

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки

СПИГУЛИС Янис Артурович

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ
ПАРОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

(специальность 01.04.05. - оптика)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор
физико-математических наук

КРАУЛИНЯ Э.К.

Рига
1979

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
В В Е Д Е Н И Е	4
Г Л А В А I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	II
§ I.1. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И НЕУПРУГИЕ АТОМНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ	II
§ I.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕНСИ- БИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ НЕ- ПРЕРЫВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ	20
§ I.2.1. Смесь паров ртути и кадмия	20
§ I.2.2. Смесь паров ртути и натрия	24
§ I.2.3. Смесь паров кадмия и цезия	28
§ I.2.4. Смеси паров металлов с азотом	31
§ I.2.5. Инверсная заселённость в условиях сенсibilизированной флуоресценции	38
§ I.3. ИМПУЛЬСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ	39
§ I.3.1. Измерения времён жизни возбуждённых уровней	41
§ I.3.2. Исследования импульсным методом не- упругих столкновений возбуждённых атомов металлов	44
§ I.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	51
Г Л А В А II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	55
§ 2.1. ИСТОЧНИКИ ИМПУЛЬСНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	56

§ 2.2. ЯЧЕЙКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ИХ НАПОЛНЕНИЕ	70
§ 2.3. УСТРОЙСТВА РЕГИСТРАЦИИ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	76
§ 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕВОЗБУЖДЕННЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ	83
§ 2.5. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИМПУЛЬСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ	92
§ 2.5.1. Решения нестационарных кинетических уравнений	92
§ 2.5.2. Методика расчётов	96
Г Л А В А Ш. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	100
§ 3.1. ЭФФЕКТИВНЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ В СМЕСЯХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ	100
§ 3.2. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ РТУТИ 6^3P_0 И НАТРИЯ В СМЕСИ $Hg-Na-N_2$	116
§ 3.3. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ КАДМИЯ $5^3P_{1,0}$ С МОЛЕКУЛАМИ АЗОТА	128
§ 3.4. КИНЕТИКА ЗАСЕЛЕНИЯ УРОВНЕЙ ЦЕЗИЯ И КАЛИЯ В СМЕСЯХ $Cd-Cs-N_2$ И $Cd-K-N_2$	131
§ 3.5. ОБРАЗОВАНИЕ ИНВЕРСНОЙ ЗАСЕЛЁННОСТИ В СМЕСЯХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ С АЗОТОМ	138
З А К Л Ю Ч Е Н И Е	144
Л И Т Е Р А Т У Р А	147
П Р И Л О Ж Е Н И Я	170

В В Е Д Е Н И Е

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию процессов переноса энергии при неупругих столкновениях атомов. Такие исследования способствуют дальнейшему развитию физики атомных столкновений, квантовой теории и теории строения атомов, а также ряда отраслей науки и техники прикладного характера, в том числе квантовой электроники, физики и техники плазмы, космической физики и техники.

Полезную информацию о неупругих атомных столкновениях дают экспериментальные исследования сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов. Для полного представления о механизме и эффективности переноса энергии в разных смесях, требуется комплексное изучение сенсibilизированной флуоресценции, включая измерения интенсивности линий флуоресценции, а также интерферометрические, поляризационные и кинетические измерения. За последние 10-15 лет накоплен довольно обширный экспериментальный материал по количественному исследованию сенсibilизированной флуоресценции при непрерывном оптическом возбуждении смесей паров металлов. Главное внимание пока уделено измерению интенсивности линий флуоресценции. По результатам этих измерений оценены эффективные сечения переноса энергии возбуждения в девяти бинарных смесях паров. Интерферометрические измерения проводились в трёх смесях паров металлов, а поляризационные измерения - в четырёх смесях. Однако, экспериментальные исследования кинетики сенсibilизированной флуоресценции

смесей паров металлов пока ещё не получили развития. Это связано главным образом с отсутствием подходящих источников для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции, а также с высокими требованиями к чувствительности и временному разрешению регистрирующих устройств. В настоящей работе были поставлены две основные задачи:

1) развить методику импульсного исследования сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов в микросекундном диапазоне;

2) изучить возможности применения этой методики для получения новых экспериментальных данных о процессах переноса энергии возбуждения в смесях паров металлов.

Для решения первого вопроса в лабораторных условиях были созданы два вида источников импульсного оптического возбуждения атомов ртути и кадмия - газоразрядные импульсные лампы с парами металлов при низком давлении и безэлектродные лампы с парами металлов, питаемые импульсами высокочастотного поля. Исследования характеристик излучения этих источников подтвердили их применимость для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции. Другая часть решения методической задачи состояла в создании устройств регистрации сверхслабого импульсного излучения линий флуоресценции. В работе изучены возможности регистрации импульсов сенсibilизированной флуоресценции методами стробирования ФЭУ, стробоскопического счёта фотонов и многоканального счёта фотонов с время-амплитудным преобразованием. Количественный анализ результатов импульсных измерений флуоресценции проводился на ЭВМ согласно решениям нестационарных кинетических уравнений в рамках двух-

уровневой и трёхуровневой моделей.

Для решения второго вопроса проводились исследования кинетики заселения атомных уровней при импульсном оптическом возбуждении смесей паров Hg-Cd, Hg-Na, Cd-Cs, Cd-K, Cd-N₂, Hg-Na-N₂, Cd-Cs-N₂, Cd-K-N₂. Выбор объектов исследований обусловлен наличием невыясненных или вообще не рассмотренных вопросов относительно переноса энергии возбуждения в смесях паров металлов.

Проведённые ранее исследования смесей Hg-Cd, Hg-Na и Cd-Cs при непрерывном возбуждении сенсibilизированной флуоресценции не дали возможность количественно учесть роль пленения резонансного излучения в смесях. Кроме того, спорным оставался вопрос о возможном участии долгоживущих состояний при переносе энергии. Результаты наших исследований указали, во-первых, на возможность количественного учёта роли пленения в смесях паров при импульсном возбуждении флуоресценции (по отношению измеренного эффективного времени жизни резонансного уровня $\tau_{эф}$ к спонтанному времени жизни $\tau_{сп}$). Обнаружено, что в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Cd, Hg-Na и Cd-Cs отношение $\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сп}}$ может превышать даже порядок величин для резонансного уровня ртути 6^3P_1 и три порядка величин для резонансных уровней щелочных атомов. Это свидетельствует о недопустимости пренебрежения ролью пленения излучения при расчёте заселённости резонансных уровней в смесях паров. Во-вторых, участие долгоживущих ($\tau > 3 \cdot 10^{-6}$ с) промежуточных состояний или комплексов при переносе энергии в данных смесях экспериментально не обнаружено. Измеренные формы импульсов сенсibilизированной флу-

оресценции кадмия, натрия и цезия согласовались с результатами расчёта по двухуровневой схеме, но только с учётом эффективных, а не спонтанных времён жизни уровней доноров ($\text{Hg } 6^3\text{P}_1$, $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$) и акцепторов энергии. В условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Na и Cd-Cs обнаружены существенные отличия значений $\tau_{\text{эф}}$ и $\tau_{\text{сп}}$ для ряда высокорасположенных уровней натрия и цезия ($\text{Na } (6-8)\text{S}$, $(4-8)\text{D}$; $\text{Cs } (\text{II-III})\text{D}$, I5D).

Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров Cd-K в настоящей работе изучалась впервые. Результаты экспериментов свидетельствуют о возможности эффективного заселения уровней калия $(6-8)\text{S}$ и 5D , 6D при оптическом возбуждении уровня кадмия 5^3P_1 в данной смеси. Проводились исследования кинетики заселения возбуждённых уровней в смеси Cd-K , оценены константы скорости переноса энергии возбуждения.

При исследовании смесей паров металлов с азотом, основное внимание уделялось вопросам переноса энергии возбуждения с участием метастабильных атомов ртути 6^3P_0 и кадмия 5^3P_0 . Несмотря на возрастающий интерес с точки зрения квантовой электроники и физики плазмы, имеющиеся в литературе сведения о таких процессах пока весьма скудны. В частности, отсутствовали количественные данные о эффективности процессов тушения метастабильного уровня $\text{Cd } 5^3\text{P}_0$ и его перемешивания с уровнем $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ при столкновениях с молекулами азота. В работе по измерениям кинетики распада уровня 5^3P_1 в смеси Cd-N_2 были получены константы скорости этих процессов. Исследования пос-

лесвечения сенсбилизированной флуоресценции смеси Hg-Na-N₂ позволили впервые найти константы скорости неупругих столкновений метастабильных атомов ртути 6³P₀ с атомами натрия. Импульсные измерения в этой смеси и в смесях Cd-Cs-N₂ и Cd-K-N₂ показали возможность характеризовать кинетику распада метастабильных уровней ртути и кадмия по излучению импульсов линий сенсбилизированной флуоресценции с определённых уровней щелочных атомов (Na 7S, 6D, 5D; Cs II D, I2D; K 7S, 5D, 6D). В смеси Cd-K-N₂, кроме того, исследовалась эффективность возбуждения S и D уровней калия в столкновениях с метастабильными атомами кадмия 5³P₀, а также эффективность дезактивации этих уровней при столкновениях с молекулами азота. В результате экспериментов впервые найдены константы скорости соответствующих неупругих процессов.

