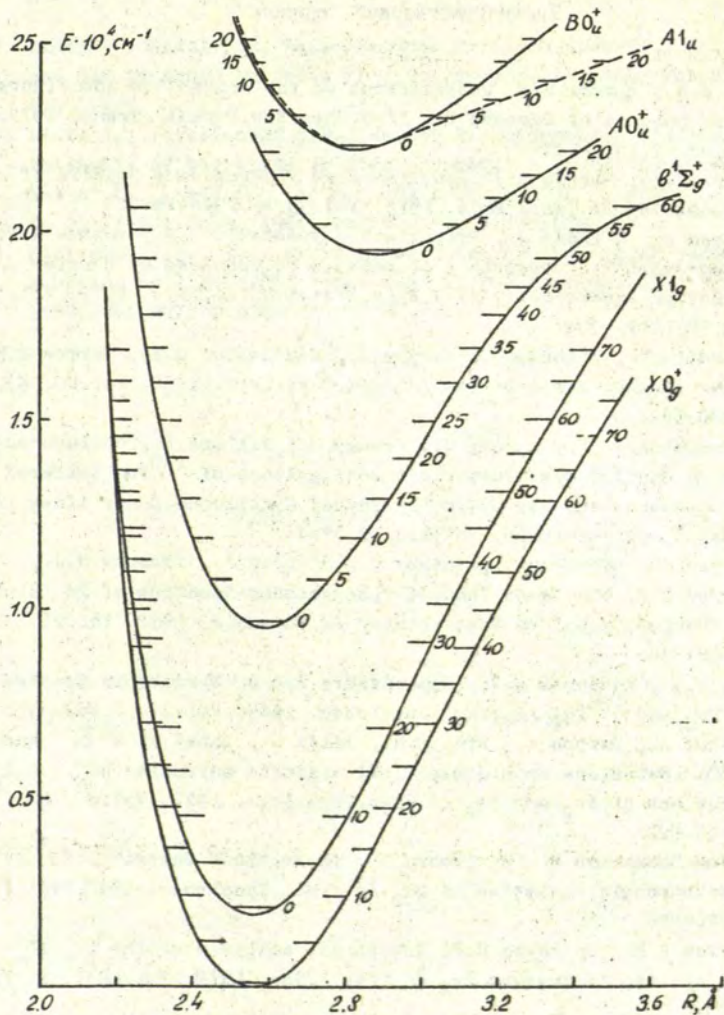


Рис 2. РКР - потенциальные кривые для нижних экспериментально исследованных электронных состояний молекулы $I3C.e_2$.

Библиографический список

1. Yee K.K., Barrow R.F. Observations on the Absorption and Fluorescence Spectra of Gaseous Te_2 // J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1972. Vol.68. P.1397-1403.
2. Stone T.J., Barrow R.F. Laser Excited Fluorescence Spectra of Gaseous Te_2 // Can.J.Phys. 1975. Vol.53. P.1976-1982.
3. Verges J., d'Incan J., Effantin C., Greenwood D.J., Barrow R.F. Laser-excited fluorescence of gaseous Te_2 studied by Fourier transform spectrometry // J.Phys.B:Atom.Molec.Phys. 1979. Vol.12. N10. P.1301-1304.
4. Effantin C., d'Incan J., Verges J., Macpherson M.T., Barrow R.F. A new singlet state of Te_2 // Chem.Phys.Lett. 1980. Vol.80. N3. P.560-562.
5. Topouzhanian A., Babaky O., Verges J., Willers R., Vellegehausen B. Fourier Spectroscopic Investigations of $^{130}\text{Te}_2$ Infrared Fluorescence and New Optically Pumped Continuous Laser Lines // J.Mol.Spectrosc. 1985. Vol.113. P.39-46.
6. Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Prosser S.J., Barrow R.F. The Laser Induced Fluorescence Spectrum of Te_2 Studied by Fourier Transform Spectrometry // Phys.Sor. 1982. Vol.25. P.338-350.
7. Jha B.L., Subbaram K.V., Ramachandra Rao D. Electronic Spectra of $^{130}\text{Te}_2$ and $^{128}\text{Te}_2$ // J.Mol.Spectrosc. 1969. Vol.32. P.383-397.
8. Winter R., Barnes I., Fink E.N., Wildt J., Zabel F. $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ Emissions from Group VI-VI diatomic molecules $bO_g^+ - X_2I_g$
9. Emissions of Se_2 and Te_2 // Chem.Phys.Lett. 1982. Vol.86. N2. P.118-122.
9. Balasubramanian K., Ravimohan Ch. Theoretical Investigation of Spectroscopic Properties of Te_2 // J.Mol.Spectrosc. 1987. Vol.126. P.220-230.
10. Barrow R.F., du Parcq R.P. Rotational analysis of the $AO_u^+ BO_u^+ - XO_g^+$ systems of gaseous Te_2 // Proc.R.Soc. 1972. Vol.A237. P.279-287.
11. Bondybe, V.E., English J.H. Laser induced fluorescence of Se_2 and Te_2 in rare gas matrices // J.Cem.Phys. 1980. Vol.72. P.6478-6484.

12. Ahmed F., Nixon E.R. Laser-Induced Emission from Te_2 , TeSe , TeS and SeS in Argon Matrices // *J.Mol.Spectrosc.* 1981. Vol.87. P.101-109.
13. Klotz R., Peyerimhoff S.D., Rainer K. Theoretical study of the intensity of the spin- or dipole forbidden transitions between the $c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ and $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ states in O_2 // *Mol.Phys.* 1986. Vol.57. N3. P.573-594.
14. Stolyarov A.V., Kuzmenko N.E. Solution of the Radial Schrödinger Equation by a Modified "Shooting" Method // *Czechosl.J.Phys.* 1987. Vol.B37. P.529-536.

М. П. Аузиньш, М. Я. Таманис, Я. А. Харья
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

ВРЕМЕНА ЖИЗНИ НИЗКОЛЕЖАЩИХ
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ Te_2

I. Введение

Время жизни электронно-возбужденных состояний является важной характеристикой молекул. Оно содержит информацию о вероятностях радиационных переходов между электронными состояниями, позволяет провести нормирование относительных сил электронных переходов на абсолютные значения I . Измерения времен жизни τ являются эффективным методом изучения взаимодействий между различными состояниями - как стабильными, так и нестабильными, ибо эти взаимодействия могут существенно влиять на суммарную скорость распада состояния $/2/$. Кроме того, значение времени жизни необходимо при исследовании процессов столкновительной передачи энергии возбуждения, так как спонтанный распад влияет на населенность исследуемых состояний $/3/$. Естественно, что понимание процессов, происходящих в активных средах лазеров, также невозможно без данных об эффективности спонтанной и столкновительной дезактивации рабочих уровней соответствующих молекулярных систем, а двухатомные молекулы все шире применяются в качестве оптически накачиваемых лазерных сред $/4/$.

Наконец, отметим еще одно важное применение данных о времени жизни. При экспериментальном изучении магнетизма молекул распространено применение эффекта Ханле $/3,5/$. По этой методике получаемым результатом является произведение $g\tau$, где g - фактор Ланде. Таким образом, для определения g необходимо знание τ .

Вышеизложенное обуславливает актуальность и важность исследований времени жизни электронных состояний двухатомных молекул, в том числе димеров теллура. Интерес об этой молекуле растет из года в год, о чем свидетельствует возрастающее количество работ и, в частности, настоящий сбор-

ник. Однако информация о временах жизни возбужденных состояний Te_2 нельзя признать полной и достаточной. Мы сделаем анализ всей немногочисленной группы работ по этой проблеме. Более детально остановимся на измерениях τ , проведенных в последнее время в Латвийском ГУ им. П. Стучки, как части комплексных совместных с Московским госуниверситетом исследований Te_2 , о которых сообщается в настоящем сборнике /6,7/.

2. Анализ исследований времен жизни Te_2

Появление высококачественных и точных спектроскопических работ по молекулярным константам Te_2 , обзор которых проведен в статье /8/ наст. сб. способствовало постановке экспериментов по временам жизни, так как идентификация исследуемых состояний имеет важнейшее значение при интерпретации результатов эксперимента. Основное внимание уделено состояниям BO_u^+ и AO_u^+ молекулы $^{130}Te_2$ (см. схему термов в /8/, рис. I), которые эффективно возбуждаются лазерными линиями видимого диапазона света. Эта особенность была использована в наших ранних работах /9,10,11/, в которых измерялось время жизни отдельных колебательно-вращательных (КВ) уровней AO_u^+ и BO_u^+ -состояний. Квантовые числа $v'J'$ КВ-уровней устанавливались по данным спектроскопических работ /12,13/, в которых указаны переходы, возбуждаемые фиксированными линиями Ar^+ -лазера. Времена жизни определялись по длительности лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) после быстрого обрыва прямоугольного (длительность несколько мкс, задний фронт ~ 50 нс) возбуждающего импульса. Для этого использовалась техника задержанных совпадений /14/. Более подробно методика измерений будет описана ниже при изложении последних наших экспериментов, а значения спонтанных времен жизни τ_{sp} приведены в таблице. Основным результатом работ /9,10,11/ был вывод, что время жизни AO_u^+ -состояния близко к одной мкс, а BO_u^+ -состояния - несколько десятков нс, т.е. значительно меньше. Отчасти противоречащие работам /9,10,11/ данные получены в работе французских авторов /15/, в которой измерено τ_{sp} для четырех КВ уровней AO_u^+ -состояния $^{130}Te_2$. Измерения проведены на отдельных линиях ЛИФ, возбуждаемой импульсным лазером на красителе. Импульсы регистрированы и накоплены сиг-

нальным анализатором. Корректность измерений длительности распада не вызывает сомнений, поскольку кривые распада проанализированы на моноэкспоненциальность, а столкновительное тушение учтено экстраполяцией к нулевому давлению. Полученные значения приведены в таблице и показывают сильное уменьшение τ_{ca} до ~ 70 нс для колебательных уровней AO_2^+ -состояния с $v' = 16$ и 17. Такое десятикратное уменьшение времени жизни объяснимо преддиссоциацией соответствующих уровней, однако предшествовавшие кинетическим экспериментам исследования теми же авторами спектров поглощения не выявили возмущения в уровнях $v' = 16$ и 17. Наоборот, возмущения были обнаружены в уровнях с $v' = 5, 10, 12, 15, 20$. Нам не известны молекулярные постоянные, используемые в /14/, однако, применение в исследовании спектров высокопрецизионного Фурье спектрометра, по мнению авторов обеспечивает корректность идентификации уровней.

Несколько иная методика определения времени жизни AO_2^+ и BO_2^+ -состояний применена в работе американской группы /16/. Идентификация состояний в ней произведена по спектрам возбуждения, сканируя длину волны лазера на красителе. По кантам полос установлены их колебательные числа. В кинетических измерениях применены светофильтры для выделения широкой области спектра молекулярной флуоресценции, причем возбуждалась группа вращательных уровней в рамках одного колебательного уровня, так как ширина линии возбуждения составляла 0,4 нм. Таким образом, в /16/ получены значения эффективного или среднего времени жизни для группы вращательных уровней указанного v' -уровня. Длительность импульса ЛДФ измерена цифровым анализатором сигналов, сопряженным с микропроцессором. Значения τ_{ca} представлены в таблице и хорошо согласуются с нашими данными /9, 10/. В /17/ для измерений τ возбужденных состояний теллура использован импульсный лазер на красителе. Время жизни определено по кривой затухания флуоресценции, которая регистрировалась методом задержанных совпадений. При возбуждении линией 413,7 нм получен двухэкспоненциальный распад с соответствующими компонентами τ 620 нс и 90 нс. Автор логично считает, что зарегистрирован распад AO_2^+ BO_2^+ -состояний, однако никакого спектроскопического анализа в данном случае не проведено. Также в /17/ получен

интересный результат: обнаружено быстро распадающееся состояние с $\tau \sim 3-5$ нс. К сожалению, автором опять не проведен спектроскопический анализ, а, лишь, из энергетически соображений и близости линий возбуждения к линии He-Cd⁺ - лазера 441,6 нм, которая, как известно из /18/, возбуждает уровень $\nu' = 5$, $J' = 103$ BO_u⁺ - состояния, сделан на наш взгляд неубедительный вывод о сверхбыстром распаде именно этого уровня.

Наконец, отметим работу /19/, проведенную в Латвийском университете по определению τ состояния Al_u⁻ ($\nu' = 2$, $J' = 96$) используя методику эффекта Ханле (см. также настоящий сб. /7/). Al_u⁻ состояние в Te₂ не взаимодействует с BO_u⁺, фактор Ланде его уровней поддается простому расчету /20/ и из сигналов Ханле можно определить τ . В /19/ получено значение $\tau = 110$ нс.

Более подробно остановимся на эксперименте, проведенном нами в последнее время с целью получения дополнительной информации о вариациях τ в AO_u⁺ и BO_u⁺-состояниях, см. также /21/.

3. Эксперимен.

Время жизни в настоящей работе определено по затуханию молекулярной флуоресценции при ее импульсном возбуждении. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. I. В качестве источника возбуждения молекул ¹³⁰Te₂ используется либо Ar⁺-лазер, либо He-Cd⁺-лазер. Лазерное излучение модулируется электрооптическим модулятором ММ-102, которым управляет генератор импульсов Г5-54. При этом частота модуляции равна 10кГц, глубина - 0,95, длительность лазерного импульса < 100 нс, заднего фронта ~ 40 нс. Ячейка с теллуrom, соединенная с вакуумным постом, находится в печи - термостате, поддерживающей необходимое давление паров. Излучение через спектрометр ДЭС-12 регистрируется фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Длительность затухания флуоресценции определяется методом запертых совпадений в варианте однофотонного статистического анализа /14/. Для этого использован время-амплитудный преобразователь (ВАП) в старт-стоповом режиме, момент старта которого синхронизирован через второй генератор Г5-54 с подачей им-

пульса возбуждения. При поступлении с СВ одноэлектронного импульса в дискриминатор и схему временной привязки (Д-СВП) организуется стандартный импульс, останавливающий ВАП. ВАП вырабатывает импульсы с амплитудой, пропорциональной интервалу времени $t_{\text{стоп}} - t_{\text{старт}}$. Эти импульсы накапливаются многоканальным анализатором АИ-256-6. В эксперименте использованы диапазоны ВАП I и 3 мкс, соответствующая ширина каналов 4 и 12 нс. Информация записывается цифропечатающим устройством (ЦПУ) и обрабатывается на ЭВМ.

Как следует из раздела 2, важнейшей задачей является идентификация исследуемого состояния. Мы пользовались в основном данными работ /13,22/, в которых указано, какие состояния и уровни возбуждаются фиксированными линиями Ar^+ и He-Cd^+ лазеров.

Спектры ЛИФ снимались фотоэлектрически, используя счетчик фотонов с частотометром ЧЗ-38, цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) и самопишущий потенциометр КСП-4. Экспериментально зарегистрированные нами серии флуоресценции моделировались расчетными спектрами с заданными ν, J и известными факторами Франка-Кондона /23/ соответствующих систем. Измерения τ проводились на отдельных линиях испускания с идентифицированных КВ-уровней.

Кривые затухания обрабатывались с учетом формы возбуждающего импульса. Рис.2. иллюстрирует их форму и соотношение по шкале времени. Зарегистрированная кривая ЛИФ $\Phi(t)$ представляется в виде свертки возбуждающего импульса $F(\tau')$ и истинной функции распада, которая принимается моноэкспоненциальной $I(t-\tau') = A \exp(-(t-\tau')/\tau)$. В качестве $F(\tau')$ принимался рассеянный от поверхности ячейки лазерный импульс, стабильность формы которого проверялась до и после импульса ЛИФ. Таким образом

$$\Phi(t) = \int_0^t F(\tau') I(t-\tau') d\tau' + B, \quad (1)$$

где B - темновой фон. Аппроксимация экспериментальной кривой функцией $\Phi(t)$ при вариации параметров $\frac{1}{\tau}, A, B$ методом наименьших квадратов дает время распада τ исследуемого уровня.

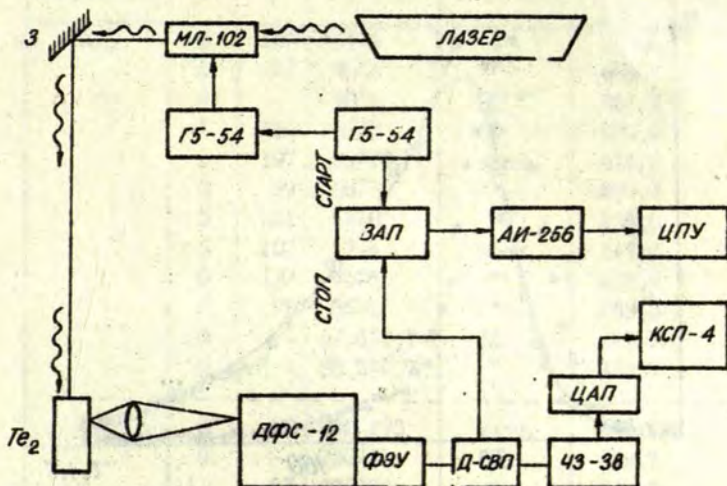


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для измерений кинетики флуоресценции

Учитывая, что временная разрешающая способность нашей системы не позволяет с приемлемой точностью исследовать более быстрый (< 40 нс) распад, эксперимент проводился при температурах до $T = 710$ К (давление паров $\sim 0,15$ мм рт.ст.), при которых можно пренебречь столкновениями в BO_u^+ -состоянии полностью, а для более долгоживущих AO_u^+ -уровней ввести небольшую поправку с учетом ранее определенного сечения столкновительной релаксации /9/. Погрешность определялась как средняя квадратическая из всех измерений, проводимых для каждого уровня, с доверительной вероятностью 0,95.

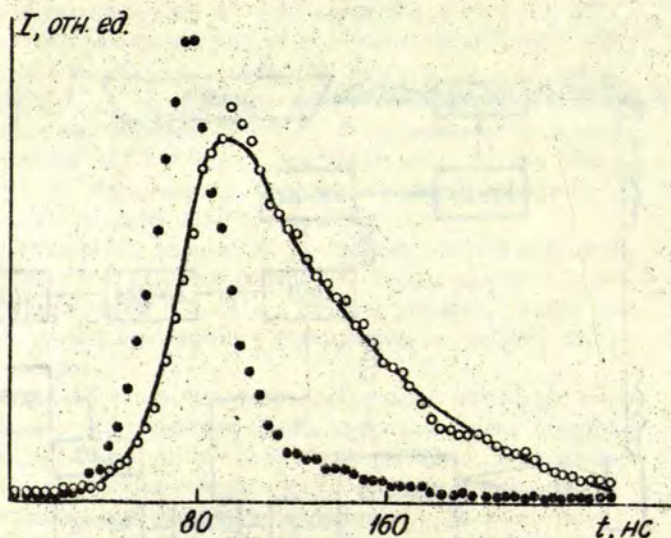


Рис. 2. Вид импульсов возбуждения (•) и молекулярной флуоресценции (o) уровня $40u^+$ $v'=14$, $J'=89$, $T=700\text{K}$. Непрерывная линия — расчет по (1), $\tau = 40\text{нс}$.

4. Сводка данных и обсуждение

В таблице представлены экспериментальные данные по временам жизни Te_2 всех проанализированных работ. Видно, что для $40u^+$ — состояния вплоть до уровня $v'=9$ значения τ укладываются в пределах от 45 до 90нс. Эти изменения связаны, по всей вероятности, с возмущениями со стороны $41u$ терма, которые наблюдались как спектроскопически /13/, так и в исследованиях магнетизма диамагнитного $40u^+$ — состояния, см. наст. сборник. Отметим, что колебательный уровень с $v'=5$ по нашим данным имеет время жизни $\sim 50\text{нс}$. Обнаруженный в /17/ сверхбыстрый распад по видимому может быть вызван преддиссоциацией более высоких колебательных уровней или тут проявляется распад другого электронного состояния.

Таблица

Сводка данных по временам жизни $\nu J'$ уровней $^{130}\text{Te}_2$

Состояние	ν	J'	τ , нс	источник	линия возбуждения, нм
BO^+_{α}	0	107	64 ± 5	9	496,5
	0	179	75 ± 4	"	488,0
	0	-	90 ± 5	16	456,3
	1	243	59 ± 5	9	488,0
	2	197	75 ± 10	наст.	476,5
	3	99	68 ± 5	"	457,9
	3	251	54 ± 5	9	488,0
	5	103	57 ± 4	наст.	441,6
	5	137	45 ± 6	"	457,9
	7	95	55 ± 5	"	488,0
8	-	$67,6 \pm 1,1$	16	430,9	
9	-	$55,2 \pm 0,7$	"	423,5	
AO^+_{α}	6	87	800 ± 100	наст.	514,5
	8	-	730 ± 55	16	489,7
	11	53	670 ± 30	9	514,5
	11	131	620 ± 50	наст.	488,0
	12	133	670 ± 40	10	496,5
	12	139	620 ± 50	"	496,5
	13	133	160 ± 20	наст.	476,5
	14	89	40 ± 10	"	476,5
	16	53	71 ± 2	15	-
	16	87	62 ± 2	"	-
	16	103	63 ± 3	"	-
	17	103	66 ± 2	"	-
AI^-_{α}	2	96	110 ± 15	19	514,5
-	-	$4,9 \pm 0,3$	17	442,289	
-	-	$4,7 \pm 0,5$	"	442,184	
-	-	$3,5 \pm 0,2$	"	441,755	

Уровни AO_u^+ -терма в диапазоне колебательных чисел от 6 до 12 имеют времена жизни около ~ 700 нс, далее τ быстро уменьшается до нескольких десятков нс для $v' = 16, 17$. Такое сильное уменьшение τ объяснимо взаимодействием с разлетным состоянием или с отталкивательной частью стабильного состояния выше предела диссоциации/3/. Однако тут много неясного и для выяснения терма, ответственного за это явление, требуются дальнейшие более детальные исследования.

Библиографический список

1. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980 319с.
2. Ertan P. Time resolved spectroscopy of small molecules// Spec.Per.Rep.Mol.Spectroscopy. 1979. Vol.6. №. P.174-235.
3. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия. М.: Наука, 1985. 607с.
4. Wellegehausen B. Optically pumped cw dimer laser// IEEE J. Quantum Electron. 1979. Vol. 15. No. 10. P.1108-1130.
5. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. -191с.
6. Кузьменко Н.Е., Столяров А.В., Харья Я.А., Фербер Р.С. Интенсивности и силы электронных переходов молекулы $^{130}\text{Te}_2$ // Настоящий сборник. С. 89-96.
7. Столяров А.В., Клиндаре И.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Магнетизм состояний Te_2 с замкнутыми электронными оболочками// Настоящий сборник. С. 103-123.
8. Паэюк Е.А., Кузнецова Л.А. Спектроскопические константы и электронные термы молекулы теллура// Настоящий сборник. С. 33-57.
9. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamanis M.Ya. Lifetimes and Lande factors in the AO_u^+ and BO_u^+ states of $^{130}\text{Te}_2$ // Chem.Phys.Lett. 1982. Vol.92. No. P.393-397.
10. Ferber R.S., Tamanis M.Ya. Lifetimes in the AO_u^+ state of $^{130}\text{Te}_2$ // Chem.Phys.Lett. 1983. Vol.96. No. P.577-578.

11. Таманис М.Я. Экспериментальное определение времен жизни, факторов Ланде и скоростей релаксации в молекулах $^{130}\text{Te}_2$ // Изв. АН СССР Сер. физ. и техн. наук. 1983. №1 С. 13-21.
12. Stone T.J., Barrow R.F. Laser excited fluorescence spectra of gaseous diatomic tellurium // Can. J. Phys. 1975. Vol. 53. N. 19. P. 1976-1982.
13. Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Prosser S.J., Barrow R.F. The laser induced fluorescence spectrum of Te_2 studied by Fourier transform spectrometry // Phys. Scripta 1982. Vol. 25. P. 338-350.
14. Ошерович А.Л., Веролайнен Я.Ф. Метод задержанных совпадений в атомной и молекулярной спектроскопии // Проблемы атм. оптики: Межвуз. сб. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. С. 80-154.
15. Cariou J., Guern Y., Lotrian J., Luc P. Measurements of lifetimes and quenching cross sections of the AO_2^+ state of $^{130}\text{Te}_2$ by laser-induced fluorescence. Preliminary results // J. Phys. B.: At. Mol. Phys. 1982. Vol. 15. P. 1976-1982.
16. Thorpe W.G., Carper W.R., Davis S.J. Radiative lifetime of the $\text{Te}_2 \text{BO}_2^+$ and AO_2^+ states excited by a pulsed dye laser // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 123, №6. P. 493-496.
17. Редчук А.С. Спектры лазерной флуоресценции молекулы Te_2 : кинетика вращательной релаксации в системах $\text{Te}_2(\text{BO}_2^+)$ - Ar и $\text{Te}_2(\text{BO}_2^+)$ - Xe: Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1985. 16с.
18. Degenkolb E.O., Moyfarth H., Steinfeld J.I. Laser-excited fluorescence of tellurium vapour // Phys. Lett. 1971. Vol. 8, №3. P. 288-290.
19. Клиндаре И.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Изучение релаксации выстраивания $\text{Te}_2(\text{A}^1\Sigma_u)$ методом эффекта Ханле: Тез. 10 Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений, Ужгород, 1983. Ч. 2. С. 93
20. Buchler A., Meschi D.J. The magnetic moment of Se_2 // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. P. 3586-3590.

21. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Харья Н.А. Вре́мена жизни колебательно-вращательных уровней электронно-возбужденных состояний $^{130}\text{Te}_2$ // Тез. XX Всес. съезда по спектроскопии. Киев: Наукова думка, 1988. Ч. I. С. 263.
22. Torouzkhanian A., Babaky O., Verges J., Willers R., Welleghausen B. Fourier Spectroscopic investigations of $^{130}\text{Te}_2$ infrared fluorescence and new optically pumped continuous laser lines// J. Mol. Spectr. 1985. Vol. 113, N. 1. P. 39-46.
23. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Д.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М.: МГУ, 1984. 341с.

Я. А. Харья, Р. С. Фербер
ЛГУ им. П. Стучки
(Рига)

А. В. Столяров, Н. Е. Кузьменко
МГУ им. М. В. Ломоносова
(Москва)

ИНТЕНСИВНОСТИ И СИЛЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛ $^{130}\text{Te}_2$

Решение многих задач теоретического и прикладного характера, возникающих в астрофизике и астрохимии, физике и химии плазмы, молекулярной спектроскопии, лазерной химии и т. д. невозможно без привлечения радиационных характеристик двухатомных молекул, таких как времена жизни электронно-возбужденных состояний, сил осцилляторов, факторов Франка-Кондона (ФКК), моментов и сил электронных переходов. Все эти характеристики так или иначе связаны с интенсивностями линий в спектрах излучения или поглощения I/I_0 . Кроме этого в распределении интенсивностей содержится информация также о природе и структуре комбинирующих электронных состояний молекулы, о возможных возмущениях в этих состояниях, о динамике электронно-возбужденной молекулы. Примечательно, что для получения ряда характеристик не требуется знание абсолютных значений интенсивностей: достаточными являются относительные значения, точность определения которых (при условии применения соответствующей методики и аппаратуры) намного (в 5-10 раз) превышает точность, достигаемую при абсолютных измерениях.