Создание в 1974 году первого столкновительного лазера на парах металлов с оптической накачкой (со смесью Hg-N₂ в качестве активной среды) стимулирует изучение возможностей получения инверсной заселённости и в других смесях паров металлов при оптическом возбуждении. В настоящей работе показана возможность создания инверсной заселённости на видимых переходах натрия и калия в условиях импульсного оптического возбуждения смесей Hg-Na-N₂ и Cd-K-N₂. Образованию инверсии способствовало с одной стороны, столкновительное возбуждение S и D уровней щелочных атомов метастабильными атомами Hg 6³P₀ и Cd 5³P₀ и, с другой стороны, эффективное опустошение нижних уровней Na 3P и K 4P в результате тушения молекулами азота.

В целом, результатами работы показана возможность эффективного применения методики импульсного исследования сенсibilизированной флуоресценции для получения новых экспериментальных данных о процессах переноса энергии в смесях паров металлов.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 6-ой и 7-ой Всесоюзных конференциях по физике электронных и атомных столкновений, на 6-ом и 7-ом Всесоюзных семинарах "Импульсная фотометрия" и на 6-ой Международной конференции по атомной физике, и опубликованы:

1. Спигулис Я.А., Арман М.Г. Импульсные лампы ртути и кадмия и возбуждение смеси Hg-Cd . -В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 4, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1973, с. 83-88.

2. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Янсон М.Л. О кинетике сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия. -В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1975, с. 35-45.

3. Крауляня Э.К., Карташева Л.И., Брюховецкий А.П., Спигулис Я.А. Вопросы передачи энергии при столкновении атомов кадмия и цезия. -6 Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений. Тезисы докладов, Тбилиси, 1975, с. 208.

4. Спигулис Я.А., Карташева Л.И. Импульсные исследования сенсibilизированной флуоресценции смесей Cd-Cs и Cd-Cs-N₂ -В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 6, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1977, с. 24-32.

5. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Корн Д.Э. Пленение ре-

зонансного излучения ртути при импульсном возбуждении флуоресценции. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 6, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1977, с. 51 - 55.

6. Спигулис Я.А. Импульсные источники для возбуждения атомной флуоресценции. - В кн.: Импульсная фотометрия, вып. 5, Л., "Машиностроение", 1978, с. 164 - 168.

7. Спигулис Я.А. Кинетические исследования передачи возбуждения в смесях Hg-Na-N₂ и Cd-K-N₂. - 7 Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений. Тезисы докладов, Петрозаводск, 1978, ч. 2, с. 93.

8. Спигулис Я.А. Кинетические исследования передачи энергии от метастабильных атомов ртути 6^3P_0 атомами натрия в смеси Hg-Na-N₂. - "Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук", 1978, № 6, с. 3 - 11.

9. Spigulis J.A., Bulishev A.E., Malkin V.G. Kinetic Studies of Excitation Transfer in Cd - K and Cd - K - N₂ Mixtures. - 6th International Conference on Atomic Physics. Abstracts of Contributed Papers, Riga, 1978, pp. 294 - 295.

10. Булышев А.Е., Малкин В.Г., Преображенский Н.Г., Спигулис Я.А. Исследование кинетики передачи возбуждения в смесях паров металлов и молекулярных газов. - "Опт. и спектр.", 1979, т. 46, вып. 6, с. 1130 - 1134.

11. Спигулис Я.А. О кинетике заселения высоких уровней щелочных атомов в условиях сенсibilизированной флуоресценции. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 7, Латв.ГУ им. П.Стучки, Рига, 1979, с. 29 - 36.

Г Л А В А I

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

§ I.1. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И НЕУПРУГИЕ АТОМНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Сенсибилизированной флуоресценцией Франк [I] назвал свечение атомных смесей, обусловленное неупругими столкновениями возбуждённых атомов с невозбуждёнными - т.н. ударами второго рода. Схематически процесс передачи энергии возбуждения представляется реакцией



где буквами A и B обозначены невозбуждённые атомы разных сортов, A^* и B^* - возбуждённые атомы, ΔE - разность энергий начального (A^*) и конечного (B^*) электронных состояний.

Если при селективном оптическом возбуждении состояния A^* в атомной смеси имеет место столкновительная передача энергии, спектр флуоресценции содержит линии, излучаемые как с уровня A^* (резонансная флуоресценция), так и с уровня B^* (сенсибилизированная флуоресценция).

Экспериментально впервые сенсибилизированную флуоресценцию наблюдал Карно в 1922 году, облучая ртутной лампой смесь паров ртути и таллия [2]. За последующие годы было показано, что в столкновениях с оптически возбуждёнными атомами

ртути кроме атомов таллия можно возбуждать и атомы других металлов, например, кадмия [3], индия [4], цинка [5], натрия [6], свинца и олова [7]. Основное внимание в ранних исследованиях уделялось получению и расшифрованию спектров сенсibilизированной флуоресценции. Вопрос о том, насколько эффективно в столкновениях передаётся энергия возбуждения, оставался на втором плане и был рассмотрен только качественно. Этот вопрос стал более актуальным в 60-х годах в связи с развитием физики плазмы и квантовой электроники, особенно после открытия лазерного эффекта за счёт атомных ударов второго рода [8]. Первые количественные характеристики ударов второго рода в смесях паров металлов дали Фриш и Краулина по измерениям сенсibilизированной флуоресценции смеси Hg-Na [9]. В настоящее время накоплены количественные данные о эффективности неупругих столкновений атомов в девяти бинарных смесях паров металлов: Hg-Na [9 - 14], Hg-Cd [15 - 19], Hg-Zn [17, 20, 21], Hg-Tl [22 - 24], Hg-In [25], Cd-Ce [26, 27], Mg-Na [28], K-Rb [29, 30] и Rb-Cs [31]. Во всех упомянутых работах эффективность ударов второго рода определялась по интенсивности излучения линий сенсibilизированной и резонансной флуоресценции при непрерывном оптическом возбуждении смесей.

Коротко изложим основные идеи данной методики [32, 33], пользуясь для иллюстрации схемой уровней атомов А и В (рис. I). При облучении смеси А-В непрерывным потоком фотонов с частотой ν_0 , атомы А селективно возбуждаются на уровень "I". Предполагается, что распад этого уровня обусловлен, во-первых, излучением резонансной флуоресценции и, во-вторых, неупругими

столкновениями с атомами В. В результате второго процесса происходит заселение одного или нескольких (n) уровней атомов В с последующим излучением линий сенсibilизированной флуоресценции.

Условие стационарности для произвольного уровня "к" атомов В записывается в виде

$$\Delta N_{1k} + \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l^* A_{lk} = \sum_{l=k-1}^{\infty} N_l^* A_{kl} + \Delta N_{k1} \quad (2).$$

Левая сторона этого выражения представляет количество актов заселения уровня "к" за счёт ударов второго рода с атомами A_I^{*s} и каскадных переходов от вышерасположенных уровней ($l > k$), а правая сторона - количество актов разрушения за счёт спонтанного излучения и обратных ударов 2-го рода с невозбуждёнными атомами А. В условиях сенсibilизированной флуоресценции заселённость оптически возбуждённого уровня "I" обычно более, чем на четыре порядка превышает заселённость возбуждаемых в столкновениях уровней атомов В. Поэтому чле-

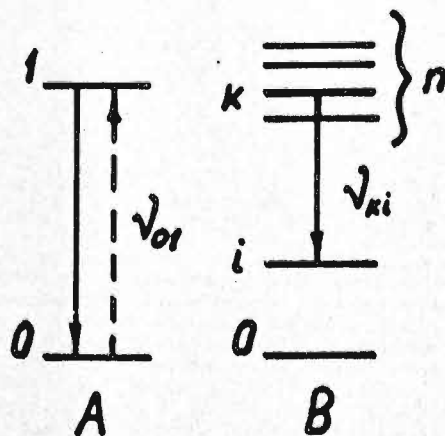


Рис. I. Схема уровней атомов А и В

ном ΔN_{k1} на практике часто пренебрегают.

Количество актов ΔN_{k1} зависит от эффективности ударов второго рода и связано с концентрациями возбуждённых атомов A_1^* (N_1^*) и невозбуждённых атомов В (N_2) посредством константы скорости:

$$\Delta N_{1k} = K_{1k} N_1^* N_2 \quad (3).$$

Константа скорости в свою очередь выражается через эффективное сечение процесса (Q_{1k}):

$$K_{1k} = \int_0^{\infty} Q_{1k}(v) v \cdot f(v) dv \quad (4),$$

где $f(v)$ — функция распределения относительных скоростей сталкивающихся атомов. Эффективное сечение пропорционально вероятности P_{Ik} неадиабатического квантового перехода при неупругом столкновении атомов:

$$Q_{1k} = \pi r_0^2 \langle P_{Ik} \rangle \quad (5),$$

где r_0 — межъядерное расстояние сталкивающихся атомов в момент перехода.