Для молекулы теллура практически все количественные данные об интенсивностях и силах электронных переходов получены в наших предыдущих работах /2,3/. В них определена зависимость сил перехода от межъядерного расстояния для $40_2^+ - 40_2^+$ и $60_2^+ - 40_2^+$ систем $^{130}\text{Te}_2$, однако в /2/ при расчетах не учтено вращение молекулы, а в /3/ - абсолютные значения сил переходов получены, пренебрегая переходами на другие нижележащие электронные состояния. Поэтому в настоящей статье приводятся результаты более детальных и

систематических исследований интенсивностей и сил электронных переходов для $AO_u^+ - XO_g^+$, $AO_u^+ - X1_g$, $AO_u^+ - b'\Sigma_g^+$, $A1_u - X1_g$, $BO_u^+ - XO_g^+$, $BO_u^+ - X1_g$ и $BO_u^+ - b'\Sigma_g^+$ систем молекулы $I30_{Te_2}$. Новым является также учет неадиабатического взаимодействия BO_u^+ и $A1_u^+$ состояний.

Распределение относительных интенсивностей в спектрах излучения или поглощения двухатомных молекул, полученное из эксперимента, в сочетании с рассчитанными значениями ФК и факторов Хенля-Лондона является основой полуэмпирических методов определения зависимости силы электронного перехода от межъядерного расстояния. Эти методы, несмотря на быстрое развитие в последнее время *ab initio* расчетов, все еще являются преобладающими, особенно в случае тяжелых молекул /4/.

При полуэмпирическом подходе для учета зависимости дипольного момента перехода от межъядерного расстояния r матричный элемент $\mu_e^{mn}(r)$ представляется в виде степенного ряда:

$$\mu_e^{mn}(r) = \sum_k a_k r^k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Тогда

$$\begin{aligned} |\langle v'J' | \mu_e^{mn}(r) | v''J'' \rangle|^2 &= |\langle v'J' | a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots | v''J'' \rangle|^2 \quad (2) \\ &= q_{v'v''}^{J'J''} \left[a_0 + a_1 \frac{\langle v'J' | r | v''J'' \rangle}{\langle v'J' | v''J'' \rangle} + a_2 \frac{\langle v'J' | r^2 | v''J'' \rangle}{\langle v'J' | v''J'' \rangle} + \dots \right]^2, \end{aligned}$$

где $q_{v'v''}^{J'J''} = |\langle v'J' | v''J'' \rangle|^2$ - так называемый ФК. На практике подавляющее большинство зависимостей $\mu_e^{mn}(r)$ получено в r -центридном приближении /5/, суть которого заключается в замене

$$\langle v'J' | r^k | v''J'' \rangle = (r_{v'v''}^{J'J''})^k \langle v'J' | v''J'' \rangle, \quad (3)$$

где $r_{v'v''}^{J'J''}$ - r -центрида, определяющая некоторое "среднее" межъядерное расстояние перехода $(nv'J') \rightarrow (mv''J'')$, зависящая от вида потенциальных кривых, колебательных и вращательных квантовых чисел комбинируемых состояний:

$$r_{v'v''}^{J'J''} = \langle v'J' | r | v''J'' \rangle / \langle v'J' | v''J'' \rangle. \quad (4)$$

Таким образом, матричный элемент дипольного момента перехода в r -центроидном приближении рассматривается как функция от r -центроида:

$$\mu_e^{mn}(r) = \mu_e^{mn}(r_{v,v'}). \quad (5)$$

Справедливость применения r -центроидной аппроксимации проверяется для каждого электронно-колебательно-вращательного (ЭКВ) перехода сравнением с единицей параметра $Y_{v,v'}^{k,j,j'}$:

$$Y_{v,v'}^{k,j,j'} = \langle v'j' | r^k | vj \rangle / (r_{v,v'}^{j,j'})^k \langle v'j' | vj \rangle. \quad (6)$$

Вероятность спонтанного перехода $A_{nv,j'}^{n'v'}$ электрического дипольного перехода в r -центроидном приближении можно записать как

$$A_{nv,j'}^{n'v'} = \frac{64\pi^4}{3h} (\tilde{\nu}_{v,v'})^3 |\mu_e^{mn}(r_{v,v'})|^2 q_{v,v'}^{j,j'} \frac{S_{j,j'}}{2j'+1}, \quad (7)$$

где $\tilde{\nu}_{v,v'}^{j,j'}$ - частота ЭКВ-перехода в см^{-1} , $S_{j,j'}$ - фактор ХЛ, $\mu_e^{mn}(r_{v,v'}^{j,j'})$ - зависимость дипольного момента перехода от r -центроида $r_{v,v'}^{j,j'}$ и связанный с силой электронного перехода следующим образом:

$$|\mu_e^{mn}|^2 = S_e^{mn} / (2 - \delta_{\Lambda, \Lambda'}) (2S + 1), \quad (8)$$

где Λ и S - квантовые числа электронного орбитального момента количества движения относительно межъядерной оси и электронного спинового момента соответственно.

Коэффициент Эйнштейна $A_{nv,j'}^{n'v'}$ для отдельной вращательной линии в ЭКВ спектре молекулы связан с квантовой интенсивностью излучения $I_{nv,j'}^{n'v'}$ соотношением:

$$I_{nv,j'}^{n'v'} = A_{nv,j'}^{n'v'} N_{nv,j'}, \quad (9)$$

где $N_{nv,j'}$ - заселенность ЭКВ-уровня. Отношение

$$\left(\frac{I_{nv,j'}^{n'v'}}{I_{nv,j'}^{n'v'}} \right) \left(\frac{\tilde{\nu}_{v,v'}^{j,j'}}{\tilde{\nu}_{v,v'}^{j,j'}} \right)^3 \left(\frac{q_{v,v'}^{j,j'}}{q_{v,v'}^{j,j'}} \right) = \frac{S_e^{mn}(r_{v,v'})}{S_e^{mn}(r_{v,v'})}, \quad (10)$$

где $\ell = v' = 0, 1, 2, \dots$ определяет относительную зависимость силы перехода от r -центроида. При известном времени жизни $\tau_{v,j}$ ЭКВ-уровня электронно-возбужденного состояния возможен переход к абсолютным значениям силы перехода, поскольку

$$\tau_{v',j'}^{-1} = \sum_m \sum_{v''} \sum_{j''} A_{m, v'' j''}^{n v' j'} = \frac{64 \pi^4}{3 h} \frac{\sum_m \sum_{v''} \sum_{j''} (\bar{v}_{v'' j''})^3 S_e^{l m n} (r_{v'' j''}^{j' j''}) q_{v'' j''}^{j' j''} S_{j' j''}^{j' j''}}{(2 - \delta_{0, l+l'}) (2S+1) (2J'+1)}. \quad (II)$$

В настоящей работе для определения зависимостей сил электронных переходов от межъядерного расстояния для А-Х и В-Х систем молекулы $^{130}\text{Te}_2$ были применены значения относительных интенсивностей, полученных из спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) совместно с рассчитанными значениями ФЖ и r -центроид. Расчет последних проводился построением на основе РКР - процедуры эффективного межъядерного потенциала для каждого электронного состояния с учетом колебательно-вращательного взаимодействия и решением с этими потенциалами радиального уравнения Шредингера модифицированным методом "стрельб". Учет вращения при расчетах ФЖ и r -центроид является принципиально важным - без такого учета вообще не удалось получить гладкой зависимости $S_e^{l m n}(r_{v'' j''}^{j' j''})$ для VO_2^+ - XO_2^+ с $v' = 5$, $J' = 103$ см./2/. Подробный и систематический анализ методов расчета, а также возможных погрешностей изложен в /6/. В расчетах использованы молекулярные константы, обзор которых дан в настоящем сборнике /7/. При этом оценена погрешность вычисляемых ФЖ, что является отнюдь не тривиальной задачей. Рассчитанные значения ФЖ и r -центроид для исследованных в экспериментах серий ЛИФ с фиксированными (v', J') приведены в табл. I-5 и 7.

Экспериментальная установка для исследования относительных интенсивностей изображена на рис. I. Спектры ЛИФ молекулы $^{130}\text{Te}_2$ возбуждались отдельными линиями Ar^+ и He-Cd^+ лазеров, работающими в режиме генерации многих продольных мод ТЕМ_{00q}. Излучение лазера попадало в ячейку флуоресценции (ЯФ) с изотопом теллура (чистоты не менее 99,5%), при температурах 625-760 К. Спектр ЛИФ регистрировался перпендикулярно возбуждению с помощью спектрометра ДЭС-12 (обратная линейная дисперсия 0,5 нм/мм) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов (СФ) с последующим аналоговым выходом на амплитудный потенциометр

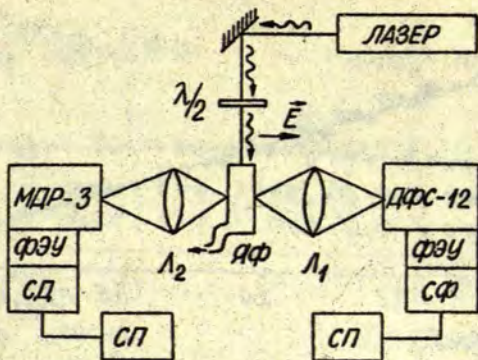


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования относительных интенсивностей в спектрах ЛИФ.

КСР-4 (СП). Инфракрасные линии спектра регистрировались с помощью охлаждаемого парами жидкого азота ФЭУ-83 в режиме синхронного детектирования. Для учета изменения сигнала ЛИФ во время эксперимента регистрировался опорный сигнал флуоресценции. Для этого монохроматором МДР-3 выделялась отдельная линия исследуемой прогрессии и регистрировалась вторым ФЭУ-79 в режиме синхронного детектирования (СД). Линии в спектре ЛИФ являются линейно поляризованными. Поэтому для устранения влияния спектральной зависимости поляризующей способности монохроматора вектор \vec{E} возбуждающего луча с помощью полуволновой пластинки $\lambda/2$ был повернут вдоль направления наблюдения. Спектральная чувствительность регистрирующей системы определялась регистрацией спектра излучения эталонной вольфрамовой ленточной лампы СИ 10-300, ток при этом поддерживался постоянным с точностью $\pm 0.25\%$. Идентификация серий проводилась путем сравнения экспериментально измеренных волновых чисел с рассчитанным по молекулярным постоянным, взятым из работ [8,9,10], а также с привлечением вычисленных нами значений ФЖ.

Система $\text{AO}_2^+ - \text{XO}_2^+$ димера теллура впервые была обнаруже-

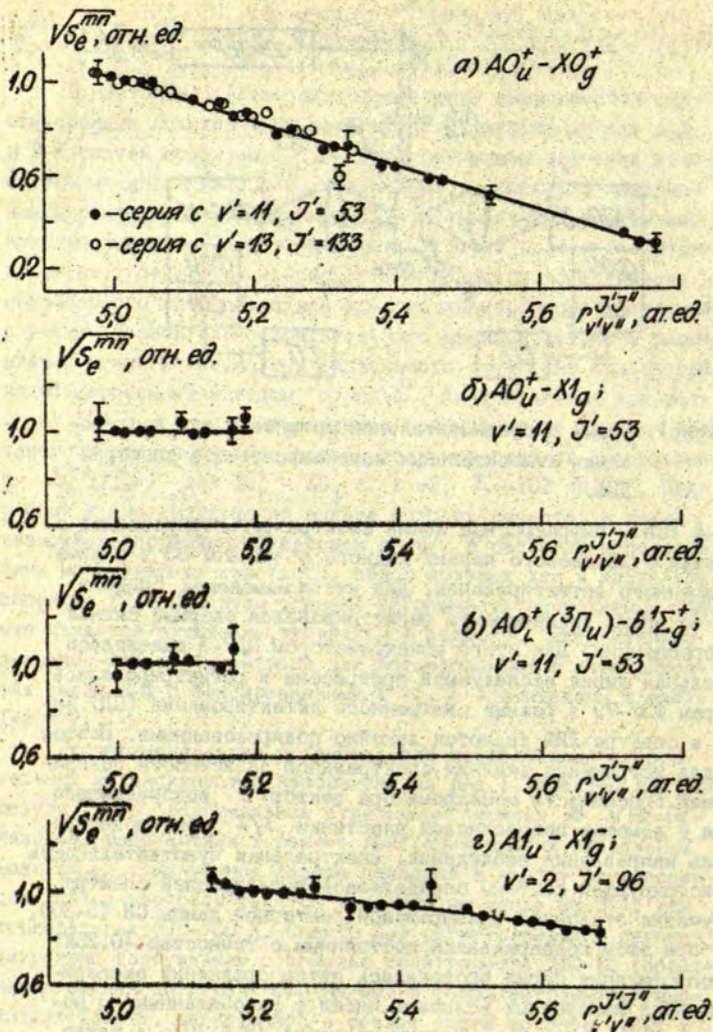


Рис. 2. Зависимость силы электронного перехода от r -центрады.

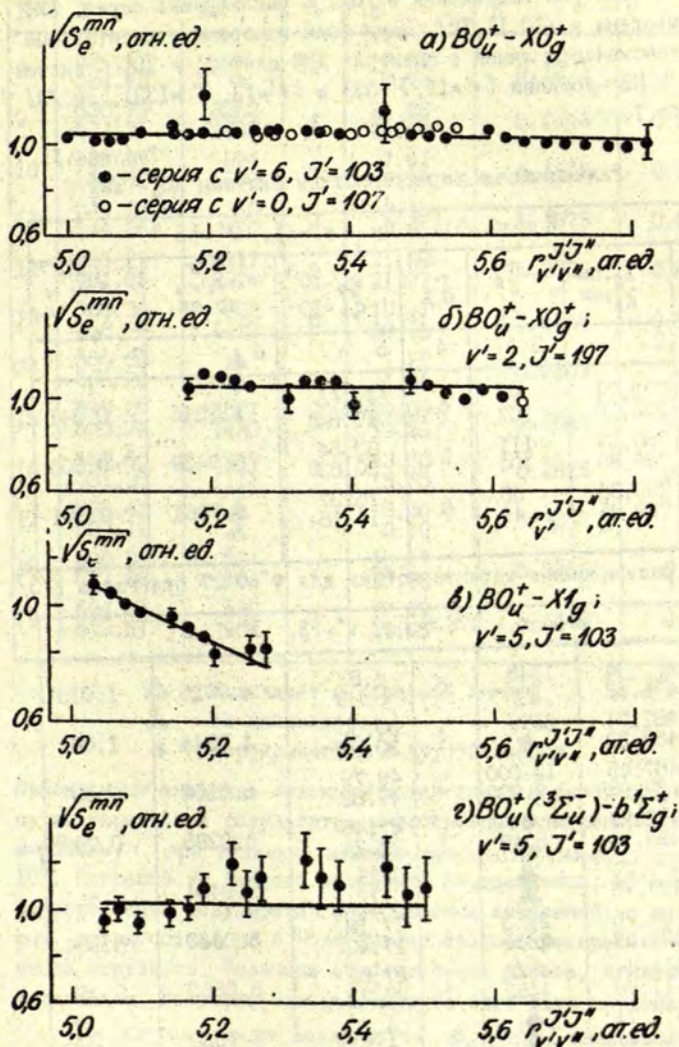


Рис. 3. Зависимость силы электронного перехода от g -центрады

на в спектрах поглощения в /8/, а расшифровка серий ЛИФ приведена в /10,11,12/. Нами были измерены относительные интенсивности линий в спектрах ЛИФ для $AO_u^+ - XO_g^+$ - системы с КВ -уровней ($v'=11, J'=53$) и ($v'=13, J'=133$), см./3/, табл. I.

Таблица I.
Радиационные характеристики системы $AO_u^+ - XO_g^+$

λ возб. = 514.5 нм, $v'=11, J'=53$ *						
v''	$\lambda_{R, \text{нм}}$ $\lambda_{P, \text{нм}}$	$\frac{I_R}{I_P}$	$\delta, \%$	$\frac{q_R \cdot 10^3}{\phi_P \cdot 10^3}$	$\frac{I_{v''}}{I_{v''}},$ ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$, отн.ед.
1	2	3	4	5	6	7
35	773.74	94	6	19.66	5.7216	0.341
	774.20	107		19.84		
36	786.37	III	5	30.64	5.7439	0.306
	786.85	I04		30.63		
37	799.36	58	6	16.37	5.7661	0.301
	799.85	49		16.18		

* - радиационные характеристики для $v''=0-27$ приведены в/3/.

λ возб. = 176.5 нм, $v'=13, J'=133$						
0	476.14	1515	5	6.82	4.9725	1.018
	476.82	Δ		6.83		
1	481.74	6579	4	30.80	4.9914	1.006
	482.23	\bullet		30.97		
2	487.45	10 000	3	49.79	5.0102	0.987
	487.95	9.870		49.82		
3	493.27	\bullet	4	27.48	5.0288	0.995 ^o
	493.78	5348		27.24		
4	499.21	\blacktriangle		0.26	5.0404	-
	499.73	\blacktriangle		0.22		
5	505.26	2953	4	17.18	5.0680	0.954
	505.80	2836		17.42		
6	511.44	4522	4	27.82	5.0863	0.955
	511.98	4452		27.72		
7	517.74	\bullet	-	4.24	5.1030	-
	518.29	\bullet		4.04		

I	2	3	4	5	6	7
8	524.17 524.73	● ●	-	7.51 7.74	5.1271	-
9	530.73 531.31	3252 2955	4	24.66 24.67	5.1445	0.691
10	537.42 538.01	894 970	6	7.51 7.27	5.1618	0.908
11	544.25 544.86	340 420	7	3.46 3.66	5.1875	0.850
12	551.23 551.85	2117 2314	5	21.88 21.97	5.2038	0.845
13	558.36 558.99	952 1117	6	10.41 10.13	5.2216	0.860
14	565.63 566.28	▲ ▲	-	1.21 1.34	5.2507	-
15	573.07 573.73	1527 1430	6	19.09 19.28	5.2644	0.782
16	580.66 581.35	949 1111	6	13.63 13.35	5.2826	0.794
17	588.43 589.12	▲ ▲	-	0.06 0.10	5.3367	-
18	596.36 597.08	634 544	7	15.51 15.78	5.3263	0.580
19	604.47 605.21	839 959	7	17.29 17.05	5.3448	0.698

- ▲ - совпадает с лазерной линией
 ▲ - не наблюдается
 ● - перекрывается с другой линией

Приведенные значения интенсивностей здесь и далее получены путем усреднения результатов многократных измерений и нормированы при величине максимальной интенсивности равной 10^4 . Погрешность каждого измерения определяется, во-первых, из усреднения результатов многократных измерений, а во-вторых, путем оценки на основе пуассоновского распределения числа импульсов. Величины относительных ошибок, приведенные в таблицах, получены, как максимум, из этих двух значений.

Для аппроксимации зависимости $S_a^{nn}(r_{\nu, \nu}^{j, j'})$ аналитической функцией использовалось полиномиальное представление

$$S_e^{mn}(r_{v,v'}) = \text{const} \left[\sum_{i=0}^N b_i (r_{v,v'} - \bar{r})^i \right]^2, \quad (12)$$

где \bar{r} - константа вблизи центра диапазона изменения Γ -центроида. Параметры b_i определялись с помощью взвешенного линейного метода наименьших квадратов (ЛМК) с использованием сингулярного разложения матрицы плана /13/. Степень согласия всего набора значений $S_e^{mn}(r_{v,v'})$ соответствующими функциями проверялась по χ^2 - критерию для $N = 0, 1, 2, \dots$

Для обеих серий системы $AO_4^+ - XO_3^+$ были получены в пределах погрешности совпадающие зависимости $\sqrt{S_e^{mn}(r_{v,v'})}$, см. рис.2а. Нами предлагается для $AO_4^+ - XO_3^+$ перу хода аналитическая зависимость $S_e^{mn}(r_{v,v'})$ в виде

$$S_e^{mn}(r_{v,v'}) = \text{const} [0.666(\pm 0.006) - 0.957(\pm 0.021)(r_{v,v'} - 5.3733)]^2 \quad (13)$$

Система $AO_4^+ - X1_2$. В спектрах флуоресценции $^{130}\text{Te}_2$ при возбуждении линией 514,5 нм Ar^+ - лазера была обнаружена также серия, принадлежащая т.н. интеркомбинационному или перпендикулярному переходу $AO_4^+ - X1_2$, для которого изменение квантового числа полного электронного момента количества движения относительно межъядерной оси равно $\Delta\Omega = -1$. В этой серии содержатся линии всех трех R-, Q- и P-ветвей, причем интенсивность Q-ветви примерно вдвое превышает интенсивность R- и P-ветвей, см. табл. в /14/. Статистическая обработка данных показала, что в исследуемом диапазоне Γ -центроид сила электронного перехода $AO_4^+ - X1_2$ является постоянной величиной, см. рис.2б. В эксперименте были одновременно измерены относительные интенсивности линий переходов на $v^* = 3$ для системы $AO_4^+ - X1_2$ и на $v^* = 10$ для $AO_4^+ - XO_3^+$. Это позволило определить отношение сил переходов обеих систем, см. (10), что важно при нормировке на время жизни с целью получить абсолютных значений сил переходов, подробнее см. в /14/.

Система $AO_4^+ - b^1\Sigma_3^+$. О существовании переходов из AO_4^+

(3P_u) для KB -уровней ($v'=13, J'=133$) и ($v'=14, J'=89$) на синглетное состояние $b^1\Sigma_g^+$ впервые было сообщено в /12/. Примечательно, что на линиях $AO_u^+ (13,133) \rightarrow b^1\Sigma_g^+(1,132)$ и $(1,134)$ была получена лазерная генерация. Применяя аппаратуру для регистрации инфракрасного излучения, нами была обнаружена и расшифрована также серия флуоресценции с уровня $v'=11, J'=53$ на $b^1\Sigma_g^+$ -состояние, для которой измерены относительные интенсивности (см. табл.2) и определена зависимость $\sqrt{S_e^{mn}}$ ($r_{v,v'}^{J,J'}$) (см. рис.2а), являющаяся в исследуемом диапазоне г-центроид постоянной величиной. Измерены также отношения интенсивностей линий $AO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$ и $AO_u^+ - XO_g^+$ систем и определено отношение сил переходов.

Таблица 2.

Радиационные характеристики системы $AO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$

λ возб. = 514.5 нм, $v'=11, J'=53$						
v^*	$\lambda_R, \text{нм}$ $\lambda_P, \text{нм}$	I_R^* I_P^*	$\delta, \%$	$q_R \cdot 10^3$ $q_P \cdot 10^3$	$r_{v,v'}^{J,J'}$, ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$, отн.ед.
0	884.95 885.60	3349 3342	8	19.92 19.99	4.9985	0.949
1	903.13 903.81	9768 10000	6	56.75 56.81	5.0189	1.004
2	921.98 922.68	6510 6471	6	42.78 42.68	5.0391	0.985
3	941.52 942.25	▲	-	1.42 1.38	5.0549	-
4	961.80 962.56	2932 2685	6	20.33 20.45	5.0824	1.020
5	982.86 983.65	4124 3878	6	31.94 31.87	5.1019	1.017
6	1004.74 1005.56	▲	-	1.85 1.79	5.1164	-
7	1027.49 1028.35	1572 1609	10	16.27 16.40	5.1469	0.981
8	1051.16 1052.06	2757 3011	10	26.72 26.64	5.1660	1.069

▲ - не наблюдается

* - в таблице приведены значения интегральной интенсивности ($I = h\nu NA$)

Система $A1_u^- - X1_g^-$. В спектрах ЛМ при возбуждении линией 514.5 нм λ_{r^*} - лазера была обнаружена серия с верхнего КВ-уровня ($v'=2, J'=96$), принадлежащая переходу $A1_u^- - X1_g^-$ /10/. Относительные интенсивности линий этой серии приведены в табл.3, а полученная зависимость $\sqrt{S_e^{mn}(r_{v,v'}^{j,j'})}$ - на рис. 2г. Критерием χ^2 при доверительной вероятности 0.95 в этом случае не отвергается линейная зависимость

$$S_e^{mn}(r_{v,v'}^{j,j'}) = \text{const} [0.939(\pm 0.007) - 0.369(\pm 0.042)(r_{v,v'}^{j,j'} - 5.408)]^2 \quad (14)$$

Таблица 3
Радиационные характеристики системы $A1_u^- - X1_g^-$

λ возб. = 514.5 нм, $v'=2, J'=96$						
v''	$\lambda_{R, \text{нм}}$ $\lambda_{P, \text{нм}}$	I_R I_P	$\delta, \%$	$q_R \cdot 10^3$ $q_P \cdot 10^3$	$\Gamma_{v,v'}^{j,j'}$ ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$ отн.ед.
1	2	3	4	5	6	7
0	489.81	▲	-	0.00	5.0508	-
	490.18	▲		0.00		
1	495.84	▲	-	0.07	5.0714	-
	496.21	▲		0.07		
2	501.99	▲	-	0.51	5.0919	-
	502.37	▲		0.52		
3	508.26	●	-	2.39	5.1123	-
	508.66	●		2.41		
4	514.67	△	3	7.95	5.1328	1.061
	515.08	15054		8.01		
5	521.22	●	3	19.91	5.1534	1.038
	521.63	34701		20.02		
6	527.90	●	3	38.59	5.1741	1.017
	528.33	62051		38.76		
7	534.73	90474	3	58.50	5.1951	1.015
	535.17	87280		58.65		
8	541.71	100000	3	68.74	5.2164	1.009
	542.15	98145		68.77		
9	548.84	84218	3	60.23	5.2378	1.006
	549.30	61104		60.10		
10	556.13	46719	3	35.25	5.2595	1.004
	556.60	45936		35.01		

I	2	3	4	5	6	7
II	563.58 564.06	12223 II867	3	9.22 9.04	5.2802	I.025*
I2	571.20 571.69	▲	-	0.17 0.20	5.3238	-
I3	579.00 579.50	1375I I4504	3	13.9I 14.14	5.3300	0.932
I4	586.97 587.49	37994 38614	3	38.7I 38.96	5.3520	0.942
I5	595.13 595.66	52524 52585	3	54.90 54.99	5.3747	0.947
I6	603.48 604.02	46742 46979	4	50.6I 50.46	5.3978	0.952
I7	612.03 612.59	25886 26366	4	29.93 29.66	5.4209	0.947
I8	620.79 621.36	7110 6938	7	8.20 6.0I	5.4436	I.03I*
I9	629.76 630.34	▲	-	0.04 0.06	5.4869	-
20	638.94 639.54	7677 7873	5	10.27 10.50	5.4938	0.929
2I	648.35 648.97	21975 23042	5	33.04 33.36	5.5170	0.905
22	658.00 658.63	35363 37886	5	57.35 57.64	5.5406	0.898
23	667.89 668.54	42899 43726	5	73.80 73.96	5.5643	0.88I
24	678.04 678.70	43284 45544	6	78.3I 78.3I	5.5882	0.884
25	688.45 689.13	37205 38293	6	72.05 71.92	5.6120	0.868
26	699.12 699.83	27225 28370	6	59.14 58.95	5.6359	0.844
27	710.08 710.80	19383 20897	6	44.1I 43.9I	5.6598	0.85I
28	721.33 722.08	12304 12588	6	30.27 30.10	5.6837	0.826

△ - совпадает с лазерной линией

▲ - не наблюдается

● - перекрывается с другой линией

* - не использовались при аппроксимации $\sqrt{S_e(r_{ij})}$ аналитической функцией

Система $BO_u^+ - XO_g^+$. Состояние BO_u^+ димера теллура $^{130}Te_2$ хорошо возбуждается многими линиями Ar^+ - и Kr^+ -лазеров, а также линией 441.6 нм $He-Cd^+$ -лазера /10, 11, 12, 15/. Относительные интенсивности в спектрах ЛКЭ системы В-Х нами измерялись для тех серий, для которых удалось достичь максимальной спектральной чистоты в исследуемом диапазоне спектра. Этим условиям наилучшим образом удовлетворяли серии ЛКЭ с уровнями ($v'=0, J'=107$), ($v'=2, J'=197$) и ($v'=5, J'=103$) при возбуждении линиями 496.5 нм, 476.5 нм и 441.6 нм соответственно. Относительные интенсивности трех серий системы $BO_u^+ - XO_g^+$ с указанными (v', J') приведены в /3/ и табл. 4, а полученные из них относительные зависимости $\sqrt{S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'})}$ приведены на рис. 3а, б. Все три зависимости в пределах погрешности совпадают. Нами предлагается аналитическая форма $S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'})$ для системы $BO_u^+ - XO_g^+$ в виде:

$$S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'}) = const [1.160(\pm 0.007) - 0.0231(\pm 0.0002)r_{v'v''}^{JJ'}]^2 \quad (15)$$

Таблица 4
Радиационные характеристики системы $BO_u^+ - XO_g^+$

$\lambda_{возб.} = 476.5 \text{ нм}, v'=2, J'=197$						
v''	$\lambda_{p, \text{нм}}$ $\lambda_{R, \text{нм}}$	$\frac{I_R}{I_p}$	$\delta, \%$	$\frac{q_{FR} \cdot 10^3}{q_P \cdot 10^3}$	$r_{v'v''}^{JJ'}$, ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$, отн.ед.
1	2	3	4	5	6	7
0	450.23	▲	-	0.04	5.0594	-
	450.66	▲		0.04		
1	455.19	▲	-	0.52	5.0809	-
	455.63	▲		0.53		
2	460.23	▲	-	3.05	5.1026	-
	460.69	▲		3.10		
3	465.37	●	-	11.37	5.1244	-
	465.84	●		11.45		
4	470.60	●	-	29.17	5.1465	-
	471.26	●		29.49		
5	476.93	5812	+	55.13	5.1687	1.039
	476.92	△		55.59		

I	2	3	4	5	6	7
6	481.35 482.06	7882 10000	4	77.28 77.56	5.1911	1.103
7	466.87 487.59	7761 9425	4	78.70 78.56	5.2136	1.092
8	492.49 493.23	5497 ●	4	53.49 52.95	5.2362	1.077
9	498.22 498.98	1651 1638	5	17.94 17.41	5.2583	1.045
10	504.06 504.83	▲	-	0.06 0.03	5.2383	-
11	510.01 510.79	1055 1150	5	13.81 14.34	5.3100	0.993
12	516.07 516.87	4060 3825	5	44.55 45.16	5.3326	1.070
13	522.25 523.06	5169 5406	4	62.76 62.89	5.3562	1.066
14	528.54 529.38	4307 4065	5	52.11 51.64	5.3802	1.063
15	531.96 531.82	1457 1506	5	23.26 22.62	5.4039	0.968
16	541.51 542.38	▲	-	1.86 1.64	5.4225	-
17	548.18 549.08	▲	-	5.60 6.02	5.4610	-
18	554.99 555.90	2381 2187	5	31.94 32.75	5.4838	1.070
19	561.94 562.87	4199 4222	5	63.95 64.70	5.5091	1.050
20	569.02 569.98	4968 5068	5	84.66 85.01	5.5350	1.017
21	576.25 577.23	4733 4700	5	86.96 86.84	5.5615	0.993
22	583.63 584.63	4225 4194	5	74.12 73.69	5.5883	1.037
23	591.16 592.18	3090 2566	5	54.32 53.79	5.6156	1.011
24	598.85 599.90	1978 1349	6	34.96 34.50	5.6433	0.979

- ▲ - совпадает с лазерной линией
 ▲ - не наблюдается
 ● - перекрывается с другой линией

Система $BO_u^+ - X1_g$. В спектре ЛИФ при возбуждении линией 441.6 нм вместе с серией системы $BO_u^+ - X0_g^+$ была обнаружена более слабая серия системы $BO_u^+ - X1_g$, состоящая из R-, Q- и P- ветвей. Отношение интенсивностей ветвей в этой серии резко отличается от ожидаемого (переход ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$ в случае связи "а" по Гунду) и меняется в зависимости от v'' , см. рис.4 и табл.5.

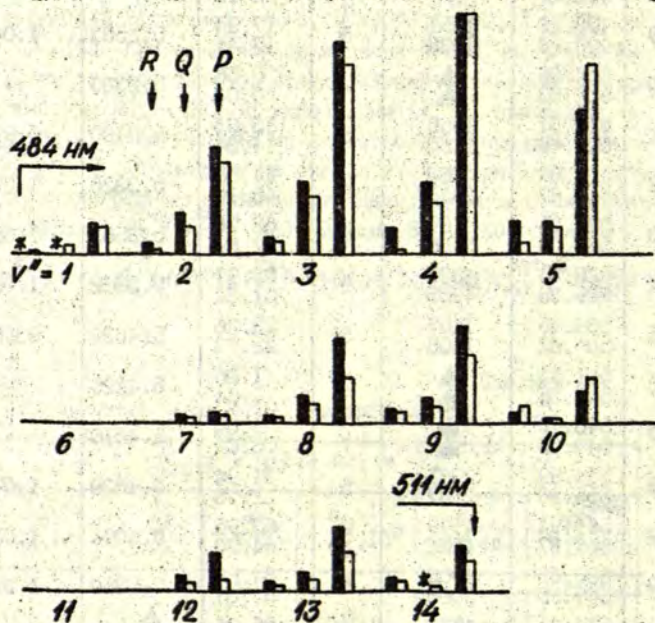


Рис.4. Измеренные (■) и рассчитанные (□) интенсивности серии ЛИФ с ($v''=5$, $J'=103$) системы $BO_u^+ - X1_g$. * - перекрытие с другими линиями, отсутствующие линии с $v''=6,7,11,12$ не зарегистрированы из-за малой интенсивности. В расчетах принято, что отношение μ_{11}/μ_{12} не зависит от межъядерного расстояния.

Таблица
Радиационные характеристики системы $BO_u^+ - X1_g$

$\lambda_{\text{возб.}} = 441.6 \text{ нм}, \nu' = 5, J' = 103$						
ν	$\lambda_{R, \text{ нм}}$ $\lambda_{a, \text{ нм}}$ $\lambda_{p, \text{ нм}}$	$\frac{I_R}{I_a}$ $\frac{I_p}{I_p}$	$\delta, \%$	$q_a \cdot 10^3$	$r_{\nu, \nu'}^{J, J'}$ ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$ отн.ед.
I	2	3	4	5	6	7
0	478.30	●	-	I. II	4.9947	-
	478.49	●	-			
	478.68	●	-			
I	484.04	●	-	8.84	5.0155	-
	484.23	●				
	484.43	1256				
2	489.90	378	3	30.63	5.0363	1.090
	490.09	1747				
	490.29	4465				
3	495.87	711	3	59.54	5.0571	1.047
	496.07	3021				
	496.28	8865				
4	501.97	1084	3	66.56	5.0779	1.000
	502.17	2970				
	502.38	10000				
5	508.19	1287	3	36.10	5.0984	0.968
	508.40	1455				
	508.61	6055				
6	514.54	▲	-	2.70	5.1158	-
	514.75	▲				
	514.97	▲				
7	521.02	▲	4	10.20	5.1448	0.950
	521.24	367				
	521.46	467				
8	527.64	255	3	40.00	5.1648	0.897
	527.86	1236				
	528.09	3513				
9	534.40	594	3	38.03	5.1858	0.869
	534.63	1062				
	534.86	4069				
10	541.30	445	8	8.28	5.2056	0.778
	541.53	179				
	541.77	1320				
11	548.35	▲	-	3.36	5.2366	-
	548.59	▲				
	548.84	▲				

1	2	3	4	5	6	7
I2	555.56 555.81 556.06	▲ 646 I605	I3	29.93	5.2550	0.808
I3	562.93 563.18 563.43	377 812 2694	I7	39.20	5.2766	0.806
I4	570.46 570.72 570.98	551 ● I908	-	15.13	5.2979	-

▲ - не наблюдается

● - перекрывается с другой линией

Этот факт удалось объяснить, учитывая взаимодействие BO_u^+ - состояния с близлежащим $A1_u^+$ - состоянием, см. схеме термов в статье /7/ настоящего сборника. При этом использован тот же подход, что и при расчете факторов Ланде для уровней $BO_u^+(v', J')$, см. настоящий сборник, /16/. Интенсивность перехода $BO_u^+ - X1_g$ выражается как

$$I_{v'J'}^{v''J''} = \frac{64\pi^4}{3h} (\tilde{\nu}_{v'J'})^3 (1-c_0^2) |d_{01}|^2 + c_0^2 |d_{11}|^2 + 2c_0 \sqrt{1-c_0^2} d_{01} d_{11} \quad (16)$$

где c_0 - коэффициент смешения волновых функций ровибронного уровня состояния BO_u^+ с близлежащим уровнем состояния $A1_u^+$, см. формулы (7,8) в /16/ настоящего сборника. Дипольные моменты перехода

$$d_{01} = \mu_{\perp} \langle v'J' | v''J'' \rangle \propto (J', J'', \Delta\Omega = -1), \quad (17)$$

$$d_{11} = \mu_{\parallel} \langle \tilde{\nu} J' | v''J'' \rangle \propto (J', J'', \Delta\Omega = 0), \quad (18)$$

где \propto - направляющие косинусы /17/. Принято, что ЖВ -уровень (BO_u^+, v', J') взаимодействует только с одним уровнем ($A1_u^+, \tilde{\nu}, J'$). С учетом упрощений $J', J'' \gg 1$ и $c_0 \ll 1$, можно рассчитать интенсивность Q-, P-, R - ветвей как

$$I_a \approx \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}_a^3 \mu_{\perp}^2 |\langle v'J' | v''J'' \rangle|^2, \quad (19)$$

$$I_P \approx \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}_P^3 \mu_{\perp}^2 |\langle v'J' | v''J'' \rangle|^2 (1+\chi)^2 (J'+2)/(2J'+1), \quad (20)$$

$$I_R \approx \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}_R^3 \mu_{\perp}^2 |\langle v'J' | v''J'' \rangle|^2 (1-\chi)^2 (J'-1)/(2J'+1), \quad (21)$$

$$\chi = c_0 \mu_{\parallel} \langle \tilde{\nu} J' | v''J'' \rangle / \mu_{\perp} \langle v'J' | v''J'' \rangle. \quad (22)$$

Примечательно, что в I_P , I_R входит "интерференционный" член, пропорциональный произведению $\mu_{\parallel} \mu_{\perp}$ (отсутствие μ_{\parallel} в I_Q связано с малостью $1/\sqrt{J'(J'+1)}$ для $J' \gg 1$), их отношение $I_P/I_R = (1+\chi)^2/(1-\chi)^2$. Сравнение экспериментально зарегистрированного распределения интенсивностей с расчетом по (19) - (22) приведено на рис.4 и в целом демонстрирует удовлетворительное согласие. Из данных по отношению интенсивностей P - и R -ветвей определено отношение

$$\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} = 20.0 \pm 4.0, \quad (23)$$

где μ_{\parallel} и μ_{\perp} - дипольные моменты $A1_u - X1_g$ и $BO_u^+ - X1_g$ переходов соответственно. Зависимость $\sqrt{S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'})}$ определялась по интенсивностям линий и ФЭК для Q -ветви, см.рис. 3в, поскольку эти линии "свободны" от возмущения. Критерием при доверительной вероятности 0,95 не отвергается зависимость

$$S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'}) = \text{const} [0.907(\pm 0.012) - 1.36(\pm 0.17)(r_{v'v''}^{JJ'} - 5.156)]^2. \quad (24)$$

Измеренные относительные интенсивности линий системы $BO_u^+ - X1_g$ и $BO_u^+ - X0_g^+$ позволили определить отношение сил этих переходов.

В спектрах ЛИЭ при возбуждении линией 496.5 нм Ag^+ -лазера ($v'=0, J'=107$) - уровня BO_u^+ -состояния были зарегистрированы линии серии, принадлежащей $BO_u^+ - X1_g$ переходу и состоящей из P - и R -ветвей, причем интенсивность линии P -ветви на 40-60% превышала интенсивность линии R -ветви, см.табл.6. Согласно данным /16, 18/ уровень $v'=0$ BO_u^+ -состояния является сильно возмущенным. Отсутствие Q -ветви не позволило определить зависимость $S_e^{mn}(r_{v'v''}^{JJ'})$ - подобно

тому, как это было сделано в случае возбуждения $BO_4^+(5,103)$ -уровня.

Таблица 6
Относительные интенсивности системы $BO_4^+ - X1g$

$\lambda_{\text{возб.}} = 496.5 \text{ нм}, \nu' = 0, J' = 107$			
ν''	$\lambda_{R, \text{ нм}}$ $\lambda_{P, \text{ нм}}$	$\frac{I_R}{I_P}$	$\delta, \%$
1	2	3	4
4	523.05	33	5
	523.51	58	
5	529.80	118	4
	530.27	515	
6	536.69	305	4
	537.18	515	
7	543.74	697	3
	544.24	1171	
8	550.94	1404	3
	551.45	2212	
9	558.31	2464	3
	558.83	3692	
10	565.84	3821	3
	566.38	5645	
11	573.54	5286	3
	574.09	7577	
12	581.42	6518	3
	581.99	8961	
13	589.49	7336	3
	590.07	10000	
14	597.74	7612	3
	598.33	9976	
15	606.19	7173	3
	606.80	9274	
16	614.85	6157	3
	615.47	7865	
17	623.71	4897	3
	624.35	6116	
18	632.79	3650	3
	633.44	4381	
19	642.09	2624	4
	642.76	3076	

I	2	3	4
20	651.63 652.32	1644 1927	4
2I	661.40 662.11	950 1146	5

Система $BO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$. В инфракрасной области спектра при возбуждении ($v'=5$, $J'=103$) - уровня была обнаружена серия, состоящая из R- и P- ветвей примерно одинаковой интенсивности и идентифицировала ее принадлежность к $BO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$ переходу. Относительные интенсивности этой серии приведены в табл.7, а $\sqrt{S_e^{mn}/r_{v'v''}^{JJ'}}$, является постоянной величиной в исследуемом интервале r-центроид, см.рис.3г. По отношению интенсивностей было получено также отношение сил переходов систем $BO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$ и $BO_u^+ - X0_g^+$.

Таблица 7
Радиационные характеристики системы $BO_u^+ (^3\Sigma_u^-) - b^1\Sigma_g^+$

λ возб. = 441.6 нм, $v'=5$, $J'=103$						
v''	$\lambda_{R, \text{нм}}$ $\lambda_{P, \text{нм}}$	I_R I_P	$\delta, \%$	$q_R \cdot 10^3$ $q_P \cdot 10^3$	$r_{v'v''}^{JJ'}$, ат.ед.	$\sqrt{S_e^{mn}}$, отн.ед.
I	2	3	4	5	6	7
0	751.66 752.57	●	-	13.92 14.02	5.0222	-
I	764.69 765.63	6568 ●	5	56.61 56.85	5.0454	0.948
2	778.11 779.07	10000 9324	4	82.17 82.18	5.0686	1.003
3	791.93 792.93	● 3685	5	39.81 39.47	5.0913	0.940
4	806.17 807.20	▲	-	0.03 0.02	5.0214	-
5	820.85 821.92	2926 2724	7	31.39 31.74	5.1436	0.978
6	836.00 837.10	4640 4377	6	50.93 50.82	5.1665	1.005

I	2	3	4	5	6	7
7	851.62 852.77	1230 1039	7	12.06 11.75	5.1879	1.085
8	867.75 868.94	735 726	11	6.73 7.00	5.2253	1.191
9	884.41 885.64	3566 3511	13	44.00 44.25	5.2458	1.074
10	901.63 902.90	2988 2606	12	34.28 33.92	5.2699	1.127
11	919.42 920.73	▲	-	0.96 0.85	5.2763	-
12	937.81 939.18	1628 1706	11	20.50 20.94	5.3310	1.210
13	956.85 958.27	3464 3150	15	49.66 49.72	5.3557	1.144
14	976.55 978.03	1584 1409	13	26.30 25.85	5.3811	1.105
15	996.96 998.49	▲	-	0.01 0.00	5.1107	-
16	1018.10 1019.69	1448 1362	17	25.03 25.57	5.4485	1.179
17	1040.02 1041.68	2469 2307	20	57.05 57.21	5.4757	1.067
18	1062.76 1064.48	1677 1670	20	41.72 41.25	5.5042	1.093

▲ - не наблюдается

● - перекрывается с другой линией

Пользуясь измеренными значениями времен жизни КВ-уровней электронно-возбужденных AO_u^+ , BO_u^+ и $A1_u^+$ -состояний димера теллура $^{130}Te_2 / 19, 20 /$ можно определить абсолютные значения сил переходов. Для нормировки приняты значения $\tau_{v,v'} = (670 \pm 15) \text{нс}$, $\tau_{v,v'} = (57 \pm 2) \text{нс}$ и $\tau_{v,v'} = (110 \pm 7) \text{нс}$ для AO_u^+ , BO_u^+ и $A1_u^+$ -состояний соответственно. При суммировании по v' , см. (II), была учтена необходимость выполнения условия $\sum_v q_{v,v'} \approx 1$. Во многих случаях это требовало экстраполяции зависимостей $S_e^{mn}(r_{v,v'})$. Для систем $AO_u^+ - X1_g$, b'_{1g}^+ и $BO_u^+ - b'_{1g}^+$ сила перехода была сохранена как постоянная величина во всем интервале суммирования. Однако такая же формальная

экстраполяция зависимостей $S_e^{mn}(r_{vv}^{JJ'})$ для систем ΛO_u^- - XO_g^+ и BO_u^+ - XI_g приводит к отрицательным значениям $\sqrt{S_e^{mn}(r_{vv}^{JJ'})}$, что, конечно, невозможно. Поэтому эти зависимости аппроксимированы экспонентами с применением взвешенного ЛМНК, чтобы при больших межъядерных расстояниях электрический дипольный момент этих переходов стремился к нулю согласно предположениям, высказанным в /21/, и результатам работы /22/. Расчет факторов Хенля-Лондона $S_{JJ'}$ для "с" типа связи представляет известные сложности /17/. Однако оказалось, что из-за большого мультиплетного расщепления термов Te_2 экспериментально наблюдаемое распределение интенсивностей во вращательной структуре спектров хорошо описывается формулами для "а" связи по Гунду приведенными, напр., в /23/. При этом переходы $0_u^+ - 0_g^+$ рассматривались как ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$, $0_u^+ - 1_g$ - как ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$, а $1_u - 1_g$ - как ${}^1\Pi - {}^1\Pi$, см. табл. 8.

Таблица 8

Факторы Хенля-Лондона для P-, Q-, R - ветвей /23/

Переход	P	Q	R
${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$	$J'+1$	-	J'
${}^1\Sigma - {}^1\Pi$	$J'+2$	$2J'+1$	$J'-1$
${}^1\Pi - {}^1\Pi$	$\frac{J'(J'+2)}{J'+1}$	$\frac{2J'+1}{J'(J'+1)}$	$\frac{(J'-1)(J'+1)}{J'}$

Полученные абсолютные значения сил переходов приведены в табл. 9, а соответствующие значения дипольных моментов - на рис. 5. Интересно, что приведенные в таблице результаты позволяют определить отношение дипольных моментов параллельного $\Lambda_u^- - \Lambda_g^+$ и перпендикулярного $BO_u^+ - XI_g$ перехода $\mu_{||}/\mu_{\perp} = 14 \pm 5$, что в пределах погрешности совпадает с рассчитанным по отношению интенсивностей линий P- и R- ветвей $BO_u^+ - XI_g$ перехода. Данные табл. 9 в целом подтверждают содержащийся в /24/ вывод о характерном отношении 10-100 сил осцилляторов для параллельных и перпендикулярных ($\Delta\Omega = 0/\Delta\Omega = \pm 1$) переходов в тех молекулах, свойства которых описываются типом "с" связи по Гунду, напр., Bg_2 , ICl .

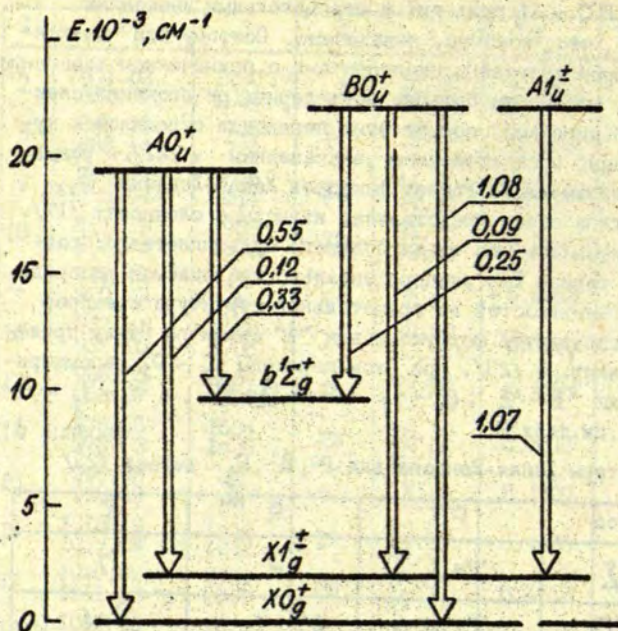


Рис. 5. μ абсолютные значения дипольных моментов переходов (в атомных единицах) молекулы $^{130}\text{Te}_2$.

Таблица 9

Абсолютные значения сил электронных переходов $^{130}\text{Te}_2$

Система	S_e^{mn} , (ат.ед.) ²
$AO_u^+ - X0_g^+$	0.289 ± 0.044 *
$AO_u^+ - X1_g^+$	0.031 ± 0.008
$AO_u^+ - b^1\Sigma_g^+$	0.110 ± 0.052
$A1_u^+ - X1_g^+$	2.305 ± 0.376 *
$BO_u^+ - X0_g^+$	1.259 ± 0.130 *

I	2
$BO_2^+ - X1g$	$0.015 \pm 0.004^*$
$BO^+ - b'\Sigma_g^+$	0.066 ± 0.030

Приведенная погрешность соответствует двум стандартным отклонениям,

*) приведены S_e^{jmn} для тех значений $\Gamma_{\nu' \nu''}^{j' j''}$, при которых производилась нормировка в табл. I/3,5 а также в /3/.

В заключение отметим, что измеренные распределения интенсивностей в резонансных сериях по ν'' были использованы авторами работ /25,26/ для воспроизведения формы электронных термов $^{130}\text{Te}_2$, а также зависимости дипольного момента электронного перехода от межъядерного расстояния. При этом использовалась квазиклассическая теория резонансной флуоресценции, представляемой через неадиабатический процесс в системе пересекающихся квазитермов молекулы /27/.

Библиографический список

1. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Д.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980. 320с.
2. Харья Я.А., Фербер Р.С., Шмит О.А. Зависимость силы электронного перехода от межъядерного расстояния для А-Х и В-Х переходов молекулы $^{130}\text{Te}_2$ // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. Вып.3. С. 470-473.
3. Naray Ya.A., Ferber R.S., Kuz'menko N.E., Shmit O.A., Stolyarov A.V. Intensities of the Laser-Induced Fluorescence of $^{130}\text{Te}_2$ and Electronic Transition Strengths for the $AO_2^+ - XO_2^+$ and $BO_2^+ - XO_2^+$ Systems//J.Mol.Spectr. 1987. Vol. 115. P. 1-13.

4. Kuz'menko N.E., Yazykova S.M., Kuznetsova L.A. Methods and results of determination of dependences of electronic transition moments on internuclear distance in diatomic molecules // Spectr.Lett. 1983. Vol. 16. N 11. P. 815-853.
5. Fraser P.A. A method of determining the electronic transition moment for diatomic molecules // Canad. J.Phys. 1954. Vol.32. N 8. P. 515-521.
6. Столяров А.В. Описание интенсивностей электронных спектров двухатомных молекул с учетом электронно-колебательно-вращательного взаимодействия; Дис... канд хим.наук М: МГУ им.М.В.Ломоносова, 1986. 195с.
7. Пазюк Е.А., Кузнецова Л.А. Спектроскопические константы и электронные термы молекулы теллура // Настоящий сборник. С.38-57.
8. Barrow R.F., Du Parcq R.P. Rotational analysis of the AO_u^+ , BO_u^+ - XO_g^+ systems of gaseous Te_2 // Proc.Roy.Soc. London 1972. Vol. A327. N 1569. P. 279-287.
9. Effantin G., d'Incan J., Verges J., Macpherson M.T., Barrow R.F. A new singlet state of Te_2 // Chem.Phys.Lett. 1980. Vol.70. N 3. P. 560-562.
10. Verges J., Effantin G., Babaky O., d'Incan J., Prosser S. J., Barrow R.F. The Laser Induced Fluorescence Spectrum of Te_2 Studied by Fourier Transform Spectrometry // Phys. Scr. 1982. Vol.25. P. 338-350.
11. Stone T.J., Barrow R.F. Laser Excited Fluorescence Spectra of Gaseous Te_2 // Canad.J.Phys. 1975. Vol.53. P. 1976-1982.
12. Topouzhanian A., Babaky O., Verges J., Willers R., Wellegehausen B. Fourier Spectroscopic Investigations of $^{130}Te_2$ Infrared Fluorescence and New Optically Pumped Continuous Laser Lines // J.Mol.Spectr. 1985. Vol.113. N 1. P.39-46.
13. Lawson C.L., Hanson R.J. Solving Least Squares Problems.- Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974. 340 P.