В условиях максвелловского распределения атомов по скоростям, выражение (4) принимает вид

$$K_{1k} = \bar{Q}_{1k} \bar{v}_r \quad (6),$$

где \bar{Q}_{1k} — усреднённое эффективное сечение. \bar{v}_r представляет среднюю относительную скорость атомов:

$$\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (7),$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура и μ — приведённая масса сталкивающихся атомов. Множитель

$$\alpha = \left(\frac{\Delta E}{k_B T} + 1 \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (8)$$

был введён в формуле (6) для учёта той части сталкивающихся атомов, кинетической энергией которых возможна компенсация недостатка энергий возбуждения $\Delta E = E_K - E_I$ ($\alpha = 1$, если $\Delta E \leq 0$).

Концентрация возбуждённых атомов N_K^* связана с интенсивностью J_{ki} линий сенсibilизированной (резонансной) флуоресценции:

$$N_K^* = \frac{J_{ki}}{A_{ki} h \nu_{ki}} \quad (9),$$

где A_{ki} - вероятность оптического перехода с частотой ν_{ki} , h - постоянная Планка. По формулам (2)^I, (3), (6) и (9) получается выражение для усреднённого по Максвеллу эффективного сечения передачи энергии:

$$\bar{Q}_{1k} = \frac{\frac{J_{ki}}{A_{ki} h \nu_{ki}} \sum_{j=k-1}^0 A_{kj} - \sum_{l=k+1}^{\infty} \frac{J_{lk}}{h \nu_{lk}}}{A_{10} \frac{J_{10}}{h \nu_{10}} \cdot N_0 \bar{\nu}_r \alpha} \quad (10).$$

При отсутствии каскадного заселения уровня "к", получаем более простую формулу в двухуровневом приближении:

$$\bar{Q}_{1k} = \frac{J_{ki} \nu_{10}}{J_{10} \nu_{ki} \tau_i^{sp} \tau_k^{sp} A_{ki} N_0 \bar{\nu}_r \alpha} \quad (11),$$

где τ_i^{sp} , τ_k^{sp} - спонтанные времена жизни уровней "I" и "к" ($\tau_i^{sp} = \frac{1}{A_{10}}$, $\tau_k^{sp} = \frac{1}{\sum_{j=k-1} A_{kj}}$).

^I Пренебрегая членом ΔN_{ki} в формуле (2)

Таким образом, задача экспериментального определения эффективных сечений ударов второго рода сводится к точному измерению в эксперименте интенсивностей линий флуоресценции (J_{ki}, J_{10}, J_{lk}), концентрации невозбуждённых атомов В и температуры атомной смеси. Вместе с тем, требуются надёжные значения вероятностей оптических переходов A_{ki}, A_{kj} и A_{10} . Условия эксперимента должны быть такими, чтобы выполнялись предположения о максвелловском распределении скоростей сталкивающихся атомов и о спонтанном распаде уровней "I" и "к".

Надёжность правильного определения \bar{Q}_{1k} по формулам (IО), (II) во многом зависит от развития техники эксперимента. В последнее время для измерения интенсивности линий флуоресценции успешно применялись высокочувствительные фотоэлектронные методы синхронного детектирования и счёта одиночных фотонов, а для определения концентрации N_{10} — методы поглощения атомных резонансных линий. Современная электроника обеспечивает измерение и стабилизацию температуры с точностью лучше, чем ИК. Менее развиты пока методы и критерии для определения степени соответствия экспериментальных условий требованиям о максвелловском распределении атомов по скоростям и о спонтанном распаде возбуждённых уровней.

Отступление распределения относительных скоростей атомов от максвелловского возможно, например, при сравнительно больших дефектах энергии ΔE [34]. Формула (6) тогда недействительна, и требуются экспериментальные измерения функций $f(v)$ и $Q(v)$ (4). Такого рода измерения в смесях паров металлов проводились мало. В частности, зависимости $Q(v)$ экспериментально исследовались только при соударениях атомов

щелочных металлов с атомами инертных газов [35, 36] и атомов ртути с атомами таллия [37]. При неизвестных функциях $Q(v)$ и $f(v)$ более объективным критерием эффективности неупругих столкновений следует считать не усредненное по Максвеллу эффективное сечение ($\bar{Q}_{\text{вк}}$), а константу скорости процесса, прямо связанную с измеряемыми в эксперименте концентрациями невозбужденных и возбужденных атомов (2), (3).

Отступления от спонтанного распада уровней в атомных смесях возможны за счёт участия при их заселении и дезактивации разного рода вторичных процессов, не учтённых в рабочих формулах (I0), (II). Одним из наиболее опасных среди вторичных процессов является пленение резонансного излучения, приводящее к увеличению "эффективного" времени жизни резонансного уровня (например, уровня "I") в объёме атомов [38]. Кроме того, следует упомянуть возможность увеличения эффективного времени жизни возбуждённого уровня за счёт столкновительного перемешивания с одним или несколькими энергетически близкорасположенными уровнями атомов. При столкновениях с собственными или примесными атомами возможна также дезактивация возбуждённых уровней, что приводит к уменьшению их эффективного времени жизни. К числу вторичных процессов нередко относят также добавочное заселение уровней в каскадных переходах. Тут имеются ввиду случаи, когда процесс передачи энергии рассматривается в рамках двухуровневой схемы (II), но неизвестно, какую роль при этом могут играть каскадные переходы. Качественно ясно, что роль указанных выше вторичных процессов (кроме каскадного заселения) тем меньше, чем ниже концентрация невозбуждённых атомов в смеси. Но реальные воз-

возможности снижения атомной концентрации в смесях паров ограничены чувствительностью регистрирующего тракта - при снижении концентрации резко падает интенсивность сенсibilизированного излучения. Эксперименты по количественному исследованию сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов [9 - 31] проводились при концентрациях невозбуждённых атомов с порядком $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Вопросы о роли вторичных процессов или о возможностях применения двухуровневой модели в таких условиях эксперимента выяснены ещё недостаточно.

Неупругие атомные столкновения, кроме экспериментальных работ, неоднократно были объектами теоретических исследований. В теории атомных столкновений [39 - 41] пара взаимодействующих атомов рассматривается в качестве неустойчивой квазимолекулы с характерной системой электронных термов. Процесс передачи энергии представляется как неадиабатический переход между термами квазимолекул. Вероятность перехода $p \sim \exp(-\xi)$, где ξ - параметр Мессии:

$$\xi = \frac{\Delta \varepsilon}{\zeta k v_r} \quad (12).$$

В формуле $\Delta \varepsilon$ - расщепление термов в области перехода, ζ - характерный радиус области перехода.

Задача расчёта вероятности неадиабатических переходов разделяется на две части. Во-первых, требуется определить точный ход термов образующейся из данных атомов квазимолекулы. Отметим, что для большинства из возможных партнёров неупругих столкновений в смесях паров металлов ход термов пока неизвестен. Выполненные до сих пор расчёты термов указывают на значительные изменения потенциальной энергии атомов

при их сближении. Расщепления термов на бесконечном расстоянии (ΔE) и в области перехода ($\Delta \varepsilon$) могут существенно отличаться. В связи с этим поднимается вопрос о целесообразности применения значений ΔE и ε (8) в качестве параметров, характеризующих эффективность ударов второго рода.

Во-вторых, расчёт вероятности неадиабатического перехода должен вестись в рамках определённой физической модели с учётом механизма передачи энергии. Выбор той или иной модели, предложенной в литературе [43 - 48], может быть обоснован только согласием результатов расчёта и эксперимента. Но пока в литературе мало надёжных количественных данных, полученных экспериментаторами по исследованию передачи энергии в смесях паров металлов, и это в свою очередь тормозит развитию теории в данной области.

За последние годы стали развиваться новые направления экспериментального исследования сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов. Например, проводились интерферометрические измерения формы и ширины контуров линий сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-In [25, 49], Hg-Cd [50, 51] и Hg-Tl [52]. Кроме передачи энергии возбуждения, был изучен также перенос анизотропии в смесях паров Hg-Cd [53, - 58], Hg-Tl [59], Hg-Na [60] и Cd-Ce [61]. В смеси Cd-Ce помимо оптических измерений проводились и ионизационные измерения [62, 63]. Развитие новых экспериментальных методов позволяет рассмотреть неупругие атомные столкновения с разных аспектов, что способствует не только пониманию механизмов передачи энергии, но также получению более точных и достоверных количественных данных.