14. Харья Я.А., Кузьменко Н.Е., Столяров А.В., Фербер Р.С.
Интенсивности лазерно-индуцированной флуоресценции
и сила электронного перехода $AO_u^+ - X1_g^+$ системы димера
теллура $^{130}\text{Te}_2$ // Опт. и спектр. 1981. Т. 66.
Вып. I. С. 77-80.
15. Degenkolb E.O., Mayfarth H., Steinfeld J.I. Laser -
excited fluorescence of tellurium vapor // Chem.Phys.
Lett. 1971. Vol.8. N 3. P. 288-290.
16. Клишаре И.П., Столяров А.В., Таманис М.Я., Фербер Р.С.
Магнетизм состояний Te_2 с замкнутыми электронными
оболочками // Настоящий сборник. С.108-128.
17. Hougen J.T. The calculation of rotational energy levels
and rotational line intensities in diatomic molecules -
NBS Monograph, 1970. 115 p.
18. Yee K.K., Barrow R.F. Observations on the Absorption
and Fluorescence Spectra of Gaseous Te_2 // J.Chem.Soc.
Faraday Trans. II 1972. Vol.68. N8. P.1397-1403.
19. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamanis M. Ya. Lifetimes and
Lande factors in the AO_u^+ and BO_u^+ states of $^{130}\text{Te}_2$ //
Chem.Phys.Lett. 1982. Vol.92. N4. P. 393-397.
20. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Харья Я.А. Времена жизни
низколежащих электронных состояний молекулы Te_2 //
Настоящий сборник. С. 58-68.
21. Кузнецова Л.А. Силы электронных переходов двухатомных
молекул: Автореф ... дис. доктора хим. наук.
Москва, 1987.
22. Garstag R.H. Transition Probabilities of Forbidden
Lines // Journ. Res. Nat. Bur. Stand. A. Phys. and Chem.
1964. Vol. A68. N 1. P. 61-71.
23. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure.
1. Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand Co.
Inc., Princeton, New Jersey, 1950. 658 p.
24. Heaven M., Miller T.A., English J.H., Bondybey V.E.
Laser-induced fluorescence spectra of YAG-laser vapor-
ized Se_2 // Chem.Phys.Lett. 1982. Vol.91. N 4.
P. 351-357.

25. Уманский И.М., Ветчинкин С.И. Квазиклассическая интерпретация спектров ЛМД двухатомных молекул: Тезисы докл. XX Всесоюзн. съезда по спектроскопии. Киев, сентябрь, 1988. Ч. I. С. 176.
26. Уманский И.М., Панов А.Ф. Комплексное определение параметров двухатомных молекул по интенсивностям в спектрах резонансного комбинационного рассеяния: Тезисы докл. XX Всесоюзн. съезда по спектроскопии. Киев, сентябрь, 1988. Ч. I. С. 177.
27. Ветчинкин С.И., Бахрах В.Л., Уманский И.М. Квазиклассическая теория резонансного комбинационного рассеяния // Опт. и спектр., 1982. Т. 52. Вып. 3. - С. 474-480.

Уманский И.М., Ветчинкин С.И.
 СИМСХ, ИХФ АН СССР
 (Саратов, Москва)

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ
 РЕЗОНАНСНО ВОЗБУЖДАЕМОГО ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ:
 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА Te_2

Спектры резонансно возбуждаемого вторичного свечения (резонансного комбинационного рассеяния (РКР), лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и др.) дают важную информацию о внутримолекулярной динамике. Связь распределения интенсивности с формой и расположением электронных термов двухатомной молекулы изучалась в работах [1,2]. Полученные аналитические выражения для амплитуд радиационных переходов полностью решают прямую и обратную спектральные задачи, позволяют устанавливать характер ядерного движения в процессе преобразования излучения. Широкие возможности систематического исследования внутримолекулярной динамики и ее изменений в зависимости от условий возбуждения дает анализ спектров вторичного свечения при различных частотах падающего света. Экспериментальные данные по Te_2 [3] представляют собой пример того, насколько разнообразными могут быть спектральные проявления ядерной динамики для одной молекулы.

Относительные интенсивности линий в спектрах ЛИФ Te_2 измерены в работе [3] при длинах волн $\lambda = 4416, 4965$ и 5145 \AA , обеспечивающих электронно-колебательно-вращательные резонансы $(n=1, J=102)XO_2^+ - (v=5, J'=103)BO_2^+$, $(n=8, J=108)XO_2^+ - (v=0, J'=107)BO_2^+$ и $(n=6, J=52)XO_2^+ - (v=11, J'=53)AO_2^+$ соответственно. Результаты представлены на рис. 1-3(а) темными столбиками (слабыми различиями в интенсивностях вращательных ветвей пренебрегаем). Они свидетельствуют о значительных изменениях распределения интенсивности в зависимости от комбинирующих электронных состояний, а в пределах одного электронного перехода - от коле-

бательного состояния, с которым достигается резонанс.

Настоящая работа посвящена анализу спектров ЛИФ молекулы Te_2 и их интерпретации, содержит расчет относительных интенсивностей спектральных линий для всех рассматриваемых случаев.

Исследования проведены в рамках квазиклассической теории РКР, развитой ранее в работах [1,2]. Характер распределения интенсивности в спектрах ЛИФ и РКР одинаков; их колебательная структура идентична. Это позволяет рассматривать ЛИФ как частный случай РКР при частоте возбуждения, равной частоте электронно-колебательного перехода. В связи с этим в дальнейшем мы будем пользоваться терминологией, принятой в рассеянии.

Согласно [1,2] процесс РКР может быть представлен как сложный неадиабатический переход в системе трех пересекающихся квазиэнергетических термов $U_n(x) + U_e(x) \rightarrow U_m(x)$. Здесь $U_n(x) = U_g(x) + \hbar\omega$ и $U_m(x) = U_g(x) + \hbar\omega'$, $U_g(x)$ и $U_e(x)$ - термы основного (XO_g^+) и электронно-возбужденного (BO_u^+ или AO_u^+) состояний, ω и ω' - частоты возбуждающего и рассеянного излучения, x - расстояние между ядрами. Схематические изображения РКР в квазиэнергетическом представлении приведены для рассматриваемых случаев на рис.1-3(б).

Амплитуда перехода $n \rightarrow m$ (компонента тензора рассеяния) в условиях резонанса с колебательным уровнем ν возбужденного электронного состояния равна

$$I_{nm} = \sqrt{\Omega_n \Omega_m} (\tau/T_\nu) (M/\Delta U)_{x_n} (M/\Delta U)_{x_m} F_n F_m, \quad (1)$$

где Ω_n и Ω_m - классические частоты ядерного движения по основному электронному терму в начальном n и конечном m колебательных состояниях, τ - время жизни и T_ν - период классического движения по возбужденному терму с энергией E_ν , M - дипольный момент соответствующего электронного перехода, $\Delta U = \left| \frac{d}{dx} U_g - \frac{d}{dx} U_e \right|$ - разность наклонов термов, индексы x_n и x_m указывают, что величины, заключенные в скобки, вычисляются в точках пересечения U_n с U_e и U_m с U_e соответственно.

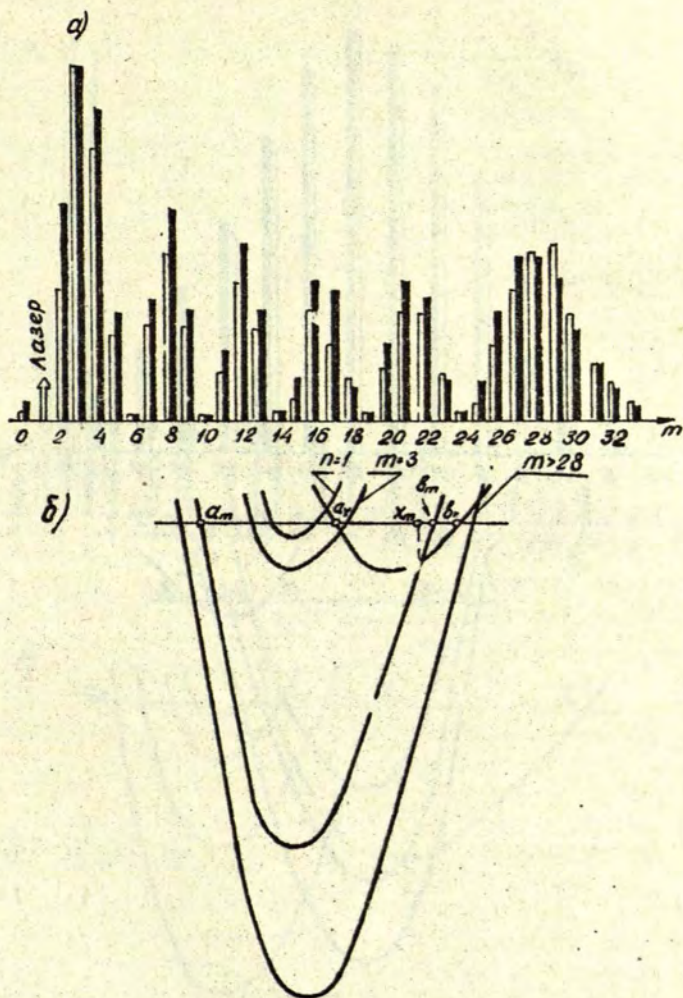


Рис. I. Распределение интенсивности (а) и расположение квазиэнергетических термов (б) при $\lambda = 4416 \text{ \AA}$

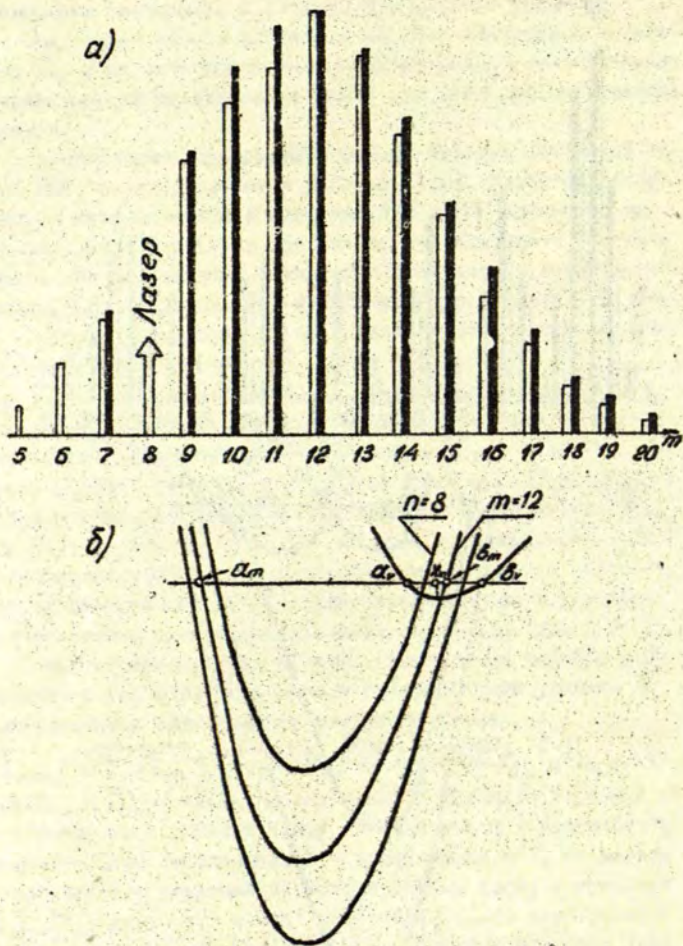


Рис. 2. Распределение интенсивности (а) и расположение квазиэнергетических термов (б) при $\lambda = 4965 \text{ \AA}$

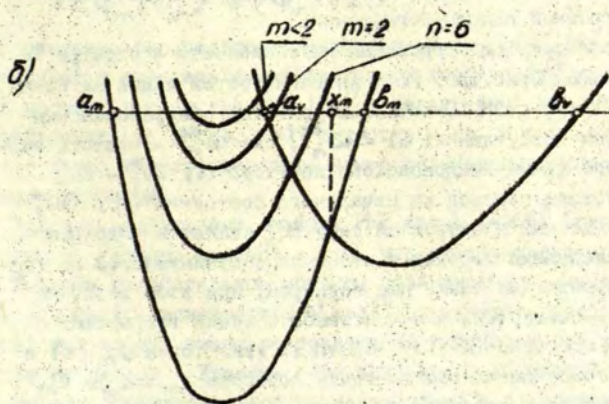
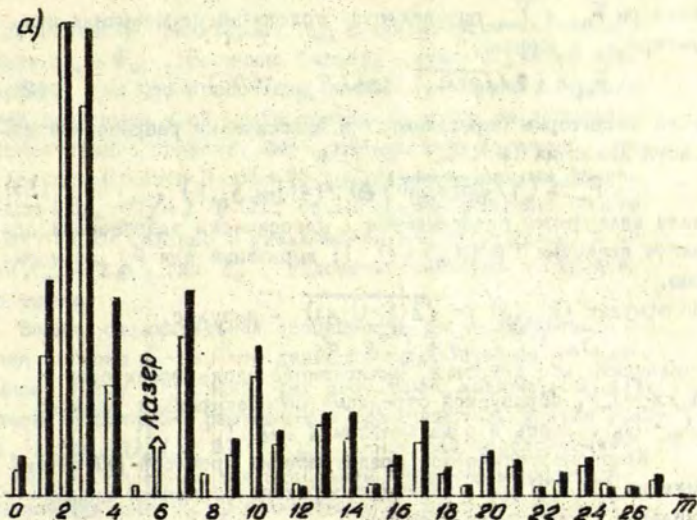


Рис.3. Распределение интенсивности (а) и расположение квазиэнергетических термов (б) при $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

Факторы F_n и F_m определяются условиями пересечения квазитермов, а именно,

$$F_m = (2/\sqrt{\rho(x_m)}) \cos(S_m - \pi/4), \quad (2)$$

если квазитермы пересекаются в классически разрешенной области движения ($\rho^2(x_m) > 0$) и

$$F_m = (1/\sqrt{|\rho(x_m)|}) \exp(-|Im S_m|), \quad (3)$$

если квазитермы пересекаются в классически запрещенной области движения ($\rho^2(x_m) < 0$); выражения для F_n аналогичны.

В формулах (2), (3) $\rho = \sqrt{2(E-U(x))}$ - импульс,

$$S_m = \int_{a_m}^{x_m} \rho_e dx + \int_{x_m}^{\beta_m} \rho_m dx$$

- классическое действие, $\int_{x_m}^{\beta_m} \rho_m dx$ - вычисленное вдоль траектории $a_m - x_m - \beta_m$, образуемой отрезками пересекающихся термов $U_m - U_e$. Здесь и в дальнейшем $\hbar = \mu = 1$.

Квазиэнергетическое представление процесса РКР и выражения (1)-(3) для амплитуды перехода объясняют индивидуальные особенности спектров.

1. Частота возбуждающего света попадает в область ω_{μ}^+ электронной полосы поглощения.

Рассмотрим распределение интенсивности в спектре Te_2 при $\lambda = 4416 \text{ \AA}$ (рис. 1а). Рост интенсивностей линий на начальном участке от $m=0$ к $m=3$ обусловлен предрезонансным характером возбуждения: $\omega < \omega_n^{ec}$, где ω_n^{ec} - частота вертикального франк-кондоновского перехода $(n)XO_2^+ - \omega_{\mu}^+$. В этих условиях переход из начального состояния $(n=1)XO_2^+$ на возбужденный электронный терм ω_{μ}^+ является подбарьерным. Последующий переход в конечное состояние $m < 3$ на терме XO_2^+ происходит также под барьером; при этом величина барьера уменьшается, а интенсивности линий возрастают с ростом m согласно (1), (3). При $m=3$ квазитермы $U_m(x)$ и $U_e(x)$ пересекаются вблизи точки поворота $x_m \approx a_m \approx \beta_m$, т.е. происходит вертикальный переход в конечное состояние, дающий наиболее интенсивную линию спектра. Экспоненциальный спад на конечном участке $m > 3$ - следствие сдвига то-

чки пересечения квазитермов X_m в классически запрещенную область $x_m > \beta_v$. Величина барьера растет с увеличением номера m , так что происходит резкое ослабление интенсивностей обертонов и обрыв прогрессии задолго до достижения диссоциативного предела. Интерференционный характер спектра в средней части $3 < m < 28$ объясняется фазовым фактором $\cos(S_m - \pi/4)$ в (2). Общее снижение интенсивности при $3 < m \lesssim 20$ связано с увеличением импульса $p(x_m)$ в области $x_m < z_e$, где z_e - положение минимума возбужденного терма.

Важная отличительная особенность рассматриваемого случая состоит в том, что движение по возбужденному электронному терму BO_u^+ происходит достаточно медленно: $p_e^2 \leq \Omega_0$ во всем классически разрешенном пространстве. В этих условиях, когда $|U_g'|_{x_m} > |U_e'|_{x_m}$, интеграл перекрытия $\langle \psi_m | \psi_v \rangle$ определяется значением медленно меняющейся волновой функции ψ_v , вычисленным в точке пересечения квазитермов x_m [4]

$$\langle \psi_m | \psi_v \rangle \approx (\psi_v / \sqrt{\Delta U'})_{x_m}$$

Следовательно, распределение интенсивности $\sim |\langle \psi_m | \psi_v \rangle|^2$ коррелирует с распределением плотности вероятности нахождения частицы в состоянии $(v)BO_u^+$. Характерный вид этого распределения (v узлов, $v+1$ пучность - ср. с рис.1а) позволяет легко идентифицировать номер резонансного колебательного уровня v .

Условия возбуждения спектра РКР при $\lambda = 4965\text{\AA}$ (рис.2а) аналогичны. Разница состоит в том, что резонанс достигается с нулевым колебательным уровнем возбужденного электронного состояния. Зависимость $|\psi_0(x)|^2$ выражается гауссовой кривой; тот же вид имеет распределение интенсивности в спектре на рис.2а). Заметим, что если при $v \neq 0$ плотность вероятности пребывания частицы максимальна в поворотных точках α_m, β_m , то максимум $|\psi_0(x)|^2$ приходится на положение равновесия z_e . Зная основной электронный терм, легко определить величину z_e по номеру наиболее интенсивно

линии спектра m_0 : $\tau_e \approx \nu_{m_0}$ (рис.2б).

Таким образом, образующая спектра РКР высокого разрешения (ЛИФ) при небольших ν представляет собой "фотографию" квадрата волновой функции резонансного колебательного состояния. Возбуждение молекулы в области высоко лежащих колебательных уровней, где U_e обладает значительной крутизной, меняет характер ядерной динамики. Эти изменения сопровождаются качественным преобразованием структуры спектра РКР вплоть до сильного альтернирования интенсивностей в последовательности обертонов. Подобная ситуация наблюдалась экспериментально для молекулы I_2 в работах [5,6] и теоретически рассмотрена в [7,8].

Наличие двух спектров РКР на одном электронном состоянии BO_2^+ (рис.1,2(а)) позволяет получить простые количественные оценки параметров возбужденного термина - приближенное решение обратной спектральной задачи. Полагая, что максимумы интенсивности $m = 3, 28$ в случае $\nu_1 = 5$ и $m = 12$ в случае $\nu_2 = 0$ обусловлены вертикальными переходами, получим

$$a_{\nu_1} = \nu_{m=3}, \quad b_{\nu_1} = \nu_{m=28}, \quad \tau_e = \nu_{m=12}. \quad (4)$$

Соотношения (4) определяют пару поворотных точек и положение равновесия возбужденного электронного термина U_e по известным данным об основном терме U_g . Аппроксимируя U_e потенциалом Морзе $U_e = D(1 - \exp[-\alpha(x - \tau_e)])^2$, колебательные константы $\omega_e = \alpha\sqrt{2D}$ и $\omega_e x_e = \alpha^2/2$ найдем из уравнений

$$\left. \begin{aligned} U_e(a_{\nu_1}) &= U_e(b_{\nu_1}), \\ E_{\nu_1} - E_{\nu_2} &= (E_{n_1} + \omega_1) - (E_{n_2} + \omega_2) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Результаты представлены в таблице; там же для сравнения приведены справочные данные [9]. Полученные значения спектроскопических постоянных правильно воспроизводят возбужденный электронный терм в исследуемой области $\nu \lesssim 5$. Подчеркнем, что для их определения нам потребовался лишь качественный анализ спектров РКР. Более детальное исследование возбужденного термина может быть проведено с привлечением данных об относительных интенсивностях обертонов [6].

	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$\tau_e, \text{Å}$
Оценки согласно (4)-(5)	166.32	0.704	2.830
Данные [9]	162.32	0.453	2.829

Спектроскопические постоянные Te_2

2. Частота возбуждающего света попадает в область $A0_u^+$ электронной полосы поглощения.

В этом случае частота возбуждения ω превышает частоту франк-кондоновского перехода: $\omega > \omega_n^{\text{FC}}$. Пересечение квазитермов происходит в классически разрешенной зоне при $n = 6$ и $m > 3$, в окрестности точки поворота при $m = 2, 3$ и в подбарьерной области при $m < 2$ (рис.3б). Расположение квазитермов объясняет особенности спектра РКР (рис.3а): необычно высокую интенсивность антистоксовых линий $m = 2, 3$, экспоненциальный рост интенсивности на начальном участке $m = 0+2$ и осцилляции при $m > 3$. Общий спад интенсивности вдоль всей прогрессии и отсутствие характерного усиления в красной части спектра (ср. с рис.1а) не могут быть объяснены только поведением франк-кондоновских факторов и указывают на быстрое уменьшение момента перехода M с ростом межъядерного расстояния. Последнее подтверждается прямым расчетом [3].

В заключение сопоставим экспериментальные спектры с результатами вычислений, выполненных с помощью квазиклассического (при $|p(x_m)| > \Omega_0$) и полуквантового [4] (при $|p(x_m)| < \Omega_0$) методов. В расчетах учитывались центробежное искажение электронных термов и зависимость момента перехода от расстояния (в линейной аппроксимации [3]). Результаты приведены на рис.1-3(а) (светлые столбики). Относительные интенсивности нормированы так, чтобы экспериментальное и расчетное значения совпадали для наиболее интенсивной линии каждого спектра. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментом и отчасти его дополняют, поскольку

ку интенсивности линий $m < 7$ (при $\lambda = 4965\text{Å}$) и $m = 5,8$ (при $\lambda = 5145\text{Å}$) не определены в работе [3].

Таким образом, спектры резонансно возбуждаемого вторичного свечения обладают ярко выраженными индивидуальными особенностями, качественно изменяются в зависимости от частоты возбуждения и содержат обширную информацию о динамике внутримолекулярного движения.

Библиографический список

1. Ветчинкин С.И., Бахрах В.Л., Уманский И.М. Переходы в системе трех термов: комбинационное рассеяние и индуцированные конформационные преобразования в молекулах Журн. эксперим. и теор. физ. 1981. Т.81. №4(10). С.1182-1194.
2. Ветчинкин С.И., Бахрах В.Л., Уманский И.М. Квазиклассическая теория резонансного комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 1982. Т.52. №3. С.474-480.
3. Narya Ya.A., Ferber R.S., Kuz'menko N.E., Shmit O.A., Stolyarov A.V. Intensities of the Laser-Induced Fluorescence of $^{130}\text{Te}_2$ and Electronic Transition Strengths for the $\text{AO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ and $\text{BO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ Systems // J.Mol.Spectry. 1987. Vol.125. P.1-13.
4. Бахрах В.Л., Уманский И.М. Амплитуда сложных неадиабатических переходов в области нарушения квазиклассичности // Опт. и спектр. 1987. Т.62. №5. С.992-997.
5. Rousseau D.L., Williams P.F. Resonance Raman Scattering of light from a diatomic molecule // J.Chem.Phys. 1976. Vol.64. №9. P.3519-3537.
6. Kirillov D. Intensity of Overtones in Resonant Raman Scattering in I_2 Vapor // J.Mol.Spectry. 1983. Vol. 99. - P.228-230.
7. Уманский И.М., Бахрах В.Л., Ветчинкин С.И. Обратная спектральная задача дискретного РКР в газовой фазе: $^3\Pi_{ou}^+$ терм молекулы I_2 // Опт. и спектр. 1985. Т.59.

№3. С.537-539.

8. Уманский И.М., Бахрах В.Л., Ветчинкин С.И. Резонансное комбинационное рассеяние света на $^3\Pi_{0u}^+$ состоянии молекулы I_2 // Опт. и спектр. 1988. Т.64. №1. С.69-72.

9. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1964. Ч.2. 408с.

Столяров А.В.

ИГУ им.М.В.Ломоносова

(Москва)

Клинцаре И.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С.

ЛГУ им.П.Стучки

(Рига)

МАГНЕТИЗМ СОСТОЯНИЙ Te_2 С ЗАМКНУТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

I. Введение

Изучение магнитных свойств молекулярных состояний в газовой фазе является весьма полезным методом спектроскопии. Так, в прошлом большое распространение получило изучение спектров магнитного вращения, или эффект Фарадея /1/ в спектре электронно-колебательно-вращательного (ЭКВ) поглощения. Впоследствии благодаря развитию методики лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) магнитные свойства отдельных ЭКВ - состояний изучались методами интерференции зеемановских подуровней /2,3/, к которым следует отнести эффект Ханле и квантовые биения, см. первые работы /4,5/ на Na_2 и I_2 . Особый интерес представляют данные о магнетизме ЭКВ-состояний с замкнутыми электронными оболочками, когда равны нулю проекция орбитального (Λ) и спинового (Σ) момента электронов, либо проекция полного момента (Ω). Теория магнетизма указанных состояний представлена, например, в монографии /6/, обзорах /7,8/. Систематическое экспериментальное определение магнитных моментов щелочных димеров $Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2$ в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ было осуществлено Рамзаем и др. /9/ методом радиочастотного резонанса в молекулярных пучках без селекции по КВ-уровням v, J . Весьма интересными являются результаты работы /10/ по измерению фактора Ланде молекулы $^{80}Se_2$ в состоянии BO_u^+ , в которой выполнено сканирование по КВ - уровням для $v' = 0-6, J' \leq 100$ и впервые продемонстрирована чрезвычайно высокая чувствительность величины и знака фактора Ланде к

неадиабатическому гетерогенному возмущению со стороны I_u -терма; авторам удалось определить молекулярные константы возмущающего состояния.