При дальнейшем обзоре литературных данных о передаче энергии в смесях паров металлов подробнее остановимся на смесях паров Hg-Cd, Hg-Na и Cd-Cs.

§ 1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

§ 1.2.1. Смесь паров ртути и кадмия

Сенсибилизированную флуоресценцию смеси паров Hg-Cd первыми наблюдали Карио и Франк в 1922 году [3]. Облучая смесь полным спектром ртутной лампы, они обнаружили свечение резонансной линии кадмия 326,1 нм и триплета 467,8/480,0/508,6 нм (рис. 2). Авторы объяснили возбуждение уровней кадмия 5^3P_1 и 6^3S_1 ударами второго рода с атомами ртути 6^3P_1 , полагая при этом компенсацию дефектов энергии возбуждения ΔE (1,08 эВ и -1,49 эВ соответственно) за счёт изменения кинетической энергии сталкивающихся атомов.

В 70-х годах сенсибилизированная флуоресценция смеси Hg-Cd изучалась уже количественно в работах ряда исследователей [15 - 19, 34, 50, 51, 53 - 58, 64 - 69]. Расчёты эффективного сечения возбуждения уровня 5^3P_1 проводились в двухуровневом приближении (II). Значения \bar{Q}_{ϕ} (Cd 5^3P_1), найденные различными авторами, весьма существенно отличались (табл. I). Отличалась также физическая интерпретация полученных результатов. Например, в работах [64 - 67] предполагалось, что заселение уровня Cd 5^3P_1 в смеси Hg-Cd обусловле-

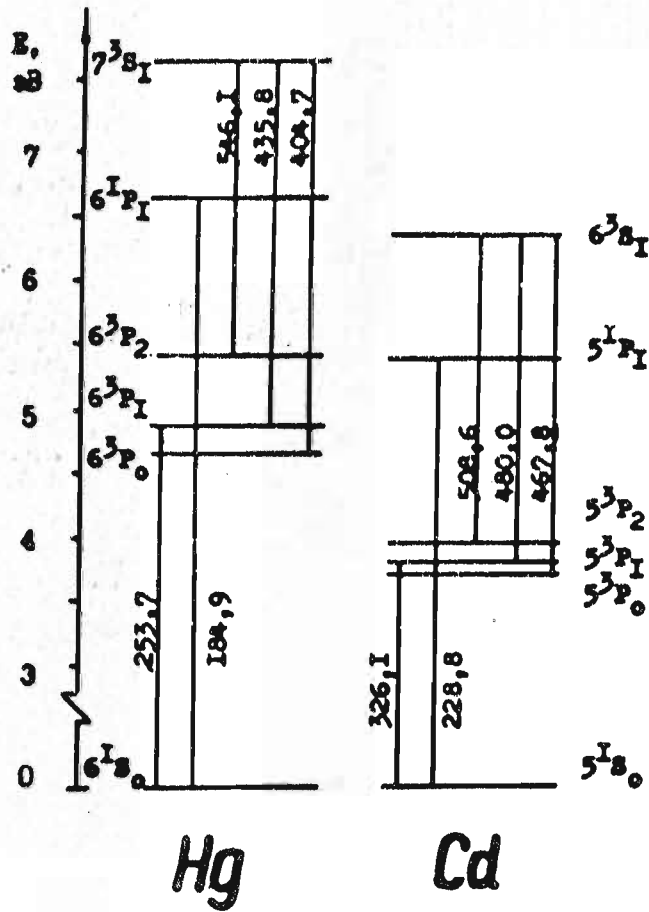


Рис.2. Схема нижних уровней атомов ртути и кадмия

Таблица I.

Эффективные сечения возбуждения уровня кадмия 5^3P_1 в смеси паров Hg-Cd

Автор	Морозов, Сосинский [16]	Шерон [18]	Арман [65]	Чайковский, Краузе [19]
$\bar{\sigma}_{эф}, 10^{-16} \text{ см}^2$	0,9	0,34	0,2-0,3	0,046

но многоступенчатым столкновительным процессом, посредством метастабильных состояний $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ и $\text{Hg}_2(^3\text{O}_0^-)$ (дефект энергии в таком случае получается меньше). Другие исследователи придерживались точки зрения о непосредственном заселении уровня $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ ударами второго рода с оптически возбуждёнными атомами ртути 6^3P_1 .

Разные мнения высказаны также относительно механизма возбуждения уровня кадмия 6^3S_1 . В качестве донора энергии этому уровню был рассмотрен не только уровень $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ [3, 38], но и $\text{Hg } 6^1\text{P}_1$, возбуждаемый линией 184,9 нм [34, 53]. В работе [67] предполагено, что уровень $\text{Cd } 6^3\text{S}_1$ заселялся не за счёт столкновений, а в результате фотодиссоциации молекул Cd_2 и CdX (X – атом примеси, например, водорода).

В работах Шерона [50, 68] и Сосинского с соавторами [51] было обнаружено уширение линии сенсibilизированной флуоресценции 326,1 нм согласно дефекту энергии 1,08 эВ. Такой результат говорит в пользу точки зрения о механизме заселения уровня $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ ударами 2-го рода с оптически возбуждёнными атомами $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$. Подобный вывод вытекает из результатов работ Шерона и Кремера [18, 54, 70] и Гауа [55 – 58], в которых наблюдалась передача анизотропии от атомов $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ атомам $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$. Перенос анизотропии между уровнями $\text{Hg } 6^1\text{P}_1$ и $\text{Cd } 6^3\text{S}_1$ был обнаружен в работе [53]. Поэтому предположение о возбуждении уровня кадмия 6^3S_1 ударами 2-го рода с атомами ртути 6^1P_1 представляется более надёжным.

Что касается значительного расхождения между эффективными сечениями возбуждения уровня $\text{Cd } 5^3\text{P}_1$ (табл. I), то одной из причин этого могла быть разная роль пленения излучения в

условиях экспериментов различных авторов. Флуоресцентные ячейки, применённые в работах [16, 18, 65], были с размерами больше 1 см, а концентрация паров ртути и кадмия в ячейках — больше 10^{13} см^{-3} . Примерно на порядок меньше размеры флуоресцентного объёма и ниже концентрация атомов ртути применялись в работе [19]. Известно [71], что увеличение эффективного времени жизни уровня $\text{Hg } 6^3\text{P}_1$ за счёт пленения линии 253,7 нм наблюдается уже при $N(\text{Hg}) > 10^{11} \text{ см}^{-3}$, если размеры флуоресцентного объёма составляют несколько миллиметров. Таким образом, во всех упомянутых работах видимо имело место пленение линии 253,7 нм. Более надёжными в этом аспекте представляются результаты работы [19], полученные при сравнительно низкой концентрации невозбуждённых атомов в смеси Hg-Cd .

Отметим, что правильно оценить роль пленения в смеси паров Hg-Cd и внести соответствующие поправки при расчёте эффективных сечений (II) весьма затруднительно. В литературе даны аналитические или численные зависимости эффективного времени жизни резонансного состояния от концентрации невозбуждённых атомов, но только для наиболее простых конфигураций объёма атомов (цилиндр, шар, плоскопараллельный слой [72 - 77]). В исследованиях сенсibilизированной флуоресценции применялись прямоугольные ячейки. Кроме того, данные зависимости получены только с учётом пленения, т.е. пренебрегая возможностью столкновительной дезактивации резонансных уровней в смесях паров металлов. И, наконец, самостоятельную проблему представляет определение концентрации невозбуждённых атомов ртути в смеси паров Hg-Cd . В сосудах флуорес-

-24-

В 70-х годах осециллированная флуоресценция смеси Hg-Cd изучалась уже количественно в работах ряда исследователей [15 - 19, 31, 41, 51, 53 - 58, 61 - 63]. Известны способность поглощать или испускать пары ртути [78]. В присутствии фактического сечения возбуждения уровня 5^3P_1 производится в амальгамах зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры металла [79] не выполняется. Метод полного поглощения [80] малоприменим для определения концентрации атомов ртути в ячейках с характерными размерами порядка 1 см, в основном из-за низкой силы осциллятора линии 253,7 нм ($f = 0,03$ [32]). Трудности определения концентрации атомов ртути препятствовали даже приближенной оценке (по формулам работ [72-77]) роли пленения линии 253,7 нм в смеси паров Hg-Cd.

§ 1.2.2. Смесь паров ртути и натрия

Первыми сенсibilизированную флуоресценцию смеси паров Hg-Na наблюдали Бойтлер и Джозефи в конце 20-х годов [6, 81]. Облучая данную смесь ртутной лампой, ими было обнаружено свечение более десяти спектральных линий с разных уровней натрия. Самыми интенсивными оказались линии натрия, соответствующие переходам $3P-3S$ (резонансная линия), $(6-9)S - 3P$ и $(4-8)D - 3P$ (рис. 3). В пределах одной спектральной серии наиболее интенсивно излучались линии с уровнем натрия, которые энергетически расположены вблизи резонансного уровня ртути 6^3P_1 (уровни $9S$, $8S$, $8D$, $7D$).