Как будет ясно из дальнейшего изложения, факторы Ланде ЖВ-уровней $g_{\text{ЖВ}}$ у молекул, подобных Te_2 , в общем случае с трудом поддаются простому расчету, поэтому здесь в основу следует положить информацию, получаемую из эксперимента. Наличие отличного от нуля магнитного момента невозбужденного Te_2 и других молекул 6A-группы качественно установлено методом магнитного отклонения Штерна-Герлаха /II/ в 1969 г. Все количественные экспериментальные измерения $g_{\text{ЖВ}}$ для молекулы теллура получены соавторами данной статьи в Латвийском ГУ им. П. Стучки /I2-I6/. В представляемой работе сведены как полученные ранее, так и новые экспериментальные данные по магнетизму $^{130}\text{Te}_2$ для состояний XO_g^+ , AO_u^+ , BO_u^+ , а также результаты их расчета для состояния BO_u^+ . Дается сводка релаксационных констант ЖВ-состояний при соударениях с атомами инертных газов и молекулами Te_2 .

2. Эксперимент: методы и результаты

Эксперимент проведен на базе установки, описанной в предыдущих статьях настоящего сборника /I7, I8/. Новыми элементами являются измерения степени поляризации ЛИФ и наложение внешнего магнитного поля. Рассмотрим использованные методы и приведем полученные данные.

Эффект Ханле проявляется в деполаризации ЛИФ магнитным полем \vec{B} , ортогональным вектору поляризации \vec{E} возбуждающего света (оси квантования), см., напр., /2/. Другое название явления, раскрывающее его сущность при квантовомеханическом описании - пересечение магнитных подуровней в нулевом магнитном поле. Традиционная схема эксперимента приведена на рис. I и соответствует наблюдению вдоль магнитного поля \vec{B} и измерению зависимости от величины B для степени линейной поляризации

$$P_{12} = (I_1 - I_2) / (I_1 + I_2), \quad (I)$$

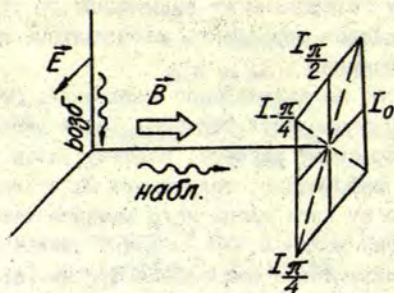


Рис. I. Схема геометрии эксперимента для регистрации сигнала Ханле

где I_1, I_2 - интенсивности ЛЛФ, которые линейно поляризованы по взаимно ортогональным направлениям. В случае, когда I_1 поляризована вдоль вектора \vec{E} возбуждающего света ("традиционная" геометрия), зависимость $P_{0,\pi/2}$ от B , или т.н. сигнал Ханле, наблюдаемый в эксперименте, описывается выражением

$$P_{0,\pi/2}(B) = \frac{a P_{0,\pi/2}^0(0)}{1 + 4(\mu_B g_{v,z'} B / \hbar \Gamma_2)^2} + b, \quad (2)$$

где Γ_2 - скорость релаксации (точнее, релаксации выстраивания /2/) возбужденного ЭВ - состояния, которая в отсутствии столкновений совпадает с обратным временем радиационного распада τ_{sp}^{-1} ; $g_{v,z'}$ - фактор Ланде этого состояния, μ_B - магнетон Бора. Коэффициент a учитывает отличие измеренного значения степени поляризации ЛЛФ при $B=0$ от значения $P_{0,\pi/2}^0(0) = I/7$, предсказываемого теорией для $J' \rightarrow \infty$ в случае переходов P, R-типа при возбуждении и излучении. Параметр b отличен от нуля в случае наличия фонового сигнала, не связанного с ЛЛФ; a и b носят характер линейных подгоночных параметров. Зависимость (2) имеет лоренцовскую форму, см. рис. 2 и 3; подгонка a, b и одного нелинейного параметра $\Gamma_2 / |g_{v,z'}|$ позволяет определить отношение скорости релаксации к абсолютной величине фактора Ланде. Чаще всего в спектроскопии атомов /2/, а в ряде случаев и простых

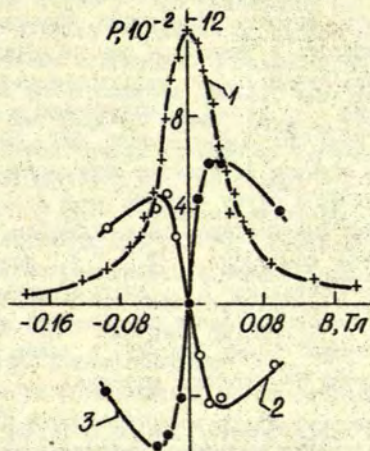


Рис. 2. Сигналы Ханле $^{130}\text{Te}_2(\text{BO}_u^+, \nu', J')$ лоренцовской формы для $\nu'=3, J'=251$ (1), дисперсионной формы для $\nu'=3, J'=251$ (2) и $\nu'=1, J'=243$ (3).

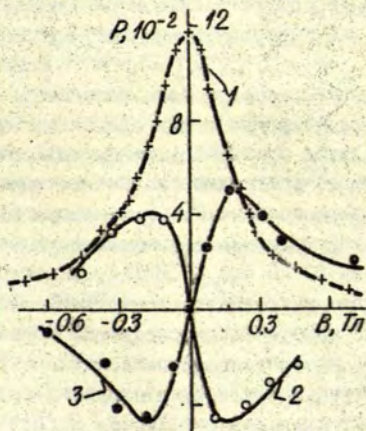


Рис. 3. Сигналы Ханле $^{130}\text{Te}_2(\text{AO}_u^+, \nu', J')$ лоренцовской формы для $\nu'=11, J'=53$ (1), дисперсионной формы для $\nu'=11, J'=53$ (2) и $\nu'=6, J'=87$ (3).

молекул /4/ фактор Ланде считается известным и определяется время жизни либо скорость релаксации. Нами в применении к молекуле Te_2 решалась в известном смысле обратная задача: определение фактора Ланде $g_{v'z'}$ с использованием данных о скорости релаксации Γ_2 (или τ_{sp}), полученных в отдельных экспериментах по кинетике послесвечения ЛИФ, см./14, 15, 17, 19/. Однако таким образом не удается определить знак $g_{v'z'}$, см.(2). Наиболее удобным путем решения этой задачи является изменение положений анализатора таким образом, чтобы линейно поляризованные компоненты ЛИФ I_1, I_2 соответствовали углам $\pm \pi/4$ относительно \vec{E} , см. пунктирные линии на рис.1. В этом случае сигнал Ханле описывается зависимостью, имеющей "дисперсионную" форму (см./2/, а также работу /16/, где рассмотрен случай двухатомных молекул)

$$P_{\pm \pi/4}(\beta) = \frac{a P_{0,\pi/2}(0) \cdot 2 \mu_B g_{v'z'} B / \hbar}{1 + 4 (\mu_B g_{v'z'} B / \hbar \Gamma_2)^2} + b \quad (3)$$

Видно, что сигналы чувствительны не только к величине, но и к знаку $g_{v'z'}$, см.рис.2 и 3. Нами из "дисперсионных" сигналов как правило определялся лишь знак факторов Ланде, а их величина, как уже говорилось, из "лоренцевских" сигналов вида (2).

Эксперимент проводился на базе установки, описанной в статье /17/ данного сборника с тем отличием, что ячейка с парами изотопа теллура помещалась между полюсами электромагнита, обеспечивающего постоянное магнитное поле величиной до 1 Тл при диаметре полюсов 70 мм и зазоре 40 мм. Питание электромагнита осуществлялось с помощью двух стабилизированных источников типа ВС-25 (до 0,18 Тл), а для больших полей с помощью генератора постоянного тока ПН-85. Величина магнитной индукции B определялась следующим образом. В процессе эксперимента измерялась величина тока через обмотки электромагнита. Определение соответствующих значений B осуществлялось с помощью датчика Холла, который в свою очередь был калиброван на ЭПР-установке РЭ-1307 с помощью ЯМР-измерителя типа ЕП-2. Общая погрешность установки и измерения магнитного поля составляла (2-5)% при неоднородности

магнитного поля не более 0.5% в пределах зоны наблюдения ЛДФ (около $5 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$). Для реализации наблюдения вдоль \vec{B} к одному из полюсов приклеено небольшое поворотное зеркало с алюминиевым покрытием. В большинстве экспериментов входная щель монохроматора ДФС-12, выделяющего некоторую ЖВ - линию резонансной серии, разделялась по высоте на две части, перед каждой из которых помещались поляризаторы для выделения I_1 , I_2 . Излучение с соответствующих частей выходной щели с помощью волоконно-оптических жгутов направлялось на два ФЭУ-79, одноэлектронные импульсы с которых регистрировались двухканальным счетчиком фотонов. В качестве источников возбуждения использованы линии Ar^+ - и He-Cd^+ - лазеров, см. табл. I. и 2; использован многочастотный режим генерации TEM_{00q} .

Переход от определяемых из сигналов Ханле величин $g_{v,3}/\Gamma_2$ к $g_{v,3}$ осуществлялся следующим образом. Для сравнительно короткоживущих состояний $^{130}\text{Te}_2$ ($\text{BO}_u^+, v', 3'$) с $\tau_{sp} = (54 \pm 90) \text{ нс}$ принято, что при имевших место температурах (650-720)K и соответствующих концентрациях $N_{\text{Te}_2} = (2-27) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} / 20/$ можно пренебречь столкновительным разрушением выстраивания, считая $\Gamma_2 = \tau_{sp}^{-1}$. Полученные таким образом значения $g_{v,3}$ приведены в табл. I.

Для уровней $^{130}\text{Te}_2$ ($\text{AO}_u^+, v', 3'$) с $\tau_{sp} = (700-800) \text{ нс}$ в ряде случаев проводилась экстраполяция к нулевым концентрациям подобно /14/. Там, где этого не проводилось, столкновения учитывались посредством $\Gamma_2 = \tau_{sp}^{-1} + \sigma_2 \bar{v} N_{\text{Te}_2}$, где эффективное сечение $\sigma_2 = (1.6-2.1) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, см. табл. 3, \bar{v} - средняя относительная скорость сталкивающихся молекул теллура. Полученные значения факторов Ланде $^{130}\text{Te}_2$ ($\text{AO}_u^+, v', 3'$) приведены в табл. 2.

Характерные значения погрешностей $g_{v,3}$ составляют примерно (15-20)% за исключением случаев, отмеченных звездочками в табл. 2. Одной звездочкой отмечены состояния, для которых зарегистрированы настолько широкие сигналы Ханле (для уровней AO_u^+ , $v'=13$ и 14 это связано с малым временем жизни $\tau_{sp} = 160 \text{ нс}$ и 40 нс /17/), что они практически не проявились в сигналах лоренцевской формы при максимально дос-

Таблица 1

Экспериментальные ($g_{\nu, J'}$ ^{эксп}) и рассчитанные ($g_{\nu, J'}$ ^{теор}) значения фактора Ланде молекулы $^{130}\text{Te}_2$ (BO_u^+)

λ возб, нм	ν'	J'	$g_{\nu, J'}$ ^{эксп} , 10^{-2}	$g_{\nu, J'}$ ^{теор} , 10^{-2}
496.5	0	107	-2.00	-1.80
488.0	0	179	-1.15	-1.00
488.0	1	243	0.36	0.33
476.5	2	197	0.16	0.19
457.9	3	99	0.15	0.14
488.0	3	251	-0.30	-0.32
441.6	5	103	-0.23	-0.25
457.9	5	137	-0.36	-0.43
488.0	7	95	0.30	0.26

Таблица 2

Экспериментально измеренные значения фактора Ланде $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+)

λ возб, нм	ν'	J'	$g_{\nu, J'}$ ^{эксп} , 10^{-4}
514.5	6	87	-1.2 -1.07(± 0.03)**
514.5	11	53	0.52
488.0	11	131	-0.45
496.5	12	133	0.03*
496.5	12	139	-0.16
476.5	13	133	-0.2 *
476.5	14	89	-0.7 *

* - дана приближенная оценка величины из дисперсионных сигналов Ханле,

** - измерено методом квантовых биений.

стижимых в эксперименте полях до I Тл. Приведенные в табл. 2 цифры получены из более чувствительных при малых $\omega_b/\Gamma_2 \ll 1$ сигналов дисперсионной формы и носят характер оценки по порядку величины.

Квантовые биения (КБ). Изложенный метод определения $g_{v,j}^{\text{экс}}$ требует измерения как зависимости $P_x(B)$, так и времени жизни, что увеличивает погрешность. От этого недостатка свободна методика т.н. квантовых биений, в частности, в кинетике послесвечения флуоресценции, возбужденной коротким ($\Delta t \ll \tau_{\text{сп}}$) импульсом /3/. Такие КБ являются по своей сути наглядным проявлением интерференционных эффектов между когерентными магнитными подуровнями ($|\Delta M| = 2$ при геометрии рис. 1), расщепленными внешним магнитным полем. Эффект проявляется в виде осцилляций интенсивности ЛИФ с частотой расщепления $2\omega_b = 2B m_b g_{v,j} / \hbar$ на фоне экспоненциального распада. Ясно, что определение ω_b прямо дает величину (а если известна фаза осцилляций, то и знак) фактора Ланде. Нам удалось применить метод КБ к уровню $^{130}\text{Te}_2(AO_u^+, 6, 87)$, где значение $g_{v,j}$ самое большое, см. табл. 2, поэтому достигаемого поля $B \approx 1$ Тл было достаточно для проявления осцилляций за характерное время высвечивания $t \approx \tau_{\text{сп}}$, см. рис. 4. Кинетика послесвечения зарегистрирована при импульсном ($\Delta t \approx 100$ нс) возбуждении, рис. 4, кривая 1; методика регистрации подробнее описана в /17/. Сигнал кинетики ЛИФ приведен на рис. 4, кривая 2. Видно, что при наложении магнитного поля ($B = 0,702$ Тл, геометрия по схеме рис. 1) появляется гармоническая модуляция со спадающей амплитудой на фоне экспоненциального затухания, см. кривую 3 на рис. 4.

Приведем простейшее описание сигнала КБ. Зависимость I_1 , I_2 от времени в обсуждаемых условиях может быть представлена в виде

$$I_{1,2} = [a \pm b \cos(2\omega_b t + \varphi)] \exp(-\Gamma t) + c, \quad (4)$$

где знак плюс либо минус относится к I_1 либо I_2 ; принято $\Gamma_2 = \Gamma_0 \equiv \Gamma$, где Γ_0 - скорость распада заселенности. В идеальном случае возбуждения бесконечно коротким δ -импульсом при отсутствии деполаризующих факторов и фона $b/a =$

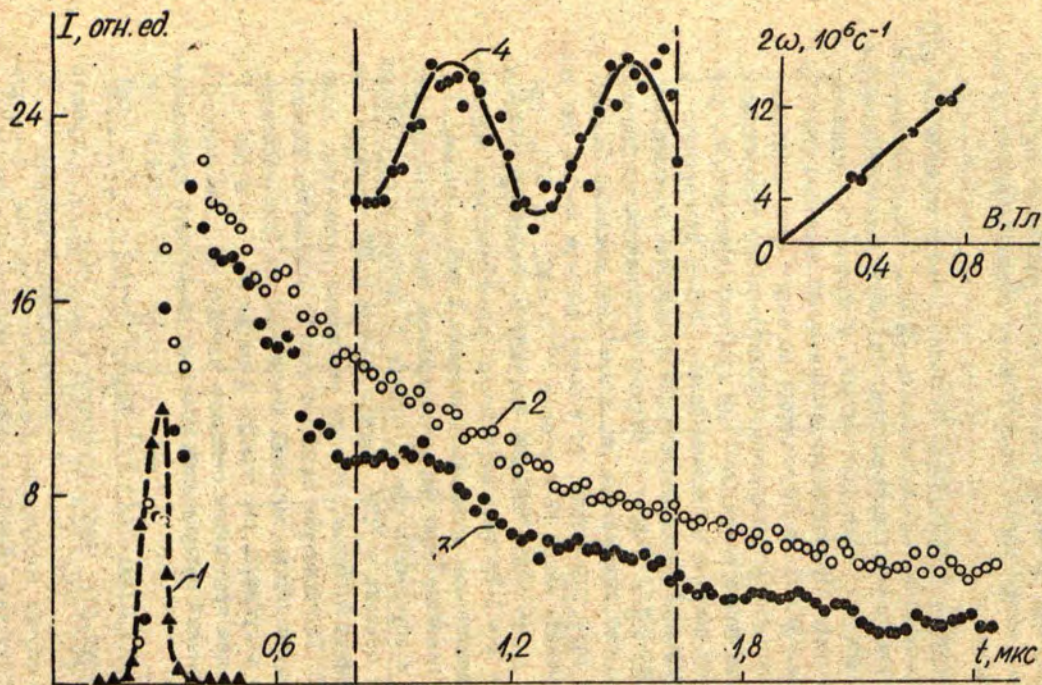


Рис. 4. Сигнал квантовых биений $^{130}\text{Te}_2$ (AO_u^+ , 6, 87); на врезке - зависимость частоты КБ от магнитного поля B .

$= 1/7$ для P, R - переходов ($\Delta J = \pm 1$). Для определения частоты КВ сначала из кривой 2 на рис. 4 определялось значение Γ , затем точки кривой 3 умножались на e^{Γ} . Полученные точки описываются зависимостью, которую демонстрирует кривая 4 на рис. 4. Она определена подгонкой частоты; наилучшее согласие получено для $\omega_b = 0,133 \cdot 10^6$ Гц при $\Gamma = 1,72 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. На врезке рис. 4 приведена зависимость определенных таким образом значений ω_b от поля B . Линейная аппроксимация приводит к значению фактора Ланде $g_{v,3'} = (1,07 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$ для $^{130}\text{Te}_2$ ($A0_u^+$, 6, 87); погрешность есть одно стандартное отклонение.

Резонанс биений (РБ) был применен /12, 13/ для определения фактора Ланде основного электронного состояния $\text{Te}_2(X0_g^+)$. Впервые для основного состояния молекул был применен нелинейный по поглощению вариант РБ. Суть метода заключается в том, что в результате опустошения нижнего ЖВ-состояния ($X0_g^+$, v'' , J'') световым полем в процессе поглощения создается когерентность между магнитными подуровнями M'' ; этим же световым полем когерентность передается на верхнее состояние и проявляется во флуоресценции. Разрушение когерентности внешним магнитным полем есть эффект Ханле основного состояния, см. для Te_2 /12, 16, 21/. Если же возбуждающий луч гармонически модулирован, например, по амплитуде, то при совпадении частоты модуляции с частотой расщепления когерентных подуровней $\Delta M''$ наблюдается резонансное изменение интенсивности и степени поляризации ЛИФ, т.е. сигнал РБ. Метод РБ был применен /12, 13/ к основному состоянию $\text{Te}_2(X0_g^+$, 6, 52) при возбуждении линией 514,5 нм Ar^+ ОКГ. Сигнал РБ регистрировался по зависимости степени поляризации либо циркулярности ЛИФ от частоты модуляции лазерного луча, изменяемой в пределах (0,05 - 1,0) МГц при постоянном значении магнитного поля (0,05 - 0,35) Тл. Из экспериментов определено значение фактора Ланде как $g_{v,3'} = -(1,68 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ для $^{130}\text{Te}_2(X0_g^+$, 6, 52). Однако при обработке сигнала РБ по методу, описанному в /13/, не учтены вынужденные переходы и влияние знаков $g_{v,3'}$ и $g_{J,3'}$ уровней, связанных лазерным переходом. По-видимому, здесь требуется применить подход, раз-

витый в /22/, что позволит уточнить значение $g_{v3'}$.

Столкновительная релаксация. Зависимость ширины сигнала Ханле от концентрации частиц N_X дает возможность определить константы релаксации при столкновениях $Te_2^+ X$. В этом случае речь идет о константах скорости ($см^3 \cdot с^{-1}$) и усредненных по максвелловскому распределению скоростей эффективных сечениях ($см^2$) релаксации, физический смысл которых есть релаксация выстраивания (или когерентности между $|\Delta M| = 2$), см./2/. Сводка релаксационных констант приведена в табл.3; эти данные получены в Латв.ун-те, см. приведенные в таблице источники, а также обзор /23/. Данные, полученные методом измерения эффективного времени распада по кинетике ЛИФ (обозначены "кин.") и по тушению ЛИФ примесными газами ("Туш.") в пределах погрешности согласуются с результатами метода Ханле.

Таблица 3

Константы скорости и эффективные сечения
столкновительной релаксации ЖВ - уровней $^{130}Te_2$

Терм	$v, \text{Э'}$	Партн. соуд., X	Конст. скор., $10^{-9} \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	Эфф. сеч., 10^{-14}см^2	Метод	Лит.
XO_g^+	6,52	Te_2	1.4 ± 0.3	4 ± 1	Ханле	/21/
		Xe	1.0 ± 0.1	2.8 ± 0.3	Ханле	/21/
AO_w^+	11,53	He	0.53 ± 0.09	0.30 ± 0.05	Кин.	/14/
			0.56 ± 0.17	0.3 ± 0.1	Туш.	/14/
		Xe	0.52 ± 0.08	1.4 ± 0.2	Ханле	/14/
			0.57 ± 0.08	1.4 ± 0.2	Туш.	/14/
		Te_2	0.41 ± 0.08	1.0 ± 0.2	Кин.	/14/
			0.69 ± 0.13	2.1 ± 0.4	Ханле	/14/
12,133 12,139	0.53 ± 0.10	1.6 ± 0.3	Кин.	/14/		
	0.53 ± 0.12	1.6 ± 0.4	Кин.	/19/		
AI_w^-	2,96	Te_2	0.4 ± 0.2	1.2 ± 0.5	Ханле	/24/
			0.75 ± 0.13	0.4 ± 0.1	Туш.	/14/
BO_w^+	0,107	He	0.41 ± 0.08	1.0 ± 0.2	Туш.	/14/
		Xe	0.33 ± 0.08	0.8 ± 0.2	Ханле	/14/
	Xe	0.38 ± 0.08	0.7 ± 0.2	Туш.	/14/	
	3,251	Te_2	0.71 ± 0.11	2.1 ± 0.3	Ханле	/14/

3. Теория и расчет факторов Ланде

Особенность интерпретации энергетических, магнитных и радиационных свойств димера теллура связана с тем, что молекула $^{130}\text{Te}_2$ принадлежит к σ -случаю связи по Гунду. Теория описания ровибронных состояний двухатомных молекул с σ -случаем связи была разработана относительно недавно /25/. Согласно этой теории, гамильтониан нулевого (адиабатического) приближения H_0 для таких молекул удобно представить в виде

$$H_0 = H_n + H_v + B_R [\bar{J}]^2, \quad (5)$$

где $B_R = 1/R^2$ (в атомных единицах), H_v - колебательный, а $H_n(R)$ - электронный гамильтониан, в который включены также все релятивистские поправки (спин-орбитальные, спин-спиновые и др. взаимодействия). Энергия уровней этих состояний определяется следующим образом

$$H_0 \Psi_0 = E_{nv}^J \Psi_0, \quad (6)$$

где Ψ_0 - полная адиабатическая волновая функция данного ровибронного состояния, представляющая собой произведение

$$\Psi_0 = |n \Omega\rangle |v_j\rangle |\Omega JM\rangle$$

электронной, колебательной и вращательной волновых функций.

Тогда $E_{nv}^J = \langle v_j | H_v + E_n^{\Omega}(R) + B_R J(J+1) | v_j \rangle$, (7)

где $E_n^{\Omega}(R)$ - адиабатический колебательный потенциал, который рассматривается отдельно для каждой компоненты мультиплетта с данным значением проекции полного момента $|\Omega|$.