В 60-х - 70-х годах неоднократно проводились количественные исследования сенсibilизированной флуоресценции смеси паров Hg-Na. Одним из факторов, стимулирующих интерес к этой смеси, было теоретическое предсказание [82] о возмож-

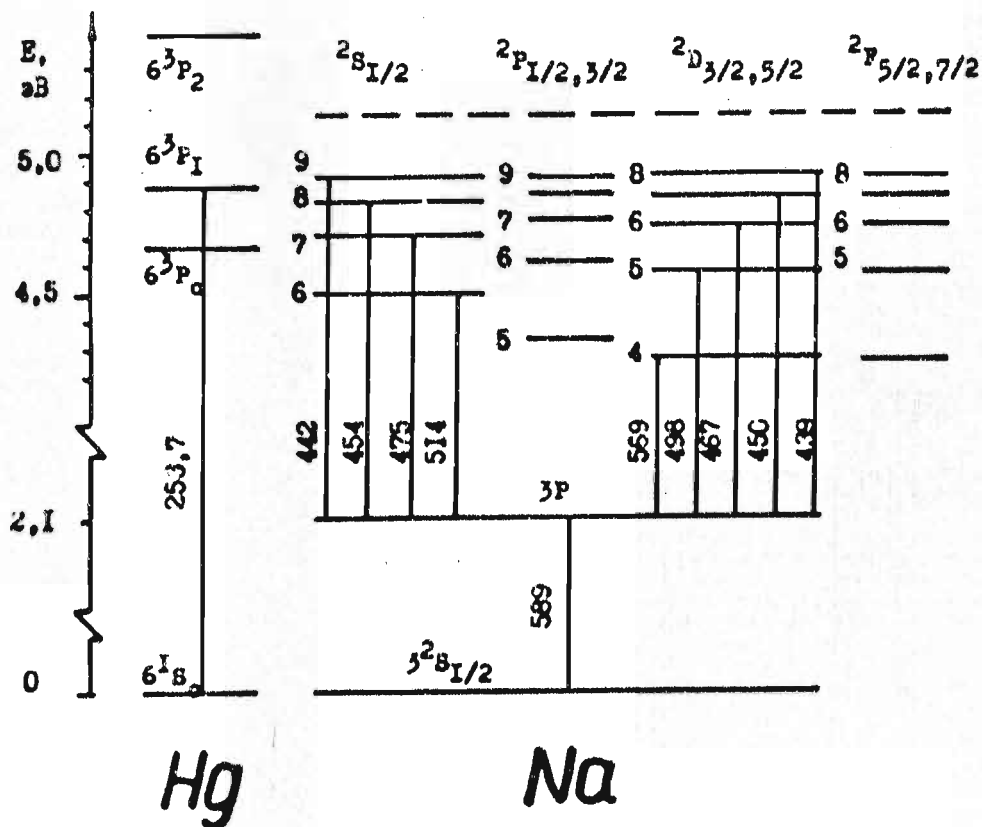


Рис.3. Упрощённая схема уровней ртути и натрия (длины волн переходов натрия даны в целых нм)

Таблица 2.
Эффективные сечения процессов $Hg^* + Na \rightarrow Hg + Na^* + \Delta E$
в смеси паров Hg-Na

Hg*	Na*	$\Delta E, \text{эВ}$	$\bar{\sigma}_{эф}, 10^{-16} \text{см}^2$				
			[I0]	[II]	[I2]	[I3]	[I4]
6^3P_1 " " " " " " " " " " " " " " " " " "	9s	-0,02	2,7	22	4,5	38,5	$0,7^I$
	8s	0,05	0,9	3,5		4,92	$0,1^I$
	7s	0,17	0,7			2,30	
	6s	0,37	0,5			0,26	
	8d	-0,04	3,0	22		31,4	
	7d	0,03	2,4	14	18	4,50	
	6d	0,13	2,0			2,87	
	5d	0,29	1,8			0,17	
	4d	0,60	1,7			0,02	
	8p	0,01	0,2	(0,5)	$8 \cdot 10^{-3}$	9,35	
6^3P_0 " "	7s	-0,05					5^I
	6p	0,03					$0,7^I$

I по измерениям в условиях высокочастотного разряда

ности создания инверсной заселённости на некоторых переходах натрия при облучении смеси Hg-Na линией 253,7 нм. Столкновительное заселение уровней натрия в данной смеси исследовалось не только при оптическом возбуждении, но и при возбуждении электронным пучком [83] и в условиях высокочастотного разряда [14, 84].

В табл. 2 приведены полученные различными авторами значения эффективных сечений ударов 2-го рода в смеси Hg-Na для некоторых уровней натрия. Самые большие сечения получены для уровней натрия 9S и 8D, энергетически расположенных почти в резонансе с уровнем ртути 6^3P_1 (ΔE равно -0,02 эВ и -0,04 эВ соответственно). По таблице видно также, что имеются значительные расхождения между результатами, относящимися к одинаковым процессам. Например, сечения возбуждения уровней натрия 9S и 8P по данным различных исследователей расходятся больше, чем на порядок величин.

Расхождения между результатами различных авторов во многом могли быть обусловлены трудностью точного учёта вторичных процессов, влияющих на заселённость уровней ртути и натрия. Во-первых, трудности возникали при оценке роли каскадных переходов натрия. Сенсibilизированное излучение с высоких nP -уровней натрия ($n = 7-10$) очень слабое [85], а флуоресценция линий с F -уровней вообще не наблюдалась. В работе [13] для оценки роли каскадов предполагалось, что заселённость F -уровней равна заселённости соседних D -уровней, с которых наблюдалась флуоресценция. Ввиду трудностей точного учёта роли каскадов, в работе [11] в двухуровневом приближении (II) даны эффективные сечения только для высоких уровней натрия (8-10)S и (7-9)D, заселение которых каска-

дами маловероятно. Было оценено, что при заселении уровней натрия с энергиями возбуждения ниже 4,6 эВ, каскадные переходы играют основную роль, а резонансный уровень натрия 3P сто-процентно заселяется каскадами.

Другим фактором, препятствующим получению более точных значений $\bar{Q}_{эф}$, явилось пленение резонансного излучения ртути 253,7 нм в условиях экспериментов. В смеси Hg-Na, так же как в смеси Hg-Cd, трудно правильно оценить требуемую поправку за счёт пленения. Краулина и Янсон [I I] объективно считали, что их данные несколько завышены ввиду пленения линии 253,7 нм. Чайковский и соавторы [I 3] утверждали, что в условиях их экспериментов пленение излучения не имело места, поскольку отношение интенсивностей линий флуоресценции Na 439,3 нм (8D → 3P) и Hg 253,7 нм ($6^3P_1 + 6^1S_0$) оставалось постоянным, изменяя температуру отростка со ртутью в диапазоне 20–110 С. Но при наличии в сосуде флуоресценции амальгамы, изменение температуры ртутного отростка могло и не привести к заметному изменению концентрации паров ртути. Поэтому вероятно, что пленение линии 253,7 нм имело место и в условиях этой работы. Тем не менее, результаты работы [I 3] представляются наиболее надёжными, так как в ней удалось провести измерения при более низких концентрациях атомов в смеси Hg-Na по сравнению с другими работами.