В нашем случае потенциалы $E_n^{\Omega}(R)$ строились с помощью RKR-процедуры по адиабатическим колебательным и вращательным молекулярным постоянным, полученным ранее, см. /26-29/. Колебательные волновые функции определялись численно из решения радиального уравнения Шредингера (7). Согласно /20/, при таком рассмотрении полный гамильтониан изолированной молекулы H равен

$$H = H_0 + \hat{V}_p, \quad \hat{V}_p = -2B_R \bar{J} \bar{J}_a, \quad \bar{J}_a = \bar{L} + \bar{S}. \quad (8)$$

Оператор V_p определяет кориолисово (электронно-вращательное) взаимодействие в молекуле и смешивает электронные состояния с $\Delta\Omega = \pm 1$. Матричные элементы взаимодействия $\langle V_p \rangle$ для колебательных уровней v_3 и \tilde{v}_3 в соответствии с /25/ имеют вид

$$\langle n\Omega v_3 \tilde{J} | -2B_n \tilde{J} \tilde{J}_\alpha | m \Omega \pm 1 \tilde{v}_3 J \rangle = -\Gamma(B) \{ (J+\Omega)(J-\Omega+1) \}^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$P(B) = \langle v_3 | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_3 \rangle \eta, \quad \eta = \langle n\Omega | \tilde{J}_{\alpha+} | m \Omega-1 \rangle. \quad (10)$$

Пусть теперь ровибронный уровень состояния с $\Omega = 0$ возмущен близлежащим ровибронным состоянием $|\tilde{v}\rangle$ с $|\Omega| = 1$. Тогда эффективные (неадиабатические) волновые функции возмущенных состояний (отмечены звездочкой) можно представить как /31/:

$$\begin{aligned} | * n \Omega = 0 v J \rangle &= c_1 | n \Omega = 0 v J \rangle + c_0 | m |\Omega| = 1 \tilde{v} J \rangle, \quad (11) \\ | * m |\Omega| = 1 \tilde{v} J \rangle &= c_0 | n \Omega = 0 v J \rangle - c_1 | m |\Omega| = 1 \tilde{v} J \rangle, \\ c_0^2 + c_1^2 &= 1 \end{aligned}$$

где c_0 - коэффициент смешения, определяемый в соответствии с формулой

$$c_0 = \pm \left\{ \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\Delta_{nm}}{\sqrt{\Delta_{nm}^2 + 4 \langle V_p \rangle^2}} \right) \right\}^{1/2}, \quad \Delta_{nm} = E_{nv}^J - E_{m\tilde{v}}^J \quad (12)$$

Таким образом, зная величину Δ_{nm} и колебательные волновые функции $|v_3\rangle$ и $|\tilde{v}_3\rangle$, можно с точностью до параметра η вычислить коэффициенты смешения c_0 и c_1 . В идеальном случае, когда оператору \tilde{J}_α соответствует собственное значение $J_\alpha(J_\alpha+1)$, для величины η можно получить выражение

$$\eta = \sqrt{(J_\alpha + \Omega)(J_\alpha - \Omega + 1)}, \quad (13)$$

аналогичное гипотезе Ван-Флека о "чистой прецессии" в случае, если значения L и S являются хорошими квантовыми числами. В общем случае величина η должна быть рассмотрена как неизвестный параметр, который можно определить из согласования экспериментальных и теоретических уровней энергии. Отметим, что знак коэффициента смешения c_0 определяется знаками матричных элементов $\langle V_p \rangle$ и Δ_{nm} , так как

$$c \approx \frac{\langle V_p \rangle}{\Delta_{nm}} \quad (14)$$

Зная теперь правильные неадиабатические волновые функции для рассматриваемых состояний, легко определить их факторы Ланде (g - факторы), которые оценим из среднего значения оператора Зеемана для исследуемых уровней /30/:

$$H_2' = -\mu_B (\vec{L}_z + 2\vec{S}_z) \vec{B}, \quad (15)$$

$$g_n = - \langle *n \Omega \uparrow \mathcal{F} | \alpha_{zz} G_z + \frac{1}{2}(\alpha_{z+} G_- + \alpha_{z-} G_+) | *n \Omega \uparrow \mathcal{F} \rangle, \quad (16)$$

Величины матричных элементов направляющих косинусов α приведены в /31/, а параметры G_z и G_{\pm} равны

$$\begin{aligned} G_z &= \langle n \Omega | L_z + 2 S_z | n \Omega \rangle \\ G_{\pm} &= \langle n \Omega | L_{\pm} + 2 S_{\pm} | m \Omega \mp 1 \rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Используя для описания эффективных волновых функций возмущенных состояний выражения (II), легко получить (в случае $\Omega = 0$) выражения для g - факторов

$$g_{v\mathcal{F}}^n = \frac{-2c_0 c_1 G_- \langle v_{\mathcal{F}} | \tilde{v}_{\mathcal{F}} \rangle}{\sqrt{2 \mathcal{F}(\mathcal{F}+1)}} - \frac{c_0^2 G_z}{\mathcal{F}(\mathcal{F}+1)}, \quad (18)$$

$$g_{v\mathcal{F}}^m = \frac{2c_0 c_1 G_- \langle \tilde{v}_{\mathcal{F}} | v_{\mathcal{F}} \rangle}{\sqrt{2 \mathcal{F}(\mathcal{F}+1)}} - \frac{c_1^2 G_z}{\mathcal{F}(\mathcal{F}+1)}. \quad (19)$$

При адиабатическом характере рассматриваемых состояний выражение для g - факторов имело бы вид

$$g_{\mathcal{F}}^m = - \frac{G_z \Omega}{\mathcal{F}(\mathcal{F}+1)}, \quad (20)$$

т.е. не зависило бы от v и квадратично убывало с ростом \mathcal{F} . Кроме того, BO_u^+ -состояние молекулы $^{133}\text{Te}_2$ имеет $\Omega = 0$ и $g_m = 0$, т.е. оно непарамагнитно. Важно, что из-за правил отбора оператора V_p смешиваются состояния только одинаковой четности и знака. Таким образом, компонента $A1_u^-$ состояния $A1_u^-$ не возмущена BO_u^+ -состоянием, и ее g - фактор определяется формулой (20). На основании полученных выражений (18-19) можно сделать два следующих вывода. Во-первых, суммы неадиабатических и адиабатических g - факторов равны между собой, т.е.

$$\sum_k g_k^{ad} = \sum_k g_k^{\text{неад}}, \quad (21)$$

где суммирование ведется по всем взаимодействующим друг с другом ровибронным состояниям. Это строгое тождество явля-

ется следствием того, что след эрмитовой матрицы не меняется при унитарном преобразовании [32]. Во-вторых, при относительно больших величинах J наблюдается соотношение

$$\sum_k |g_k^{ad}| \ll \sum_k |g_k^{неад}|, \quad (22)$$

то есть взаимодействие резко увеличивает абсолютную величину g -фактора, особенно если это состояние было непарамагнитным.

Если взаимодействие не очень велико, т.е. если $|\Delta_{nm}| \gg |V_p|$, то коэффициент смешения C_0 можно выразить в явном виде

$$C_0 \approx - \frac{\eta \sqrt{2J(J+1)} \langle v_J | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_J \rangle}{\Delta_{nm}}. \quad (23)$$

Тогда для g -факторов 30_u^{+n} -состояния получаем выражение

$$g_{vJ}^n \approx \frac{2\eta G_- \langle v_J | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_J \rangle \langle v_J | \tilde{v}_J \rangle}{E_{nv}^J - E_{m\tilde{v}}^J}. \quad (24)$$

Так как знаки колебательных матричных элементов, стоящих в числителе (24) совпадают, то знак g_{vJ}^n определяется знаком Δ_{nm} , т.е. в рамках одного электронного состояния знак g_{vJ}^n совпадает со знаком Δ_{nm} . Интересно, что величины g_{vJ}^n в явном виде не зависят от J , а влияние вращения определяется зависимостью Δ_{nm} от J (зависимостью матричных элементов $\langle v_J | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_J \rangle$ и $\langle v_J | \tilde{v}_J \rangle$ от J можно, как правило, пренебречь). Если вращение молекулы не очень велико, т.е. $|(E_{nv} - E_{m\tilde{v}})| \gg |(B_v - B_{\tilde{v}})J(J+1)|$, то используя разложение

$$\Delta_{nm}^{-1} = \Delta_{v\tilde{v}}^{-1} [1 - a_v J(J+1) + \dots], \quad (25)$$

$$\Delta_{v\tilde{v}} = E_{nv}^{J=0} - E_{m\tilde{v}}^{J=0},$$

$$a_v = (B_v - B_{\tilde{v}}) / \Delta_{v\tilde{v}},$$

можно получить выражение зависимости g -факторов от J в явном виде

$$g_{vJ}^n = g_{v,J=0}^n [1 - a_v J(J+1)],$$

$$g_{v,J=0}^n = 2\eta G_- \langle v | \frac{1}{R^2} | \tilde{v} \rangle \langle v | \tilde{v} \rangle / \Delta_{v\tilde{v}}. \quad (26)$$

Из выражения (26) видно, что зависимость g - факторов от \mathcal{E} тем больше, чем сильнее смещены по оси абсцисс (по междядерному расстоянию) потенциальные кривые взаимодействующих состояний и чем ближе они по оси ординат (по энергии). Так, для основного состояния $^{130}\text{Te}_2(\chi 0_g^+)$ вращательные постоянные $\chi 0_g^+$ и $\chi 1_g^+$ состояний близки, а $E_{nv} - E_{n\tilde{v}} \approx -T_{\chi 1_g^+}^e$ поэтому зависимость g от v и \mathcal{E} можно пренебречь для всех ровибронных уровней $\chi 0_g^+$ - состояния, и

$$g_{\chi 0_g^+} \approx -2\eta G_- B_e / T_{\chi 1_g^+}^e \quad (27)$$

Возможность представления взаимодействия между n - и m -состояниями в форме (II) подразумевает, что коэффициенты смешения с другими ровибронными уровнями данного электронного состояния намного меньше, чем с вибронным состоянием \tilde{v} . Довольно часто, однако, невозможно выделить один единственный ровибронный уровень, с которым преимущественно взаимодействует рассматриваемый уровень, т.к. влияние определяется не только величиной Δ_{nm} , но и величинами интегралов $\langle v_{\mathcal{J}} | \tilde{v}_{\mathcal{J}} \rangle$ и $\langle v_{\mathcal{J}} | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_{\mathcal{J}} \rangle$, которые часто немонотонно меняются с изменением $\tilde{v}_{\mathcal{J}}$. В этом случае значение g определяется суммой вкладов от всех рассматриваемых колебательных уровней. Сказанное справедливо и тогда, когда взаимодействие осуществляется не с одним, а с несколькими электронными состояниями, при этом

$$g_{v_{\mathcal{J}}}^n = \sum_m \sum_{\tilde{v}} g_{v_{\mathcal{J}}}^{nm} = 2 \sum_m G_- \eta \sum_{\tilde{v}} \frac{\langle v_{\mathcal{J}} | \frac{1}{R^2} | \tilde{v}_{\mathcal{J}} \rangle \langle v_{\mathcal{J}} | \tilde{v}_{\mathcal{J}} \rangle}{E_{v_{\mathcal{J}}}^n - E_{\tilde{v}_{\mathcal{J}}}^m}, \quad (28)$$

где выполняется суммирование по электронным m и колебательным \tilde{v} состояниям.

Полезно установить связь между величинами $g_{v_{\mathcal{J}}}^n$ и молекулярными постоянными, такими как величины $q_{v_{\mathcal{J}}}$, т.е. Ω - удвоением, и $B_v^{\text{эксн}}$ - вращательной постоянной, полученной при обработке спектров без учета взаимодействия состояний, т.е. $B_v^{\text{эксн}} = B_v^{\text{теор}} \pm q_{v_{\mathcal{J}}}/2$. Используя Γ - центроидную аппроксимацию (см. статью /18/ в настоящем сборнике) и предполагая, что величина Γ - центриды $\Gamma_{v_{\mathcal{J}}}$ слабо меняется с v , а $B_v^{\text{теор}} \approx 1/\Gamma_{v_{\mathcal{J}}}^2$ (в ат. единицах), получаем

$$g_{vJ}^n \approx 2G_- \eta \left[\sum_{\vec{v}} \frac{\langle v_J | \frac{1}{R^2} | \vec{v}_J \rangle}{E_{nv}^J - E_{m\vec{v}}^J} \right] \frac{1}{B_v^{\text{теор}}} \quad (29)$$

Величина, стоящая в квадратных скобках, по определению (с точностью до η^2) есть половина константы Ω -удваения. Тогда

$$g_{vJ}^n \approx 2G_- \eta \left[\frac{q_{vJ}}{2\eta^2} \right] \frac{1}{B_v^{\text{теор}}} = \frac{G_- q_{vJ}}{\eta B_v^{\text{теор}}} = \frac{2G_- (B_v^{\text{эксп}} - B_v^{\text{теор}})}{\eta B_v^{\text{теор}}} \quad (30)$$

Таким образом, на основании формул (18, 19, 24, 28) с точностью до постоянных величин G_z , G_- и η можно рассчитывать значения факторов Ланде и их зависимость от колебательных и вращательных квантовых чисел. Однако, предполагая "чистую прецессию" в виде (13), величины η и G_- можно оценить теоретически.

Так, для $X0_g^+$ -состояния $^{130}\text{Te}_2$, являющегося компонентой $^3\Sigma^-$ -состояния, получаем ($\eta = \sqrt{2}$, $G_- = 2\eta$)

$$g_n \approx - \frac{2q_{vJ}}{B_v} \approx - \frac{2(4B_e^2)}{B_e T_e} = - \frac{8B_e}{T_e} \quad (31)$$

Если принять $T_e = 1967,5 \text{ см}^{-1}$ для $X1_g$, $B_v = 0.03967 \text{ см}^{-1}$, см. данные о константах $^{130}\text{Te}_2$ в наст. сборнике /29/, выражение (31) дает величину $g_{X0_g^+} = -1.61 \cdot 10^{-4}$, что согласуется с экспериментом по методу РБ для основного состояния для $^{130}\text{Te}_2(X0_g^+)$, 6,52). Однако не исключено, что нуждаются в уточнении как эксперимент (см. сказанное выше об обработке сигнала РБ), так и расчет (например, в смысле учета влияния других термов). При взаимодействии BO_u^+ с близко расположенным /29/ Al_u^+ -состоянием, предполагая также что $\eta = \sqrt{2}$ и $G_- = 2\eta$, получаем величины g -факторов, которые можно сравнить с экспериментальными значениями, см. табл. I. Отметим, что расчет g -факторов для всех уровней, кроме уровня $v' = 0$, производился по формуле (24). И только для $v' = 0$ использовалось выражение (18), т.к. для этого состояния взаимодействие велико и выражение (24) становится неприменимым. Данные табл. I демонстрируют хорошее согласие эксперимента и расчета, с учетом

характерной погрешности измерений порядка (15-20)%.

Для факторов Ланде AO_u^+ - состояния, табл.2, характерны почти на 2 порядка меньшие значения g . Это связано с отсутствием "поблизости" термина с $\Omega = 1$, см. схему термов в /29/ (наст.сборник). Расчет, учитывающий взаимодействие только с термом AI_u^+ , расходится с экспериментом, что понятно, т.к. взаимодействие с другими терминами, где $\Omega = 1$, может оказаться сравнимым по величине. По-видимому, успех может принести учет влияния двух либо более термов. Задача осложняется тем, что неизвестны молекулярные константы. С другой стороны, открывается перспектива оценки этих констант из магнитных измерений.

Библиографический список

1. Carrol T. Magnetic rotation of diatomic molecules // Phys.Rev. 1937. Vol.52. N2. P.822-835
2. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л.: Изд-во Ленингр.ун-та, 1975. 191с.
3. Александров Е.Б. Оптические проявления интерференции невырожденных атомных состояний // УФН. 1972. Т.107. №3. С.592-622.
4. Mc.Clintock M., Demtroder W., Zare R.N. Level-crossing studies of Na_2 using LTF // J.Phys. 1969. Vol.51. N12. P.4510-4518.
5. Wallenstein R., Paisner J.A., Schavlow A.L. Observation of zeeman quantum beats in molecular iodine // Phys.Rev. Lett. 1979. Vol.32. N24. P.1333-1336.
6. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Иностран. лит., 1959. 756с.
7. Haberdizl W. Theory and applications of molecular diamagnetism /Ed. L.N.Mulay, E.A. Boundreaux. London, 1976. P.59-233.
8. Ребане Т.К. Магнитные свойства молекул с замкнутыми электронными оболочками // Современные проблемы квантовой химии. Л.: Наука, 1986. С.165-211.

9. Brooks R.A., Anderson C.N., Ramsey N.F. Rotational magnetic moment in the alkali molecules // Phys. Rev. 1964. Vol. 136A. N1. P. 62-68.
10. Goedard G., Lehmann J.C. Lande factors and perturbations: Se_2 // Paraday Disc. Chem. Soc. 1981. Vol. 71. P. 143-150.
11. Meschi D.J., Searcy A.W. Investigation of magnetic moments: Se_2 , Te_2 // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N11. P. 5134-5138.
12. Ferber R.S., Schmit O.A., Tamaris M. Ya. Ground state Hanle effect and the resonance of beats in $^{130}\text{Te}_2$. // Abstr. Europ. Conf. on Atomic Physics. W. Germany, Heidelberg, 1981. Heidelberg, 1981. P. 321-322.
13. Ferber R.S., Okunevich A.I., Shmit O.A., Tamaris M. Ya. // Lande factor measurements for the $^{130}\text{Te}_2$ electronic ground state // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 90. N6. P. 476-480.
14. Ferber R.S., Shmit O.A., Tamaris M. Ya. Lifetimes and Lande factors in the AO_u^+ and BO_u^+ states of $^{130}\text{Te}_2$ // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 92. N9. P. 393-397.
15. Таманис М.Я. Экспериментальное определение времен жизни, факторов Ланде и скоростей релаксации в молекулах $^{130}\text{Te}_2$ // Известия АН СССР. Сер. физ. техн. н. 1983. N1. С. 13-21
16. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Определение знака фактора Ланде двухатомных молекул в основном и возбужденном состояниях по эффекту Ханле // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. N5. С. 989-997.
17. Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Харья Я.А. Времена жизни низлежащих электронных состояний молекулы Te_2 . // Настоящий сборник. С. 58-68.
18. Кузьменко Н.Е., Столяров А.В., Харья Я.А., Фербер Р.С. Интенсивности и силы электронных переходов молекулы $^{130}\text{Te}_2$ // Настоящий сборник. С. 69-96.
19. Ferber R.S., Tamaris M. Ya. Lifetimes in the AO_u^+ state of $^{130}\text{Te}_2$ // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 98. N6. P. 577-588.
20. Убелис А.П. Температурная зависимость давления насыщенного пара теллура // УФЖ. 1982. Т. 12. N3. С. 427-434.

21. Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шмит О.А. Эффект Ханле и столкновительная релаксация основного состояния $^{130}\text{Te}_2$ // Опт. и спектр. 1982. Т.53. №4. С.755-758.
22. Аузиньш М.П., Насыров К.А., Таманис М.Я., Фербер Р.С., Шалагин А.М. Резонанс квантов χ биений в системе магнитных подуровней основного электронного состояния молекул // ЖЭФ. 1987. Т.92. №5. С.1590-1600.
23. Фербер Р.С. Оптическая накачка и интерференция состояний в двухатомных молекулах // Процессы переноса энергии в парах металлов: Сб. науч. тр. Рига: Изд-во Латв. ун-та, 1983. С.3-27.
24. Клиндаре И.П., Таманис М.Я., Фербер Р.С. Изучение релаксации выстраивания $\text{Te}_2(A^1_u)$ методом эффекта Ханле: Тез. Ю Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений, Ужгород, 1983. Ч.2. С.98
25. Veseth L. Hund's coupling case (c) in diatomic molecules. 1. Theory // J. Phys. B. 1973. V.6. P.1473-1483.
26. Barrow R.F., Parcq R.P. Rotational analysis of the 40_u^+ , 40_u^+ - 40_g^+ systems of gaseous Te_2 // Proc. Royal Soc. Lond. A. 1972. V.327. N1. P.279-287.
27. Effantin C., d'Incan J., Verges J., Mackperson M.T., Barrow R.F. A new singlet state of Te_2 // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol.70. N3. P.560-562.
28. Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Prosser S.J., Barrow R.F. The Laser induced fluorescence spectrum of Te_2 studied by Fourier transform spectrometry // Phys. Scripta. 1982. Vol.25. P.338-350.
29. Пазюк Е.А., Кузнецова Л.А. Спектроскопические константы и электронные термы молекулы теллура // Настоящий сборник. С.33-57.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 704С.
31. Hougen J.T. The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules // NBS Monograf 115. 1970. P.1-52.

32. Linde J., Dalby F.W. Zero field level crossing in excited states of molecular hydrogen// Canad.J. Phys. 1972. Vol.50. P.287-297.

У.А.Гросс
ЛГУ им.П.Стучки
(Рига)

ОПТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПАРОВ ТЕЛЛУРА В ДАЛЕКОЙ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Имеется всего четыре работы /1-4/, которые посвящены изучению спектра молекулы Te_2 в ультрафиолетовой (УФ) области. Поглощение зарегистрировано при давлении паров теллура (0,01-0,1) Торр и длине поглощающего столба (30-80) см. В работах /1,2/ обнаружен спектр поглощения Te_2 в диапазоне (194,5-212,5) нм. В работе /4/ показано, что часть этого спектра с длинами волн больше 215 нм следует приписать молекулам интерхалькогенов TeS /5/ и $TeSe$ /6/ в связи с примесями серы и селена в исследуемом теллуре. При записи УФ спектра Te_2 в работах /3,4/ обнаружен спектр поглощения только в области спектра с длинами волн короче чем 215 нм. Попытки интерпретировать этот спектр сделаны только в /2/. В этой работе расположение полос описывается двумя формулами

$$\begin{aligned} \lambda &= 54703 - 25I(v''+1/2) + 0,55(v''+1/2)^2 + 32(v'+1/2) - 1,5(v'+1/2)^2; \\ \lambda &= 50714 - 25I(v''+1/2) + 0,55(v''+1/2)^2 + 347(v'+1/2) - 3(v'+1/2)^2. \end{aligned}$$

Первая формула описывает расположение 21 полосы в интервале спектра (194,5-201,5) нм, а вторая - расположение 34 полос в области (201,83-213,25) нм.

Нами записан спектр поглощения молекулы Te_2 , включающий более короткие длины волн в ближней вакуумной УФ (ВУФ) области, начиная с 188 нм. Запись спектра произведена на кварцевом монохроматоре SPH-2 (производства фирмы Karl Zeiss Jena) с использованием дейтериевой лампы ЛД(D) в качестве опорного сигнала. Кювета с парами теллура, длиной 30 см поддерживалась при температуре 1000 К. Она имела отросток с теллуrom, температура которого определяла давление паров в кювете. Результаты эксперимента приведены на рис.1 и 2.

Как видно из рисунков спектр поглощения молекулы Te_2

в далекой УФ и ближней ВУФ областях имеет выраженную структуру и ограничен областью (185-215) нм. Длины волн обнаруженных полос в пределах точности нашей калибровки ($\pm 1 \text{ \AA}$) совпадают со значениями, приведенными в работах /1-2/. Калибровка монохроматора проведена при помощи линий атомарного спектра Se, Te, As.

В настоящей работе не ставилась задача привязать этот спектр поглощения к определенным состояниям, но была сделана попытка получить спектр молекулярной флуоресценции молекулы Te_2 возбуждением при помощи резонансных линий Se I 196.090, 203.985, 206.279, 207.479, нм и As I 189.042, 197.262, 199.035, 199.113, 200.334 нм излучаемых высокочастотными безэлектродными лампами на основе селена и мышьяка. При наличии значительных интенсивностей испльзованных линий поиск спектра флуоресценции в области (195-600) нм все таки оказался неудачным. В противоположность этому возбуждение молекулы Te_2 светом линий ртути 404.656, 435.833 и 546.073 нм от высокочастотной безэлектродной лампы на основе ртути инициировало спектр флуоресценции с хорошей, вполне измеряемой интенсивностью. Объяснить эту неудачу станет возможным только после накопления информации об энергетически высокорасположенных состояниях Te_2 . Пока такие состояния упомянуты всего в одной работе /7/. Результаты теоретического расчета потенциальных кривых молекулы Te_2 приведены на рис.3.

В дальнейшем мы намерены продолжить исследования по фотовозбуждению молекулы Te_2 в УФ и ВУФ областях спектра атомарными линиями от высокочастотных безэлектродных ламп и линией $\lambda = 193$ нм эксимерного лазера на основе ArF с целью идентифицировать высокорасположенные состояния молекулы Te_2 , а также выяснить каналы фотодиссоциации молекулы через эти состояния и эффективность заселения метастабильных состояний $5s^2 5p^4 ({}^3P_{1,2,3}, {}^1D_2, {}^1S_0)$ в результате последней.

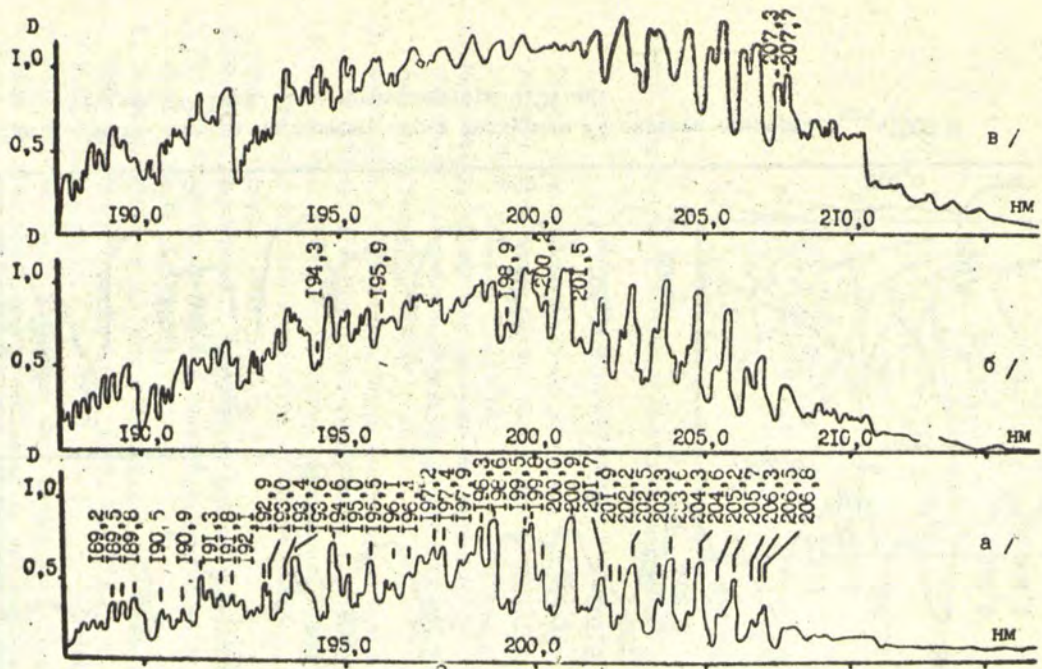


Рис. I. Спектры поглощения паров теллура в УФ области спектра. $T_{\text{кюв}} = 1000 \text{ K}$. Щель монохроматора 0,06 мм. P_{Te} : а - 0,075 Торр; б - 0,177 Торр; в - 0,496 Торр.

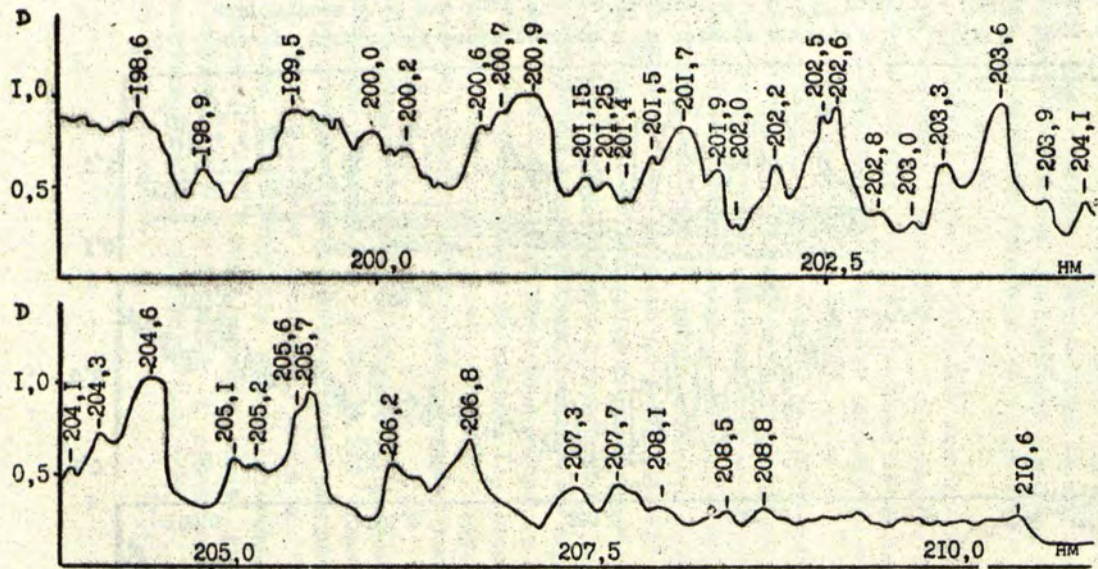


Рис.2. Часть спектра поглощения паров теллура в УФ области спектра. $T_{\text{кюв}}=1000 \text{ K}$.
 $P_{\text{Te}}=0,177 \text{ Торр}$. Щель монохроматора $0,06 \text{ мм}$.

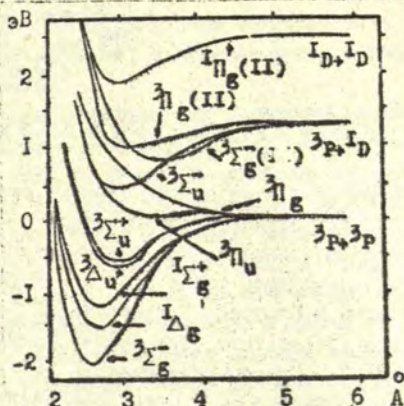


Рис.3. Теоретические потенциальные кривые молекулы Te_2 // 7/.