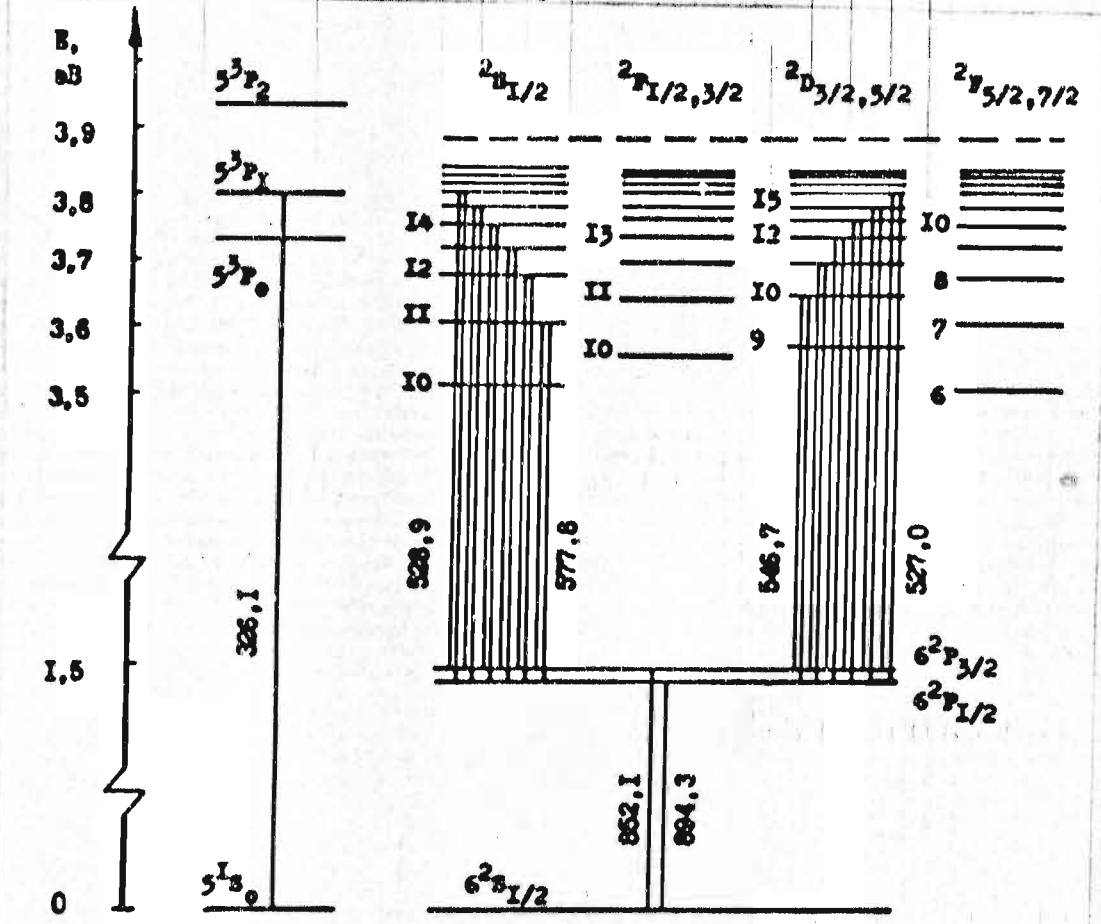
Во всех упомянутых на табл. 2 работах, за исключением [I 2], расчёты $\bar{Q}_{эф}$ проводились с использованием вероятностей переходов натрия по данным Андерсона и Зилитиса [86]. Результаты недавних экспериментов [87, 88] подтвердили правильность этих данных. Раутиан и Хайкин [I 2] использовали

в расчётах менее достоверные вероятности переходов, отличающихся от данных в работе [86]. Это явилось ещё одним фактором, способствующим расхождению сечений возбуждения некоторых уровней натрия.

Пока не выяснен вопрос, насколько выполнено в смеси паров Hg-Na предположение о спонтанном распаде уровней натрия, возбуждённых выше резонансного 3P уровня. Недавно было обнаружено, что высоковозбуждённые щелочные атомы, в том числе атомы натрия на уровнях (6-9)S и (5-8)D, обладают чрезвычайно высокой эффективностью неупругих столкновений с невозбуждёнными атомами того же или иного сорта ($\bar{\sigma} \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2$) [89 - 94]. По этой причине в щелочных парах наблюдается понижение или отсутствие паров ртути. В смеси паров ртути наблюдается отступление от спонтанного распада высоковозбуждённых уровней уже при концентрациях выше 10^{12} см^{-3} . Напомним, что во всех экспериментах по сенсibilизированной флуоресценции смеси Hg-Na концентрация атомов натрия была по крайней мере на порядок больше.

§ 1.2.3. Смесь паров кадмия и цезия

В 1957 году Фридрихом и Зейвертом [95] впервые была показана возможность столкновительного возбуждения уровней цезия при облучении смеси паров Cd-Cs резонансной линией кадмия 326,1 нм. В спектре сенсibilизированной флуоресценции наиболее интенсивными были линии с высоких ($n = 10 - 16$)D - уровней цезия, менее интенсивными оказались линии с S - и F - уровнями. Характерно, что в смеси Cd-Cs столкновениями заселялись уровни, тесно примыкающие к границе ионизации цезия



Cd

Cs

Рис. 4. Упрощённая схема уровней атомов кадмия и цезия

Таблица 3.

Эффективные сечения возбуждения $n^3D_{5/2}$ уровней цезия в смеси паров Cd-Cs

n	$\Delta E(5^3P_I),$ эВ	$\bar{Q}_{эф}(5^3P_I), 10^{-16} \text{ см}^2$	
		[26]	[27]
I5	-0,01	II	4,5
I4	0,01	9,6	2,5
I3	0,03	II	1,7
I2	0,06	23	0,80
II	0,09	23	0,26

(рис. 4). По сравнению со смесью Hg-Na, в смеси Cd-Cs количество линий сенсibilизированной флуоресценции значительно больше. В работе [62], например, в спектре флуоресценции наблюдались 58 линий цезия с уровнями (8-17)S, (6-8)P, (7-17)D и (5-15)F.

Систематические количественные измерения в смеси Cd-Cs были начаты в 1968 году Шайцаном и Краулиной [26] и затем продолжены и расширены Карташевой и Краулиной [27]. Полученные в этих работах эффективные сечения возбуждения некоторых D-уровней цезия атомами кадмия 5^3P_1 приведены в таблице 3.

Существенные расхождения в результатах обеих работ обусловлены в первую очередь развитием методики экспериментов за последние десять лет. Они могут служить наглядным примером влияния условий эксперимента на получаемые результаты. В частности, измерения в [26] проводились при отпаянном сосуде флуоресценции, а в [27] - при непрерывной откачке сосуда от возможных примесей (температура стеклянных сосудов была 530-560 K). Концентрация невозбужденных атомов кадмия и цезия в условиях работы [27] была в несколько раз ниже по сравнению с работой [26]. Кроме того, в работе [27] помимо измерений интенсивности линий флуоресценции в смеси Cd-Cs проводились дополнительные эксперименты для учёта пленения резонансного излучения, а также роли метастабильных атомов кадмия и заряженных частиц при возбуждении уровней цезия (эти эксперименты подробно описаны Карташевой [62]). Учитывая более развитую методику, результаты работы [27] следует считать более надёжными.

Концентрация невозбужденных атомов цезия при исследова-

ниях смеси паров Cd-Cs была с порядком 10^{14} см⁻³, а расчёты эффективных сечений проводились в предположении спонтанного распада возбуждённых уровней цезия (10). Открытым пока остаётся вопрос, насколько оправдано такое предположение. Недавно были обнаружены отступления от спонтанного распада уровней nS , nD и $(n-4)F$ ($n = 9-15$) в чистых парах цезия уже при концентрациях, превышающих 10^{12} см⁻³ [90, 92]. Поэтому необходимо было бы более подробно изучить характер распада уровней цезия также в смеси паров Cd-Cs.

§ 1.2.4. Смеси паров металлов с азотом

Количественные исследования сенсibilизированной флуоресценции проводились не только в бинарных смесях паров металлов, но также в трёхкомпонентных смесях Hg-Na-N₂ [97] и Cd-Cs-N₂ [98]. Добавление азота к смесям, во-первых, способствовало заселению метастабильных атомов ртути и кадмия и дало возможность рассмотреть влияние метастабильных атомов на возбуждение уровней натрия и цезия. Во-вторых, по зависимости сенсibilизированного излучения от давления азота можно было оценить сечения дезактивации возбуждённых уровней щелочных атомов молекулами азота. Прежде чем привести результаты этих исследований, требуется короткий обзор литературных данных о неупругих процессах в смесях Hg-N₂ и Cd-N₂.

В таблице 4 приведены экспериментальные данные о эффективности дезактивации некоторых уровней металлов молекулами азота. Обратим внимание на уровень ртути 6^3P_1 , который молекулами азота тушится очень слабо ($Q_{\phi} \sim 10^{-18} - 10^{-19}$ см²). В

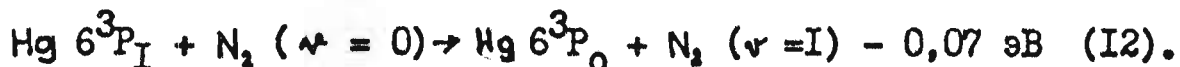
Таблица 4.

Эффективные сечения дезактивации возбуждённых уровней атомов Hg, Cd, Na и Cs молекулами N₂

Уровень	$\bar{Q}_{\text{эф}}, 10^{-16} \text{ см}^2$	Лит.	Уровень	$\bar{Q}_{\text{эф}}, 10^{-16} \text{ см}^2$	Лит.
Hg 6^3P_I	$\leq 4 \cdot 10^{-3}$	99, 100	Na 7D	45,1	97
" "	$\leq 0,03$	101	" "	32	112
" "	0,02	102	Na 8D	25,2	97
Hg 6^3P_0	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	99, 102	" "	18	112
" "	$< 8 \cdot 10^{-6}$	101	Na 5S	27,4	97
" "	$< 2 \cdot 10^{-4}$	103	" "	86	112
Cd 5^3P_I	1,7	19	Na 6S	41,0	97
" "	0,3 - 3	104	" "	84	112
" "	0,026	105	Na 7S	15,7	97
" "	0,021	106	" "	82	112
" "	0,2	107	Na 8S	94,7	97
Na 3P	<u>40,3</u>	108	Na 9S	54,8	97
" "	<u>43</u>	109	" "	104	112
" "	40,8	97	Cs 6P	60	113
" "	<u>36,6</u>	111	" "	<u>63,5</u>	114
4D	37,7	97	Cs $6^2P_{3/2}$	<u>77</u>	115
Na 5D	7,3	97	Cs $6^2P_{1/2}$	<u>69</u>	115
" "	43	112	Cs 5D	66	113
Na 6D	10,2	97			
" "	36	112			

Примечание. Подчёркнутые значения $\bar{Q}_{\text{эф}}$ характеризуют эффективность тушения уровней, т.е. полную передачу их энергии возбуждения колебательно-возбуждённым состояниям молекул, исключая вторичные процессы перераспределения энергии на другие уровни и каскадные процессы.

смеси Hg-N₂ значительно эффективнее ($\bar{\sigma}_{\text{эф}} \sim 10^{-16} \text{ см}^2$, табл. 5) проходит процесс перераспределения энергии по схеме [38, II6]:



Образовавшиеся в этом процессе метастабильные атомы ртути 6^3P_0 азотом практически не тушатся ($\bar{\sigma}_{\text{эф}} \sim 10^{-21} - 10^{-22} \text{ см}^2$); маловероятно также обратное столкновительное перераспределение энергии на уровень 6^3P_I ($\bar{\sigma}_{\text{эф}} 10^{-20} \text{ см}^2$). Поэтому при оптическом возбуждении уровня 6^3P_I присутствие молекул азота к парам ртути способствует эффективной столкновительной перекачке энергии на метастабильное состояние 6^3P_0 . В условиях непрерывного возбуждения смеси Hg-N₂ концентрация метастабильных 6^3P_0 атомов ртути может даже превышать концентрацию оптически возбуждённых 6^3P_I атомов [I02, II6].

На рис. 5 показано относительное изменение концентрации атомов Hg 6^3P_0 с давлением азота при облучении смеси Hg-N₂ линией 253,7 нм. Значение N (6^3P_0) резко возрастает при повышении давления азота до приблизительно 1 мм рт. ст. и мало меняется с дальнейшим ростом давления.

Эффективность дезактивации азотом резонансного уровня кадмия 5^3P_I тоже невысокая. По весьма расходящимся данным различных авторов (табл. 4), эффективное сечение имеет порядок $10^{-18} - 10^{-16} \text{ см}^2$. При этом пока не выделены возможные процессы перемешивания на другие уровни кадмия, например, на уровень 5^3P_0 . В работах [I05, I23, I24] сообщалось о наблюдении резкого повышения концентрации метастабильных 5^3P_0 атомов, если к парам кадмия в условиях оптического возбуждения уровня Cd 5^3P_I добавлялся азот. Предполагалось, что это вызвано стол-

Таблица 5.

Эффективные сечения перераспределения энергии возбуждения по 6^3P - подуровням ртути при столкновениях с молекулами азота

Начальное состояние	Конечное состояние	$\bar{Q}_{\text{эф}}, 10^{-16} \text{ см}^2$	Лит.
6^3P_I	6^3P_0	0,72	99
		< 1	118
		0,62	119
		0,36	120
6^3P_0	6^3P_I	$4,18 \cdot 10^{-4}$	99
		$3,8 \cdot 10^{-4}$	102
		$\sim 10^{-4}$	121
6^3P_2	$6^3P_{I,0}$	$5 \cdot 10^{-6}$	99,122

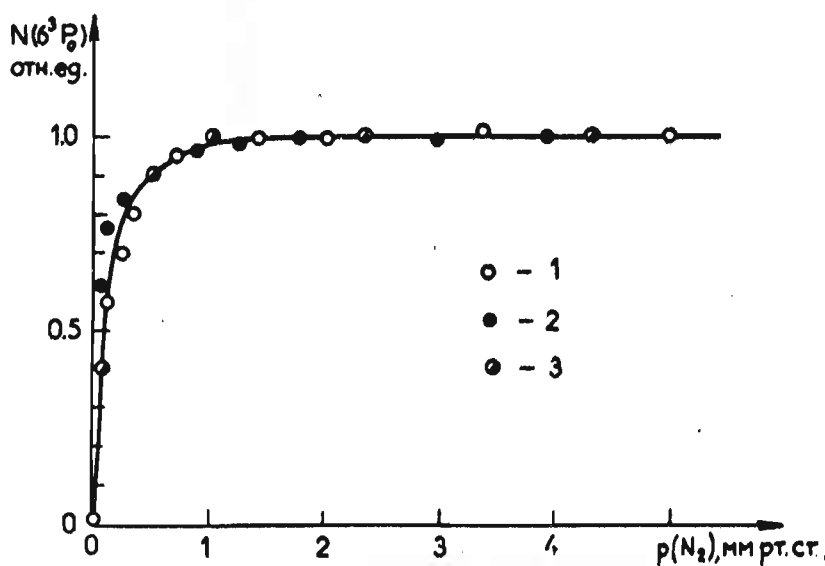


Рис. 5. Зависимость заселённости метастабильного уровня ртути 6^3P_0 от давления азота при оптическом возбуждении уровня 6^3P_I в смеси Hg-N₂. 1 - работа [19], 2 - [116], 3 - [117]

кновительным перераспределением энергии возбуждения по подуровням кадмия $5^3P_{1,0}$ - подобно процессу (I2), только без изменения колебательного состояния молекул N_2 . Так как разность энергий возбуждения уровней 5^3P_1 и 5^3P_0 составляет лишь 0,07 эВ (что сравнимо со средней кинетической энергией частиц), процесс может иметь высокую эффективность [I9, I06, I26]. Но в литературе не удалось найти количественных данных о эффективном сечении (или константы скорости) перемешивания уровней $Cd\ 5^3P_{1,0}$ молекулами азота. Нет данных также о эффективности тушения азотом метастабильного уровня $Cd\ 5^3P_0$.

Заселение метастабильного 3P_2 уровня ртути или кадмия при облучении смесей $Hg-N_2$, $Cd-N_2$ линиями 253,7 нм, 326,1 нм экспериментально не обнаружено [I05, II6, II7, I23, I24]. Уровень ртути 6^3P_2 энергетически расположен на 0,58 эВ "выше", чем 6^3P_1 . В случае атомов кадмия разность энергий между уровнями 5^3P_1 и 5^3P_2 составляет 0,14 эВ. В обоих случаях недостаток энергии возбуждения превышает среднюю кинетическую энергию частиц ($E_k \approx 0,07$ эВ), поэтому столкновительное заселение уровней 3P_2 в смесях $Hg-N_2$ и $Cd-N_2$ маловероятно.

Таким образом, смеси $Hg-N_2$ и $Cd-N_2$ обладают характерной особенностью - при их облучении одной резонансной линией ртути (кадмия), заселяется не один, а два атомные уровня, т.е. уровни 3P_1 и 3P_0 . Накопление части энергии оптического возбуждения на метастабильных уровнях $Hg\ 6^3P_0$ или $Cd\ 5^3P_0$ происходит также в трёхкомпонентных смесях, в частности - возбуждая линией 253,7 нм смесь $Hg-Na-N_2$ или линией 326,1 нм смесь $Cd-Cs-N_2$. Рассматривая заселённость уровней щелочных атомов в этих смесях, требуется учёт по крайней мере трёх

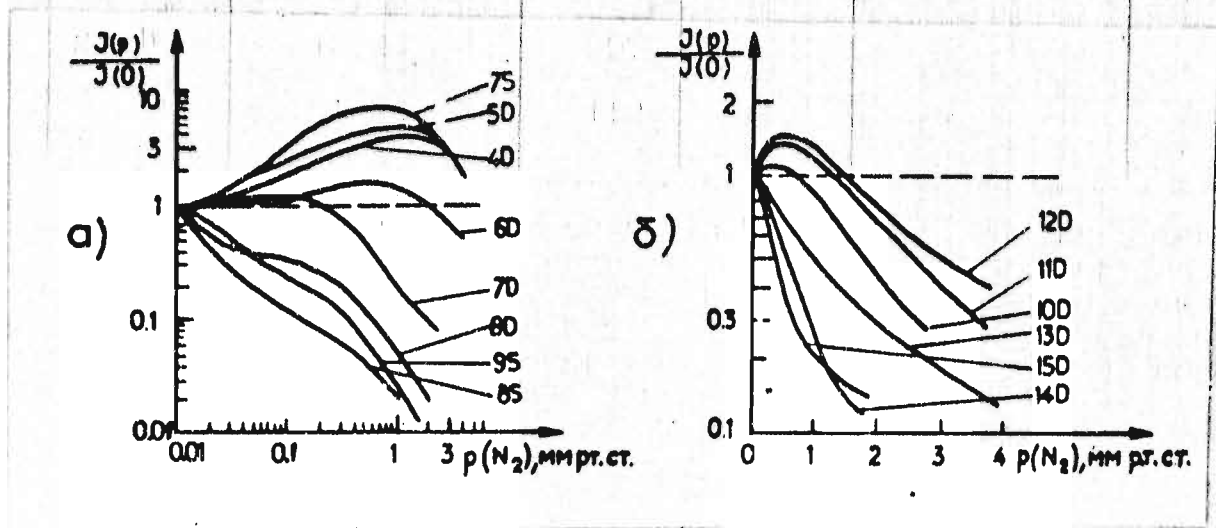


Рис. 6. Относительные изменения интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции натрия и цезия с добавлением примесей азота:

- а) смесь Hg-Na-N₂ [97];
- б) смесь Cd-Cs-N₂ [98].