Библиографический список

1. Choong Shin-Piaw. Spectres de Bandes des Selenium, du Tellure et de Leurs Oxydes dans L'Ultra-Violet // Ann. de Phys. 1938. Vol. 10. P. 173-191.
2. Migeotte R. Etude des Systemes de Bandes du Tellure dans L'Ultra-Violet Lointain // Mem. Soc. Roy. Sci. Liege. 1942. Vol. 5. P. 549-575.
3. Brebrick R.F. Tellurium Vapor Pressure and Optical Density $370-615^\circ$ // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. N. 5. P. 1032-1036.
4. Убелис А.П. Спектроскопические исследования газообразного теллура методом импульсного фотолиза. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 1983. 185 с.
5. Mohan N., Majumdar K. Spectrum of Tellurium Monosulphide in the Ultraviolet Region // Proc. Phys. Soc. 1961. Vol. 77, Part 1. N. 493. P. 147-152.
6. Joshi M.M., Sharma D. The Ultra-Violet Absorption Spectrum of TeSe // Proc. Phys. Soc. 1967. Vol. 90. N. 570. P. 1159-1162.
7. Balasubramanian K., Ravimohan Ch. Theoretical Investigation of Spectroscopic Properties of Te_2 // J. Mol. Spectr. 1987. Vol. 126. P. 220-230.

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

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕЛЛУРА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

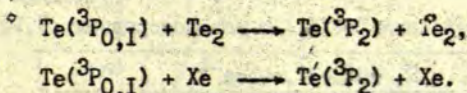
Теллур, относительно малолетучий элемент, оказался среди первых объектов, для изучения которых была применена методика импульсного фотолиза в высокотемпературном варианте. Насколько нам известно, такие работы с парами теллура выполнены только в Проблемной лаборатории спектроскопии ЛГУ им. П.Стучки. Результаты этих исследований опубликованы в работах /1-7/. Систематизировано и детально эти вопросы рассмотрены в работе /8/. Цель настоящей статьи привести в концентрированном виде результаты исследований, которые относятся к количественным характеристикам элементарных процессов с участием атомов и молекул теллура, охватить результаты других научных групп и в заключение получить представление о перспективных направлениях дальнейших работ.

В работах /1-7/ по импульсному фотолизу чистых паров теллура использовалась кварцевая кювета фотолиза ($d = 2,2$ см, $l = 30$ см) и импульсная Хе-лампа, размещенные в виде нагреваемой коаксиальной конструкции. Длительность импульса фотолиза (по полширине) 20-30 мкс, энергия импульса до 1000 Дж, давление паров в кювете менялось от 10^{-3} до 1 Торр. Оказалось, что фотовозбуждение паров теллура приводит к достаточно эффективному заселению атомарных состояний $5s^2 5p^4$ $^3P_{0,1,2}$ и 1D_2 и дает молекулярный спектр хемилюминисценции в виде длительного послесвечения в широкой области спектра. Последнее свидетельствует о возникновении в процессе фотолиза как атомов в метастабильных состояниях, так и электронно-возбужденных молекул. Удобным для экспериментатора явилось то, что спустя несколько секунд после действия импульса фотовозбуждения смесь, состоящая из паров теллура и атомов инертного газа, возвращается в начальное состояние, определяемое термохимическим равновесием между кон-

денсированной и газовой фазами теллура, т.е. нет остаточных продуктов фотолиза, и процесс фотовозбуждения можно повторить заново.

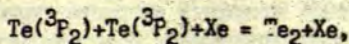
При определении констант скоростей процессов необходимо было изучить кинетику распад населенностей атомных состояний, а также спектр и кинетику хемиллюминесценции при различных условиях эксперимента. Информация в эксперименте получалась путем измерения кинетики спектров поглощения атомами и молекулами теллура, а также спектров излучения после импульса фотолиза. Нарушенное импульсом фотолиза (фотовозбуждения) равновесие в парах теллура восстанавливается в сложной последовательности элементарных столкновительных процессов. Меняя условия эксперимента, удалось из многообразия процессов выделить доминирующие в конкретных условиях и получить их количественные характеристики. Все детали методики экспериментов подробно изложены в работе /8/, и здесь приведем только конкретные характеристики процессов.

Для процесса тушения электронно-возбужденных метастабильных атомов теллура молекулами Te_2 и атомами Хе измерена константа скорости реакций

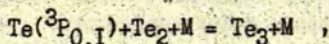


Получены следующие значения констант $K_{Te_2} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$ /5/ и $K_{Xe} \leq 1 \cdot 10^{-17}$ см³·с⁻¹·молек⁻¹ /8/ и не обнаружено различия в этих константах для состояния $Te(^3P_0)$ и $Te(^3P_1)$.

В процессе восстановления равновесия важную роль играют реакции рекомбинации атомов в молекулы в присутствии третьих частиц. Проведенные исследования позволили определить значение константы скорости для процесса

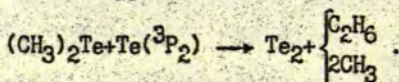


равную $K = (5,2 \pm 2,0) \cdot 10^{-32}$ см⁶·с⁻¹·молек⁻², где $Te(^3P_2)$ -атомы теллура в основном состоянии, а также для процесса



в котором константы реакции равны $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-30}$, $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-30}$, $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-30}$ см³·с⁻¹·молек⁻¹ для атомов Хе, Кг, Не как третьих частиц соответственно.

Чистые пары теллура в условиях импульсного фотолиза изучались только в нашей лаборатории. В противоположность этому в исследованиях импульсного фотолиза соединений теллура свои усилия приложило несколько групп. Изучался импульсный фотолиз диметилтеллурида $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ /9,10/ и гидридов теллура H_2Te , D_2Te /II-14/. В работах /9,10/ получены константы взаимодействия атомов теллура в основном состоянии $\text{Te}({}^3\text{P}_2)$ с углеводородами, а также для реакции отрыва при взаимодействии диметил и тетраметил теллуридов с атомами теллура в основном состоянии



Константы скорости этих реакции приведены в таблице I.

Таблица I.

Константы взаимодействия $\text{Te}({}^3\text{P}_2)$ с углеводородами /9,10/.

Реагент	K, см ³ ·с ⁻¹ ·молек ⁻¹	
	25 °C	80 °C
$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	$(2,74 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$	$(2,49 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$
$(\text{CH}_3)_4\text{Te}$	$(6,50 \pm 1,3) \cdot 10^{-15}$	$(4,60 \pm 1,5) \cdot 10^{-15}$
C_2H_4	$(2,16 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$	$(3,99 \pm 0,8) \cdot 10^{-17}$
C_3H_6	$(2,00 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$	$(2,30 \pm 0,8) \cdot 10^{-16}$

В работе /II/ измерена константа скорости процесса тушения атомов $\text{Te}({}^1\text{D}_2)$ всеми продуктами фотолиза $K = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ см³·с⁻¹·молек⁻¹. В работе /14/ изучалась спин-орбитальная релаксация состояний $\text{Te}({}^3\text{P}_{0,1,2})$ и измерены константы скорости процессов дезактивации атомов $\text{Te}({}^3\text{P}_{0,1})$

при $T=298$ К молекулами H_2 , D_2 , O_2 и атомами He , Ar и Xe . Значения соответствующих констант равны $(1,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-11}$, $(8,8 \pm 6,5) \cdot 10^{-15}$, $(1,28 \pm 0,55) \cdot 10^{-14}$, $\leq 3,0 \cdot 10^{-15}$, $(1,38 \pm 0,28) \cdot 10^{-15}$ и $\leq 2,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молек}^{-1}$. энергетическая разность между состояниями $Te(^3P_1)$ и $Te(^3P_0)$ всего 44 см^{-1} , чем и объясняется то, что не обнаружена разница между значениями констант для обоих состояний. Процесс восстановления нарушенного импульсом фотолиза равновесия происходит с участием реакций рекомбинации. В работе /3/ было установлено, что в чистых парах теллура в этих реакциях образуются электронно-возбужденные молекулы Te_2 . Свидетельством этому было обнаружение высвечивания молекулярного спектра хемилуминесценции в области $400-700 \text{ нм}$ в течении нескольких миллисекунд после импульса фотолиза, рис. I.

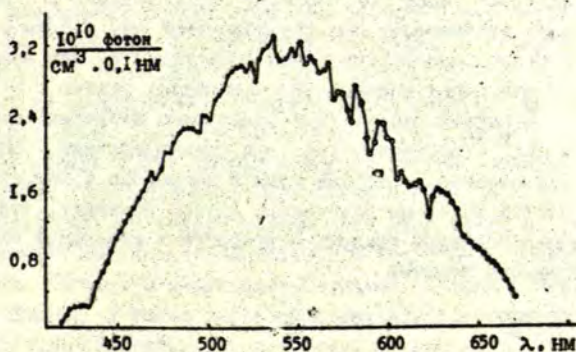
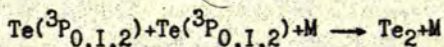


Рис. I. Спектральное распределение интенсивности послесвечения при импульсном фотолизе паров теллура. $T=950$ К. $P_{\text{обш. Te}}=0,23$ торр. $P_{\text{Xe}}=20$ торр. $E_{\text{имп. ф.}}=250$ Дж.

Изучение спектральных и кинетических характеристик хемилуминесценции в области $400-700 \text{ нм}$ дало основание авторам работы /6/ сделать вывод о том, что источником излучения являются электронно-возбужденные молекулы Te_2 , об-

разовавшиеся в процессе трехчастичной рекомбинации



Измеренное количество фотонов позволило оценить суммарный коэффициент фоторекомбинации $\geq 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молек}^{-1}$. Парциальный вклад отдельных электронно-возбужденных состояний молекулы Te_2 в общий спектр хемиллюминесценции пока не установлен - это задача дальнейших исследований.

На наш взгляд, среди процессов, инициированных импульсом фотолиза, наиболее интересными являются элементарные реакции фоторекомбинации, приводящие к заселению возбужденных состояний молекул Te_2 . Они открывают новые возможности в изучении спектроскопических характеристик молекул Te_2 , а также имеют прикладное значение при изучении вопроса создания среды с инверсной населённостью в молекулярных газах /9/. Поэтому целесообразно в настоящем обзоре рассмотреть еще две известные нам работы о получении электронно-возбужденной молекулы Te_2 при взаимодействии различных соединений, содержащих теллур.

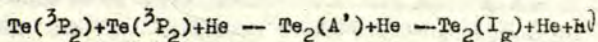
В первой работе /10/ обнаружено излучение полосы $\text{bO}_g^+ - \text{X}_2\text{I}_g$ молекулы Te_2 при взаимодействии полученных в микроволновом разряде атомов кислорода с молекулой D_2Te в потоке исходных реагентов. Авторы полагают, что возбужденная молекула теллура получается в следующей последовательности реакций



В другой работе /11/ обнаружена хемиллюминесценция в виде излучения полосы $\text{A}(\text{O}_u^+, v=0-5) \rightarrow \text{X}(\text{O}_g^+, v''=3-20)$ молекулы Te_2 при химическом взаимодействии паров щелочных металлов K, Rb, Cs при давлении $(10^{-3}-1)$ торр с парами TeCl_4 при давлении $(1-10)$ торр. По мнению авторов, источником возбужденных молекул Te_2 служит реакция



исходные продукты которой - атомы $\text{Te}({}^3\text{P}_0)$ и вращательно-возбужденные молекулы TeCl - образуются в реакции срыва с TeCl_4 атомов хлора атомами щелочных металлов. В работе обнаружено, что добавление гелия (1-3)торр к смеси исходных веществ сдвигает спектр хемилюминисценции от 500-700 нм к 550-750 нм. Они объясняют это тем, что энергия возбуждения $\text{Te}({}^3\text{P}_0)$ и TeCl рассеивается в столкновительных процессах, и источником спектра хемилюминисценции становится реакция



Общий прогресс к накоплению информации об элементарных процессах с участием атомов и молекул различных элементов приводит к тому, что возрос интерес к ранее мало популярным и, с точки зрения экспериментатора, трудно доступным элементам. Теллур относится именно к таким элементам из-за своей малой летучести. В добавок к этому изучение теллура в атомарных состояниях затруднительно из-за практически молекулярного состава паров теллура. Результаты рассмотренных в настоящей статье работ показывают, что добиться успеха можно только применяя весьма специфические методы эксперимента. По нашему мнению, в дальнейшем дополнительные усилия должны быть направлены на методы лазерного импульсного фотолиза, а также на применение потоковых методик в импульсном фотолизе. Вместе с тем настоящая статья, а также другие работы данного сборника показывают привлекательность газофазного теллура в качестве объекта исследования и определённую практическую значимость получаемых результатов.

Библиографический список

1. Убелис А.П., Силиньш Д.А. Методы получения и исследования атомарных состояний селена и теллура // Сенсibiliзирoванная флуоресценция смесей паров металлов. Рига: ЛГУ им.П.Стучки 1981. С.117-123.

2. Убелис А.П., Силиньш Ю.А. Заселение атомарных состояний 1S_0 , 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$ при импульсном фотоллизе молекул селена и теллура // Опт. и спектр. 1975. Т.33. № 3. С. 479-485.
3. Убелис А.П. Исследования атомов селена и теллура методом газофазного импульсного фотолиза // Изв. АН Латв. ССР 1978. № 2. С. 20-35.
4. Убелис А.П., Рупкус Я.Э. Исследования хемилуминесценции при импульсном фотоллизе паров теллура // Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1979. Т.6. С. 122-125.
5. Убелис А.П., Краулиня Э.К. Тушение метастабильных атомов теллура $^3P_{0,1}$ молекулами Te_2 // Метастабильные состояния атомов и молекул и методы их исследования. Чебоксары: Чуваш. ун-т, 1981. С. 35-39.
6. Убелис А.П., Лездинь А.Э. Измерение абсолютной интенсивности послесвечения при импульсном фотоллизе паров теллура // Квант. Электр. 1982. Т.9. № 10. С. 2097-2099.
7. Убелис А.П. Спектроскопические исследования газообразного теллура методом импульсного фотолиза: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. 1983. 16с.
8. Убелис А.П. Спектроскопические исследования газообразного теллура методом импульсного фотолиза: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 1983. 185 с.
9. Кочелап В.А., Измайлов И.А. Реакции радиационной рекомбинации пригодные для использования в лазерах на электронных фотопереходах // Укр. физ. журнал. 1981. Т.26. № 6. С. 881-903.
10. Winter R., Barnes I., Fink E.H., Wildt J., Zabel P. $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ Emissions from Group VI-VI Diatomic Molecules. $b^1\Sigma_g^+ - X^2I_g$ Emissions of Se_2 and Te_2 // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 86. N.2. P. 118-121.
11. Lin K.K., Balling L.C., Wright J.J. Te_2 Chemiluminescence from Alkali Atom- $TeCl_4$ reactions // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 123. N.1,2. P. 37-38.

С.Н.Атамась, И.Г.Иванов,
Е.Л.Латуш, М.Ф.Сэм
(Ростов-на-Дону)

ИНВЕРСИЯ ЗАСЕЛЕННОСТИ И ГЕНЕРАЦИЯ В ИОННОМ И МОЛЕКУЛЯРНОМ СПЕКТРАХ ТЕЛЛУРА

I. Генерация на ионных переходах теллура при возбуждении в газовом разряде. Инверсия заселенности ионных уровней теллура и генерация наблюдались в общей сложности в различных режимах на 38 переходах в диапазоне длин волн 0,48-0,94 мкм, в том числе в положительном столбе (ПС) - на 35 переходах, в отрицательном свечении разряда с полым катодом (РПК) - на 15-ти (Табл. I).

Импульсная генерация в ПС впервые наблюдалась в /1, 2/ при разряде в смеси паров теллура с неоном на 6-ти линиях. Давление паров составляло единицы Па, неона - 13-133 Па. На одних линиях инверсия возникала во время протекания тока, на других - в послесвечении, а на линии 570,8 нм $Te II$ - и в импульсе тока, и в послесвечении. Еще две слабые линии (624,5 и 703,9 нм $Te II$) наблюдались при разряде в смеси с гелием.

В стационарном разряде для ввода паров вещества из испарителя в разрядный канал и поддержания их концентрации равномерной вдоль оси канала для многих веществ было успешно использовано явление катодореза /4,5/, что исключило трудности, возникшие в "импульсных" разрядных трубках, а именно отсутствие необходимого оптимального распределения паров по длине трубки, необходимость в громоздких нагревательных элементах, имеющих, как правило, температурные градиенты на концах и пр.. В "катодорезных" трубках активная часть имела небольшой внутренний диаметр (обычно 1-4 мм) и разогревалась протекающим по трубке током, испаритель располагался вблизи анода, а для вывода "отработанных" паров предназначался холодильник, располо-

Таблица I. Ионные линии генерации теллура

Длина волны, нм	Переход 1)	Буферный газ	Режим возбуждения 2)
1	2	3	4
484,29	$I22_{5/2} - I02_{3/2}$	He	ИПС, кИРПК
502,04	-	He	ИПС, кИРПК
525,64	-	He	ИПС
544,98	$I03_{3/2} - 85_{5/2}$	Ne	ИПС, кИРПК
545,4	-	He, Ne	ИПС, ИПС
547,91	$I05_{3/2} - 86_{3/2}$	Ne	ИПС, кИРПК
548,79	$I00_{5/2} - 81_{3/2}$	Ne	кИРПК
557,62	-	Ne	ИПС
557,635	$II2_{7/2} - 94_{5/2}$	He	ИПС, ИПС
564,05	-	Ne, He	ИПС, ИПС
564,92	$96_{3/2} - 78_{1/2}$	Ne	кИРПК
566,62	$I01_{3/2} - 83_{1/2}$	Ne	ИПС
570,81	$I03_{7/2} - 85_{5/2}$	He, Ne	ИПС, ИПС, кИРПК
574,16	$II2_{3/2} - 94_{5/2}$	Ne	ИПС
575,59	$I00_{5/2} - 82_{3/2}$	Ne, He	ИПС, ИПС
576,53	$II2_{5/2} - 95_{3/2}$	He	ИПС
585,11	$III_{5/2} - 94_{5/2}$	He, Ne	ИПС
593,61	$99_{3/2} - 82_{3/2}$	Ne	ИПС, ИПС, кИРПК
597,26	$III_{5/2} - 95_{3/2}$	Ne, He	ИПС
597,47	$I02_{5/2} - 85_{5/2}$	He	ИПС
601,45	$I05_{5/2} - 88_{3/2}$	Ne	ИПС
608,23	-	He	ИПС
623,07	$I05_{3/2} - 88_{3/2}$	Ne	ИПС, кИРПК
624,54	$99_{3/2} - 83_{1/2}$	He, Ne	ИПС, ИПС, кИРПК
629,36	$97_{1/2} - 81_{3/2}$	Ne	кИРПК
634,97	-	He	ИПС, ИПС
658,51	-	He	ИПС
664,86	$97_{1/2} - 82_{3/2}$	Ne	ИПС, кИРПК
667,61	$I03_{3/2} - 85_{3/2}$	Ne	ИПС
688,51	$I00_{3/2} - 85_{3/2}$	Ne	ИПС

Табл. I. (продолжение)

1	2	3	4
703,91	97 _{1/2} - 83 _{1/2}	Ne	иПС, нПС, кнРПК
780,17	105 _{3/2} - 92 _{3/2}	Ne	нПС
792,17	97 _{1/2} - 85 _{3/2}	Ne	нПС
860,46	-	Ne	нПС
873,38	-	Ne	нПС
897,21	103 _{3/2} - 92 _{5/2}	Ne	нПС
899,82	-	Ne	нПС
937,85	99 _{3/2} - 88 _{5/2}	Ne	нПС, кнРПК

- 1) - идентификация переходов из /3/;
 2) - иПС, нПС - импульсная и непрерывная генерация в положительном столбе, кнРПК - квазинепрерывная генерация в разряде с полным катодом.

женный вблизи катода (рис. I). Для использования в катодорезных трубках оказались пригодными и пары теллура, в результате чего непрерывная генерация в его ионах наблюдалась в стационарном разряде на гораздо большем числе переходов (37), чем в импульсном (8), несмотря на существенно меньшие уровни накачки (например, в ПС стационарного разряда плотность тока составляла около $5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ по сравнению с более чем $1 \text{ kA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в импульсном /5,6/). Так, в стационарном ПС лазерное действие возникало на 34 переходах (484,3 - 937,8 нм), в квазистационарном РПК - на 15-ти. Этот факт можно, по-видимому, объяснить молекулярным составом паров теллура (Te_2), не успевавших полностью диссоциировать за время короткого импульса микросекундной длительности. Отметим, что подобная ситуация имеет место в ионных лазерах на парах селена.

Непрерывная генерация в ПС наблюдалась на 19 переходах в смеси с неоном и на 20-ти - в смеси с гелием, пять переходов могли работать и с гелием и с неоном. Давление буферных газов было значительно более высоким (оптималь-

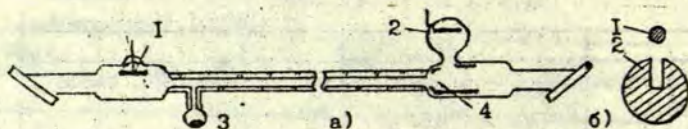


Рис. 1. Катафорезная разрядная трубка для возбуждения в ПС (а) и конфигурация электродов трубки с РИК (б). 1 - анод, 2 - катод, 3 - испаритель, 4 - зона конденсации.

ная величина ~ 270 Па неона и 700 Па - гелия в трубке диаметром 3 мм). Оптимальная плотность тока разряда составляла около $5-8 \text{ A}\cdot\text{см}^{-2}$, причем при малых токах зависимость интенсивности излучения от тока была близка к линейной. Приведенные значения давления и тока типичны для процессов с участием долгоживущих частиц. Небезразличие переходов к сорту буферного газа говорит о заметном вкладе в накачку линий столкновений с атомами или ионами буферного газа.

Верхние уровни всех работающих с неоном переходов принадлежат термам электронных конфигураций $5s^2 5p^2 n p$ ($n = 6, 7$) и $5s^2 5p^2 4f$ /3/ и расположены в пределах ± 4 кТ от потенциала Ne^+ и заселяются поэтому перезарядкой. Исключение составляют 2 перехода, энергия возбуждения которых лежит выше энергии Ne^+ на 1,3 эВ, что позволяет предполагать для них реакцию перезарядки ионов на метастабильных атомах $5p^4 \text{ } ^1D_2 \text{ Te I}$.

У переходов, работающих с гелием, только 1 из 9-ти верхних лазерных уровней "совпадает" с энергией He^+ , остальные расположены ниже. Возможными механизмами их накачки в принципе могут быть либо перезарядка на молекулярных ионах гелия He_2^+ , либо перезарядка на атомарных ионах с последующими каскадными переходами. Сделанные оценки заставляют отдать предпочтение атомарным ионам. В самом деле, предполагая главным механизмом образования молекулярных ионов при средних давлениях трехатомную конверсию, для соотношения концентраций молекулярных и атомарных

ионов гелия в плазме можно получить $N_{\text{He}_2^+}/N_{\text{He}^+} = 260 \cdot p^3$.
 $d/D_a \approx 5 \cdot 10^{-3} p^3$, где p в кПа, D_a - коэффициент амби-
 полярной диффузии, d - диаметр трубки. Отсюда следует,
 что концентрация молекулярных ионов достигает концентрации
 атомарных ионов только при $p \geq 6$ кПа, то есть при меньших
 давлениях, включая и область рабочих давлений лазера на
 парах теллура, молекулярные ионы можно не учитывать. Сече-
 ние дезактивации ионов гелия на атомах теллура определя-
 лось методом измерений длительности импульсного послесве-
 чения [7] и составляло по нашим данным $(1+2) 10^{-15} \text{ см}^2$.
 Тем не менее, на сложность и невыясненность до конца ме-
 ханизма накачки в ПС указывает тот факт, что ряд линий ра-
 ботает в смеси и с гелием, и с неоном, и для них имеют ме-
 сто различные оптимальные давления буферных газов и паров
 теллура (рис. 2).

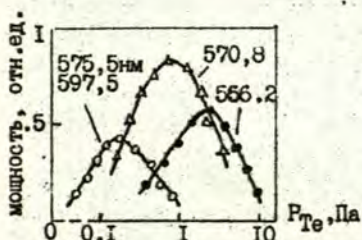


Рис. 2. Зависимость мощ-
 ности генерации от дав-
 ления паров теллура.
 0,7кПа гелия, $j = 7 \text{ А/см}^2$.

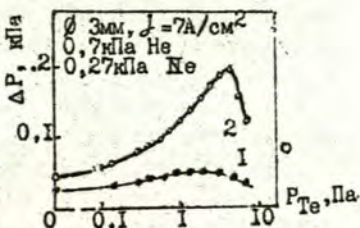


Рис. 3. Перепад давлений
 Δp между анодом и като-
 дом катодорезной трубки
 для смеси Ne-Te (1) и
 He-Te (2).

Помимо катодорезного потока паров теллура к като-
 ду, в ПС в направлении анода имеет место вытеснение атомов
 буферного газа, что приводит к появлению нежелательного
 градиента давлений между концами капилляра, вызывающего
 градиент температуры его стенки по длине и отличие скоро-

сти возбуждения верхних лазерных уровней от оптимальной. Повышение давления у анода вызвано тем, что аксиальный импульс, передаваемый атомам газа электронами, только частично компенсируется импульсом, передаваемым ионами, в результате чего возникает сила, действующая на газ в направлении, противоположном полю ПС. При средних давлениях газа (когда длина свободного пробега иона относительно передачи импульса λ^+ меньше радиуса трубки) эта сила, названная в [8] "объемной", максимальна в центре трубки и убывает в направлении стенки, что определяется радиальным градиентом плотности заряженных частиц. Объемные силы при средних давлениях значительно превосходят силы, действующие на газ в пристеночном слое (которые существенны только при малых давлениях).

В смеси происходит передача импульса атомам газа от электронов и ионов теперь уже двух сортов. Поскольку при введении паров из-за разницы в потенциалах ионизации ионы буферного газа замещаются ионами теллура, то более тяжелый ион теллура за одно столкновение передает атому газа (из-за большой разницы в массах) меньшую часть своего импульса, т.е. длина свободного пробега λ^+ для ионов металла увеличивается, что поднимает при этом и Δp (рис. 3). При этом очевидно, что ион теллура передает газу свой импульс в смеси с неоном за меньшее число столкновений, чем в смеси с He, поэтому λ^+ и Δp в этом случае будут меньшими. Кроме того, более тяжелый неон по сравнению с гелием имеет меньший потенциал ионизации, что приводит к менее интенсивному замещению ионов неона ионами теллура и к меньшим значениям E_z положительного столба, то есть для смеси Te-Ne имеют место меньшие градиенты давления Δp в смеси и более слабый рост градиента при введении паров. Соединение анодного и катодного концов трубки обводным каналом (байпасом) снижает градиент давления за счет движения газа по контуру со скоростью порядка нескольких десятков $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ навстречу катафорезному потоку, сокращая тем самым расход вещества из испарителя.

В РПК для создания необходимой концентрации паров теллура использовалось катодное распыление, успешно применявшееся и ранее /9,10/ для большого числа металлов, как правило требовавших высоких температур при термоиспарении (рис. 1). В результате квазинепрерывная генерация наблюдалась на трех ионных переходах теллура в смеси гелий-теллур (в которую для интенсификации катодного распыления вводились добавки аргона), и на 12 ионных переходах - в смеси неон-теллур /11/. Давление гелия, добавки аргона и неона равнялись 1,2 кПа, 0,05 кПа и 0,6 кПа соответственно.

Минимальный пороговый ток соответствовал наиболее интенсивным линиям генерации и равнялся 6 А для линии 570,8 нм в смеси с гелием и 4 А для линии 575,6 нм - с неоном в катодной полости размером $2 \times 6 \times 500 \text{ мм}^3$, интенсивность генерации линейно зависела от тока. Условия возбуждения ионных переходов теллура в РПК были, по-видимому, худшими, чем в стационарном ПС, поскольку даже при достаточно высоких токах (до 50 А) не наблюдалась генерация на одной и той же линии в смеси и с гелием, и с неоном, что имело место в стационарном ПС. Факт существования генерации в отрицательном свечении РПК, где преимущественно идут только прямые процессы накачки и эффективно идет перезарядка, подтверждает, что механизмом возбуждения верхних лазерных уровней является перезарядка ионов буферного газа на атомах теллура.

2. Генерация на электронных переходах молекулы Te_2 при оптической накачке. Лазеры на электронных переходах димерных молекул с оптической накачкой (димерные лазеры) являются простыми и удобными источниками большого набора узких стабильных лазерных линий в ближнем УЛ, видимом и ИК диапазонах /12,13/. Эффективная генерация при оптической лазерной накачке была осуществлена и на электронных переходах молекулы Te_2 как в непрерывном /13,14/, так и в импульсном режимах /12,15,16/.

Схема экспериментальной установки, типичной для димерных лазеров, изображена на рис. 4. Лазерная накачка осуществляется по продольной схеме через одно из зеркал резонатора димерного лазера.



Рис. 4. Схема экспериментальной установки по оптической накачке паров теллура

Кювета с парами теллура представляет из себя либо отпаянную кварцевую ячейку, либо тепловую трубу. Давление

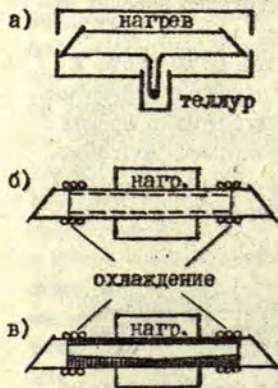


Рис. 5. Кюветы с парами теллура: а - кварцевая ячейка; б - тепловая труба с сеточным фитилем; в - тепловая труба с графитовым желобом-фитилем.

паров в ячейке (рис. 5,а) задается температурой отростка, в котором находится испаряемое вещество. Основной активный объем ячейки при этом может быть сильно перегрет.

Тепловая труба (рис. 5,б) состоит из трубки с нагреваемой центральной зоной и охлаждаемыми концевыми участками. Внутри нее располагается фитиль, который обеспечивает возврат жидкого рабочего вещества в центральную нагреваемую зону. Давление паров в такой тепловой трубе определяется температурой нагрева, но не превышает давле-

ния буферного газа.

Обычно фитиль в тепловой трубе изготавливается из нескольких слоев сетки из нержавеющей стали, такие фитили хорошо работают со щелочными и щелочно-земельными металлами. Однако пары теллура химически взаимодействуют с сеткой из нержавеющей стали и работа фитиля становится неудовлетворительной /14/. Эту трудность удается преодолеть в тепловой трубе с графитовым фитилем (рис. 5, в), который представляет из себя вкладыш из графита, в нижней части которого выточен желоб для стекания жидкого теллура с охлаждаемых концевых участков в зону нагрева /15/. Такая конструкция работала удовлетворительно в течение нескольких десятков часов. Еще более стабильной работа лазера удастся добиться применением для фитиля оксидируемого графита.

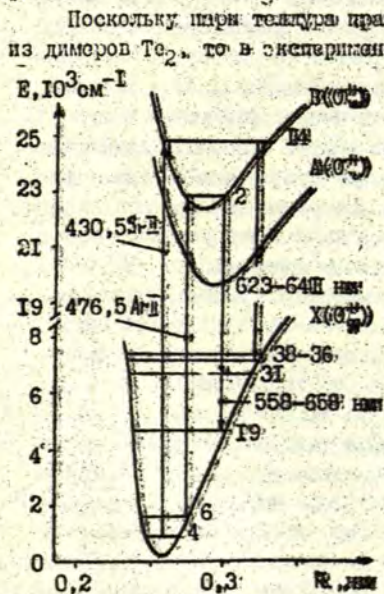


Рис. 6. Диаграмма уровней Te_2

Поскольку пары теллура практически полностью состоят из димеров Te_2 , то в экспериментах можно использовать как насыщенный (тепловая труба), так и перегретый пар (кварцевая ячейка). Это, вообще говоря, несправедливо для других элементов У группы (селен, телур), насыщенный пар которых представляет собой смесь димерных и многомерных молекул.

Источниками излучения накачки для димеров теллура служили непрерывный ионный аргоновый лазер /14/, импульсный He-Sr рекомбинационный лазер /15/ и импульсные лазеры на иридии.

Диаграмма нижних электронных термов молекулы Te_2 приведена на рис. 6. При температуре ~ 1000 К спектр Te_2 имеет хорошо разрешенную колебательно-вращательную структуру: доплеровская ширина линий поглощения составляет $\sim 0,9$ ГГц, поэтому узкополосным лазерным излучением возможно возбуждение отдельных колебательно-вращательных подуровней состояний $A(O_u^+)$ и $B(O_u^+)$, которые и являются верхними уровнями лазерных переходов. Нижним рабочим уровнем может служить любой из достаточно высоко расположенных колебательных подуровней состояния $X(O_g^+)$, на который разрешен переход и который сильно термически не заселен. Это накладывает определенные требования к расположению потенциальных кривых основного и возбужденных состояний. Из рис. 6 видно, что переходы с уровней состояния $B(O_u^+)$, возбужденных лазерным излучением с $\lambda 476,5$ А \cdot П и $430,5$ нм: $SrII$ в соответствии с принципом Франка-Кондона происходят на достаточно высоко расположенные подуровни основного состояния $X(O_g^+)$, что благоприятствует работе Te_2 лазера с оптической накачкой в этом диапазоне. Расселение нижних рабочих уровней происходит в результате столкновительной колебательно-вращательной релаксации внутри основного состояния. Такая релаксация в Te_2 происходит достаточно быстро, что обеспечивает работу димерного лазера на теллуре и в непрерывном режиме. Лазер на димерах Te_2 , таким образом, работает по трехуровневому молекулярному циклу /13/.

Отметим, что структура эмиссионных и абсорбционных спектров Te_2 усложнена тем, что естественный теллур состоит из смеси нескольких изотопов с наибольшим содержанием ^{130}Te (34,5 %), ^{128}Te (31,8 %), ^{126}Te (18,7 %).

Непрерывный режим димерного лазера на молекулах Te_2 реализован при возбуждении паров теллуром излучением ионного аргонового лазера /14/. Для накачки подходят все линии этого лазера в диапазоне $\lambda 455-515$ нм, но наилучшие результаты были достигнуты с линией $\lambda 476,5$ нм, для которой и были проведены основные исследования. Излучение накачки фокусировалось в квету с теллуром линзой ($F = 50$ см).

Пары теллура создавались либо в тепловой трубе с сеточным фитилем, либо в кварцевой ячейке, причем в последнем случае работа лазера была намного стабильней. Использовалась естественная смесь изотопов теллура. Ячейка находилась при температуре ~ 1000 К, оптимальная температура отрезка с теллуром составляла ~ 870 К, что соответствует давлению паров $\sim 0,8$ кПа.

При накачке излучением лазера в многомодовом режиме с мощностью ~ 2 Вт генерация молекулы Te_2 осуществлялась сразу на нескольких десятках линий в диапазоне длин волн от 558 до 658 нм, причем наиболее сильные линии сосредоточены на участке λ 560–600 нм. Применение одномодового излучения для накачки уменьшало число одновременно генерируемых линий до 10–12, но намного увеличивало как мощность каждой линии, так и общую мощность и стабильность генерации. Пороговая мощность накачки в таком режиме была менее 20 мВт. Выбирая определенные моды аргонового лазера можно было получить различные наборы линий генерации молекулы Te_2 , что объясняется возбуждением при этом разных колебательно-вращательных подуровней. Всего таким образом было получено более 300 линий генерации Te_2 в диапазоне λ 558–658 нм. Идентификации линий в /14/ проведено не было. Максимальная выходная мощность в режиме многих линий достигала 20 мВт при мощности одномодовой накачки 1 Вт и длине зоны паров 18 см; коэффициент усиления достигал 15 % ($0,008 \text{ см}^{-1}$).

В наших экспериментах /15/ проводилось исследование генерации на молекулах Te_2 с импульсной накачкой излучением He-Sr лазера с λ 430,5 нм, который обеспечивал следующие выходные параметры: средняя мощность генерации 0,6 – 0,7 Вт, длительность импульсов 0,15–0,2 мкс, частота повторения 6–8 кГц. Пары теллура создавались в тепловой трубе с графитовым желобом (рис. 5, в). В качестве буферного газа использовался гелий. Резонатор для ячейки с теллуром состоял из двух зеркал $R_1 = R_2 = 2$ м с коэффициентом от-

ражения 99 % в диапазоне λ 550–650 нм. Излучение He-Br лазера фокусировалось линзой с $F = 37$ см и направлялось вдоль оси тепловой трубы через одно из зеркал, при этом терялось около 50 % излучения накачки.

Генерация на переходах молекулы Te_2 наблюдалась при температуре паров 820–870 К; давления гелия и паров теллура изменялись в пределах 0,1–0,4 кПа. Отмечено, что с уменьшением давления гелия интенсивность генерации возрастала. Список наиболее интенсивных дублетов линий, длины волн которых были измерены с наибольшей точностью, приведен в таблице 2. Средняя мощность генерации на этих линиях составляла 1–2 мВт. Кроме них были зарегистрированы линии генерации с длинами волн 663,3; 655,0; 647,3; 620,5; 612,3; 584,0; 576,5 и 575,5 нм.

Таблица 2

Длина волны в воздухе, нм		Колебательная полоса		Вращательный переход
Измерение	Расчет	v'	v''	
641,66	641,554	14	38	P (122)
641,04	640,828			R (120)
632,46	632,685	14	37	P (112)
631,95	632,035			R (110)
624,45	624,516	14	36	P (112)
623,93	623,881			R (110)

В связи с тем, что использовалась естественная смесь изотопов теллура, точное отождествление полученных линий затруднено. Однако проведенный анализ с использованием данных [17,18] позволил установить, что генерация осуществляется на электронном переходе $B(O_u^+)$ – $X(O_g^+)$ молекулы Te_2 (см. рис. 6), причем наилучшее согласие измеренных и рассчитанных длин волн достигается, если считать, что накачка происходит с колебательного уровня $v'' = 4$ на

$V' = 14$, вращательные переходы P (II2) и R (I20), а генерация с $V' = 14$ на $V'' = 36-38$ молекулы $^{128}\text{Te}_2$ или тождественной ей по приведенной массе молекулы ^{130}Te ^{126}Te . Суммарное содержание этих молекул в естественной смеси изотопов наибольшее ($\sim 23\%$). Следует ожидать, что при использовании изотопа $^{128}\text{Te}_2$ характеристики генерации могут быть намного улучшены /19/.

В работе /12/ упоминается, что при накачке паров Te_2 импульсным лазером на красителе с ламповой накачкой генерации была осуществлена на электронном переходе A (0_u^+) - X (0_g^+). В /16/ многочисленные линии генерации были получены на переходе B (0_u^+) - X (0_g^+) молекулы Te_2 также при накачке излучением импульсного лазера на красителе, который генерировал импульсы света с длиной волны вблизи 440 нм, длительностью 6 нс и энергией 40 мкДж. Активная длина ячейки с парами теллура составляла 10 см, давление паров изменялось от 0,48 до 4,27 кПа. Число линий поглощения возрастало при более высоких давлениях, хотя далеко не на всех переходах, соответствующих этим линиям, могла быть получена генерация.

Таким образом, лазер на ионных и молекулярных переходах теллура с газоразрядным и оптическим возбуждением является источником множества лазерных линий в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Библиографический список

1. Bell W.E., Bloom A.L., Goluborough J.P. New laser transitions in antimony and tellurium // IEEE J. of Quant. El. 1966. Vol. QE-2. № 6 . P. 154.
2. Webb C.E. New pulsed laser transitions in Te II // IEEE J. Quant. Electr. 1968. Vol. QE-4. № 6 . P. 426-427.
3. Handrup L.B., Kack J.E. On the spectrum of ionized tellurium // Physica. 1964. Vol. 30. P. 1245-1275.

4. Goldsborough J.P. Stable Long Life CW Excitation of Helium-cadmium Lasers by dc Cataphoresis // *Appl.Phys.Lett.* 1969. Vol. 15. P.159-161.
5. Сэм М.Ф., Кейдан В.Ф., Михалевский В.С. Непрерывная генерация когерентного излучения на ионных переходных веществах, вводимых в разрядный объем путем катафореза // *Электронная техника. Сер. I.* 1971. № 1. С.69-75.
6. Silfvast W.T., Klein M.B. CW Laser Action on 31 Transitions in Tellurium Vapour // *Appl.Phys.Lett.* 1972. Vol.20. N.12. P. 501-504.
7. Dyson D. Mechanism of Population Inversion at 6149 Å in the Mercury Ion Laser // *Nature.* 1965. Vol.207. N.4995. P. 361-363.
8. Oskam H.J. Axial Pressure Gradient in Direct-current Discharges // *Phys.Fluids.* 1969. Vol.12. N.11. P.2449-2451.
9. Карабут Э.К., Михалевский В.С., Папакин В.Ф. и др. Непрерывная генерация когерентного излучения при разряде в парах Zn и Cd, полученных катодным распылением // *ЖТФ* 1969. Т.39. № 10. С.1923-1924.
10. Gerstenberger D.C. et al. Hollow Cathode Metal Ion Lasers // *IEEE J.Quant.El.* 1980. Vol. QE-16. N.8. P. 820-834.
11. Lin Jian-band. Investigation of Hollow-cathode Ge II and Te II Lasers // *Appl.Phys.B.* 1983. Vol.B. 32. P. 211-215.
12. Koffend J.B., Field R.W., Guyer D.R., Leone S.R. Pulsed and CW Optically Pumped Lasers for Novel Applications in Spectroscopy and Kinetics // *Laser Spectroscopy, III.* Springer-Verlag, 1978. P.382-393.
13. Wellegehausen B. Optically Pumped CW Dimer Lasers. // *IEEE J.Quant.Electron.* 1979. Vol.15. N.10. P.1107 - 1130.
14. Wellegehausen B., Fried D., Steger G. Optically pumped Continuous Bi₂ and Te₂ Lasers // *Opt.Commun.* 1978. Vol. 26. N.3. P.391-395.

15. Атамась С.Н., Коптев Д.В., Латуш Е.Л. Генерация на переходах димеров теллура при оптической накачке излучением рекомбинационного He-Sr лазера // Квант.электрон. 1985. Т.12. № 2. С.391-395.
16. Patrick D. Very Numerous Rovibrational Levels of Tellurium Vapor ($^{130}\text{Te}_2$) Induced Laser Transitions // Opt. Commun. 1987. Vol.64. N.5. P.431-436.
17. Barrow R.F., Parcq R.P. Rotational Analysis of the AO_u^+ , $\text{BO}_u^+ - \text{XO}_g^-$ Systems of Gaseous Te_2 // Proc. R. Soc. Lond. 1972. Vol. A 327. P. 279-287.
18. Yee K.K., Barrow R.F. Observations on the Absorption and Fluorescence Spectra of Gaseous Te_2 // J. Chem. Far. Trans. II. 1972. Vol. 68. P. 1397-1403.
19. Папакин В.Ф., Сем М.Ф. О применении изотопов в ОКГ на парах кадмия и цинка // Изв. вузов. Физика. 1970, № 2. С.117-118.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в сборнике результаты исследований газообразного теллура, радиационных и столкновительных характеристик атомов и молекул теллура представляют интерес как с точки зрения фундаментальных знаний, так и прикладных работ. Это главным образом относится к их использованию в области атомной физики, физики атомно-молекулярных столкновений и физики и технологии оптических квантовых генераторов.

Работы выполнены в рамках комплексной программы ГИИТ и АН СССР "Создание новых и развитие действующих систем автоматизированного проектирования (САПР) и автоматизированных систем научных исследований (АСНИ) в народном хозяйстве для использования в системе "Автоматизированное обеспечение газовой динамики рекомендациями с оценкой достоверности (АВОГАДРО)" и в рамках координационного плана научного совета АН СССР - "Спектроскопия атомов и молекул".

ВВЕДЕНИЕ	3
У б е л и с А.П. Исследования физических свойств паробразного теллура.	5
Б е р з и н ь ш У.В. Радиационные характеристики атома теллура.	17
С и л и н ь ш Д.А., Б е р з и н ь ш У.В. Источники атомарного спектра $Te I$	32
П а з ю к Е.А., К у з н е ц о в а Л.А. Спектроскопические константы и электронные термы молекулы теллура.	38
А у з и н ь ш М.П., Т а м а н и с М.Я., Х а р ь я Я.А. Времена жизни низколежащих электронных состояний молекулы Te_2	58
Х а р ь я Я.А., Ф е р б е р Р.С., С т о л я р о в А.В., К у з ь м е н к о Н.Е. Интенсивности и силы электронных переходов молекулы $^{130}Te_2$	69
У м а н с к и й И.М., В е т ч и н к и н С.И. Квазиклассическая интерпретация спектров резонансно возбуждаемого вторичного свечения: внутримолекулярная динамика Te_2	97
С т о л я р о в А.В., К л и н ц а р ь И.П., Т а м а н и с М.Я., Ф е р б е р Р.С. Магнетизм состояний Te_2 с замкнутыми электронными оболочками. .	108
Г р о с с У.В. Оптическое возбуждение паров теллура в далекой ультрафиолетовой области спектра.	129
У б е л и с А.П., Р у п к у с Я.Э. Исследования теллура в условиях импульсного фотолиза.	134
А т а м а с ь С.Н., И в а н о в И.Г., Л а т у ш Б.Л., С е м М.Ф. Инверсная заселенность и генерация в ионном и молекулярном спектрах теллура.	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156

РАДИАЦИОННЫЕ И СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

ТЕЛУР

Сборник научных трудов

Рецензенты: Э.Силиньш, зав.лаб. ФЭИ АН ЛатвССР, докт.физ.-
мат.наук, проф.;

Э.Краулиня, докт.физ.-мат.наук, проф., отдел
спектроскопии ЛГУ им. П.Стучки

Редакторы: А.Убелис, Р.Павлова
Технический редактор С.Линия
Корректор И.Бялоде

Подписано к печати 21.03.89. ЯТ 07128 Ф/о 60x84/16.
Бумага №1. 10,5 физ.печ.л. 9,8 усл.печ.л. 8,1 уч.изд.л.
Тираж 330 экз. Зэк. № 414 Цена 1 р. 70 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
226098 Рига, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротапринтере, 226050 Рига, ул.Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

УДК 546.24

Убелис А.П. Исследования физических свойств парообразного теллура // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 5-16.

В статье собрана и систематизирована информация о физических и отчасти физико-химических свойствах парообразного теллура, необходимая при изучении элементарных столкновительных и радиационных процессов с участием атомов и молекул теллура. Табл. 5, библиогр. 30 назв.

УДК 539.184; 546.24

Берзиньш У.В. Радиационные характеристики атома теллура // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 17-31.

Приведены экспериментальные и теоретические значения времен жизни возбужденных уровней и вероятностей спектральных переходов в атоме $T\epsilon I$. Проведен анализ данных и выделены наиболее надежные результаты. Табл. 4, ил. 1, библиогр. 28 назв.

УДК 535.338.3; 621.32

Силиньш Д.А., Берзиньш У.В. Источники атомарного спектра $T\epsilon I$. // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 32-37.

В статье описаны известные в литературе источники атомарного спектра теллура в ультрафиолетовой и вакуумно-ультрафиолетовой областях спектра. Особое внимание уделено высокочастотным безэлектродным лампам на основе теллура. Табл. 1, библиогр. 15 названий.

УДК 535.375.

Цазюк В.А., Кузнецова Л.А. Спектроскопические константы и электронные термы молекулы теллура // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 33-57.

дается критический обзор имеющихся в литературе спектроскопических данных для молекулы димера теллура Te_2 . Детально обсуждается каждая электронная система полос, рекомендуются наиболее точные значения молекулярных констант, таких как колебательные и вращательные постоянные, энергии диссоциации, потенциалы ионизации. Рассматриваются случаи возмущений и преддиссоциаций электронно-колебательно-вращательных состояний. Приводятся таблицы потенциалов Ридберга-Клейна - Риса всех известных электронных состояний (колебательные термы, вращательные постоянные, поворотные точки). Табл. 5, ил. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 539.196.

Аузиньш М.П., Таманис М.Я., Харья Я.А. Времена жизни низлежащих электронных состояний молекулы Te_2 // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 58-68.

Проанализированы литературные данные по временам жизни τ электронно-возбужденных Au_u^+ , Bo_u^+ и Al_u^- состояний Te_2 . Подробное описание эксперимента, проведенного авторами, по измерению времени жизни ряда новых колебательно-вращательных уровней указанных состояний, возбуждаемых линиями генерации Ar^+ и $He-Cd^+$ лазеров. Подтверждено наличие сильного уменьшения τ Au_u^+ -состояния для колебательных уровней выше тринадцатого. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 23 назв.

УДК 539.196

Харья Я.А., Фербер Р.С., Столяров А.В., Кузьменко Н.Е. Интенсивности и силы электронных переходов молекулы $^{130}Te_2$ // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С. 89-96.

Экспериментально измерено распределение относительных интенсивностей в лазерно - флуоресцентных спектрах для AO_u^+ - XU_g^+ , AO_u^+ - XI_g , AO_u^+ - $b^1\Sigma_g^+$, AI_u - XI_g , BO_u^+ - XU_g^+ , BO_u^+ - XI_g и BO_u^+ - $b^1\Sigma_g^+$ систем молекулы $^{130}\text{Te}_2$. На основе РКР - процедуры построены эффективные межъядерные потенциалы с учетом колебательно-вращательного взаимодействия, на основе которых рассчитаны и табулированы факторы Франка - Кондона (с оценкой погрешности) и γ - центроиды. Сочетание данных эксперимента и расчета позволило получить зависимости силы электронного перехода от межъядерного расстояния в γ - центроидном приближении. Для системы BO_u^+ - XI_g учтено вызванное вращением неадиабатическое взаимодействие термов BO_u^+ и AI_u^+ и интерпретированы аномальные отношения P-, R-, Q- ветвей. Нормировка на времена жизни позволила определить абсолютные значения сил электронного перехода с учетом коэффициентов ветвления по нижележащим электронным термам. Табл.9, ил.5, библиогр.27 назв.

УДК 535.375.5.

Уманский И.М., Ветчинкин С.А. Квазиклассическая интерпретация спектров резонансно возбуждаемого вторичного свечения: внутримолекулярная динамика Te_2 // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1939. - С.97-107.

В рамках квазиклассической теории резонансного комбинационного рассеяния проведен анализ распределения относительных интенсивностей в спектрах высокого разрешения лазерно индуцированной флуоресценции димеров теллура Te_2 для двух электронно-колебательно-вращательных резонансов системы XU_g^+ - BO_u^+ и одного - системы XU_g^+ - AO_u^+ . Наличие двух спектров на одном электронном состоянии позволило получить оценки параметров возбужденного терма. Показано, что образующая спектра при небольших колебательных числах представляет собой "фотографию" квадрата волновой функции резонансного колебательного состояния. Ил.3, библиогр.3 назв.

УДК 539.196.

Столяров А.В., Клишаре И.П., Таманис Ш.Я., Фербер Р.С. Магнетизм состояний Te_2 замкнутыми электронными оболочками // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1939. С.106-126.

Работа содержит результаты измерения факторов Ланде отдельных колебательно-вращательных уровней электронно-возбужденных Au^+ и Bu^+ - состояний молекул Te_2 с применением эффекта Ханле и квантовых биений в излучении. Приводятся данные о магнетизме основного состояния Xu^+ , полученные методом нелинейного резонанса биений. дана сводка значений констант скорости и сечения столкновительной релаксации. Изложен расчет факторов Ланде в случае с - типа связи по Гунду, в том числе с учетом кориолисова взаимодействия между состояниями с $\Delta Q = 1$, приведено сравнение рассчитанных и измеренных величин для $Te_2(Bu^+)$. Табл.3, ил.4, библиогр.32 назв.

УДК 539.19; 546.24

Гросс У.В. Оптическое возбуждение паров теллура в далекой ультрафиолетовой области спектра // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С.129-133.

В статье приведена запись спектра молекулы Te_2 в ближней вакуумно-ультрафиолетовой и далекой ультрафиолетовой областях спектра в поглощении и описаны попытки возбудить спектр флуоресценции монохроматическим УФ излучением. Ил. 3, библиогр. 7 назв.

УДК 539.18; 539.19; 546.24

Усетис А.П., Гупкус Я.С. Исследования теллура в условиях импульсного фотолиза // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989. С.134-140.

В работе представлены результаты изучения столкнени-

тельных процессов с участием атомов и молекул теллура в условиях импульсного фотолиза. Табл. I, ил. I, библиогр. II назв.

УДК 539.18; 539.19; 546.24

Атамась С.Н., Иванов И.Г., Латуш Е.И., Сем М.Ф. Инверсная заселенность и генерация в ионном и молекулярном спектрах теллура // Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур. Рига: ЛУ им. П. Стучки, 1989. С. 141-155.

В статье описаны результаты исследования процесса образования инверсной населенности в средах, содержащих атомы, ионы и молекулы теллура. Табл. 2, ил. 6, библиогр. 19 назв.

80392

LU bibliotēka



958002392

536

1 р. 70 к.