столкновительных процессов: а) с оптически возбужденными 3P_1 атомами ртути (кадмия), б) с метастабильными 3P_0 атомами ртути (кадмия), в) с молекулами азота. Процессы (а), (б) ведут к возбуждению уровней натрия (цезия), а процесс (в) — к их столкновительной дезактивации. Качественное подтверждение такой трёхуровневой модели передачи энергии дали исследования сенсibilизированной флуоресценции при добавлении азота к смесям паров Hg-Na и Cd-Cs (рис. 6). Снижение интенсивности линий натрия и цезия с добавлением азота авторами интерпретировалось как следствие столкновительной дезактивации соответствующих уровней. Повышение интенсивности, наблюдаемое у некоторых линий при сравнительно низком давлении азо-

та, объяснялось дополнительным возбуждением уровней натрия и цезия метастабильными 3P_0 атомами ртути и кадмия.

При $p(N_2) > 1$ мм рт. ст. в смеси Hg-Na-N₂ наблюдалось снижение интенсивности всех без исключения линий флуоресценции натрия (рис. 6, а). Чайковский и соавторы [97] полагают, что в этой области с ростом давления азота концентрация возбуждённых атомов ртути 6^3P_1 и 6^3P_0 в смеси не менялась. Поэтому считалась постоянной и вероятность возбуждения уровней натрия с повышением давления азота. Единственной причиной снижения интенсивности линий натрия при $p(N_2) > 1$ мм рт. ст. предполагались тушащие соударения с молекулами азота. Методом Штерна-Фольмера [110], по кривым спада интенсивности линий сенсibilизированной флуоресценции, были впервые оценены сечения тушения ряда уровней натрия (табл.4).

Подобным образом в работе Карташевой [98] измеренные зависимости в смеси Cd-Cs-N₂ (рис. 6, б) использовались для оценки сечения тушения азотом высоковозбуждённых уровней цезия. Для n^2D уровней цезия было оценено $\bar{Q}_{эф} \sim (2,5-9,5) \cdot 10^{-15}$ см², а для n^2F уровней $\bar{Q}_{эф} \sim (2-5) \cdot 10^{-15}$ см², где $n = 7-15$. Кроме того, по характеру изменения интенсивности линий флуоресценции с давлением азота были рассчитаны эффективные сечения возбуждения уровней цезия отдельно атомами кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 [27, 124]. Расчёты велись в рамках трёхуровневой модели, т.е. с учётом трёх указанных на стр. 36 столкновительных процессов. Согласно полученным результатам, атомами Cd 5^3P_1 наиболее эффективно возбуждаются энергетически близкорасположенные уровни (например, Cs 15D, 14D - табл. 3). Атомами Cd 5^3P_0 , в свою очередь, наиболее

эффективно возбуждаются те уровни цезия, которые энергетически близкорасположены метастабильному уровню 5^3P_0 кадмия (например, Cs I2D, I1D).

§ 1.2.5. Инверсная заселённость в условиях сенсibilизированной флуоресценции

В 1960 году Раутиан и Соболевман [82] по теоретическим соображениям пришли к выводу о возможности создания инверсной заселённости на переходах натрия 8P-8S (30,2 мкм) и 8P-7S (7,77 мкм) при облучении смеси паров Hg-Na линией 253,7 нм. Изучая этот вопрос экспериментально, Краулиня [127] обнаружила в условиях сенсibilизированной флуоресценции смеси Hg-Na инверсию не на этих, а на двух других инфракрасных переходах натрия: 9S -8P (36,3 мкм) и 8P-7D (102,2 мкм). В условиях высокочастотного разряда смеси Hg-Na (с добавкой гелия при давлении 0,05 мм рт. ст.) была получена инверсная заселённость на переходах натрия 7S -6P (14,0 мкм), 9S -8P (36,3 мкм) и 6P-5D (39,3 мкм) [14, 84]. О получении генерации на каком-либо из этих переходов пока не сообщалось.

В 1974 году появилось сообщение [128] о создании первого столкновительного лазера на парах металлов с оптической накачкой. Активной средой лазера, генерирующего в непрерывном режиме на линии 546,1 нм, явилась смесь Hg-N₂, которая облучалась коаксиальной безэлектродной лампой с парами ртути. Верхний уровень лазерного перехода 7^3S_1 заселялся за счёт поглощения двух фотонов (253,7 нм и 404,7 нм - рис. 2), а нижний уровень 6^3P_0 опустошался за счёт дезактивирующих стол-

кновений с молекулами азота ($\bar{Q}_{\text{эф}} = 6,1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [I29]). Молекулы азота, сталкиваясь с атомами ртути 6^3P_1 , способствовали заселению уровня 6^3P_0 (I2). Этим обеспечилась высокая эффективность второй ступени оптической накачки (404,7 нм). Авторам удалось получить заселённость уровня Hg 7^3S_1 с порядком $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$, и мощность генерации лазера достигла 2-3 мВт.

Генерация линии 546,1 нм в смеси Hg-N₂ была получена также при оптической накачке ртутными гербицидными лампами [I30]. Обнаружено [I31], что путём изменения давления азота в активной среде лазера возможно осуществить плавное сканирование частоты генерации в диапазоне 150 МГц. Работая при фиксированном давлении азота, лазер может быть применён в качестве эталона частоты.

Результаты этих работ демонстрируют не только принципиальную возможность создания столкновительных лазеров на парах металлов при оптической накачке, но и целесообразность дальнейших исследований в этом направлении. Первым этапом таких исследований является поиск новых смесей паров, в которых при оптическом возбуждении образуется инверсная заселённость, желательна в видимой области спектра.

§ 1.3. ИМПУЛЬСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

За последние годы в литературе резко возросло количество сообщений, посвящённых исследованию радиационных и столкновительных свойств возбуждённых атомов методом импульсной флуориметрии. Основная идея метода - определить из экспери-

мента не только интенсивность флуоресценции атомных линий, но также временную зависимость интенсивности. Для реализации этого возбуждение атомных уровней осуществлялось импульсами излучения. Далее, пользуясь устройством регистрации с временным разрешением, определялась форма импульсов линий излучения.

Связь между импульсами возбуждения ($J_0(t)$) и флуоресценции с i -ого атомного уровня ($J_i(t)$) в общем виде следующая:

$$J_i(t) = \int_0^t J_0(t-t') D_i(t') dt' \quad (13).$$

Функция $D_i(t)$ (называемая передаточной функцией или импульсной характеристикой [I32, I33]) характеризует временную зависимость заселения i -ого уровня после возбуждения δ -импульсом. В наиболее простых случаях, например, при радиационном распаде оптически возбужденного уровня, передаточная функция выражается затухающей экспонентой [32, 38]:

$$D_i(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (14),$$

где τ_i - среднее время жизни i -ого уровня, A - постоянная, не зависящая от времени. Подобное выражение применимо и при столкновительной дезактивации i -ого уровня частицами примеси X , только измеряемое в этом случае время жизни τ_i' определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_i'} = \frac{1}{\tau_i} + N(X) \langle Q_{it} \nu_r \rangle \quad (15),$$

где $N(X)$ - концентрация тушащих частиц, Q_{it} - сечение столкновительной дезактивации уровня. В условиях столкновительного возбуждения i -ого уровня вид функции $D_i(t)$ более сложный

и будет подробнее рассмотрен в § 2.5.

Таким образом, при экспериментальном измерении импульсов $J_e(t)$ и $J_i(t)$ имеется возможность определения таких важных физических параметров, как спонтанные и эффективные времена жизни атомных уровней (I3), (I4) или сечения их столкновительной дезактивации (I5). Импульсным методом в принципе можно количественно характеризовать и другие неупругие процессы, пользуясь при обработке результатов более сложным математическим аппаратом.

Далее рассмотрим литературные данные о импульсных исследованиях флуоресценции паров металлов, основное внимание уделяя атомам ртути, кадмия, натрия и цезия.

§ I.3.I. Измерения времён жизни возбуждённых уровней

В работах [71, I34, I35] при импульсном оптическом возбуждении резонансных уровней ртути 6^3P_I , натрия $3^2P_{I/2,3/2}$ и калия $4^2P_{I/2,3/2}$ проводились измерения времён жизни данных уровней в широком диапазоне концентрации невозбуждённых атомов. Было обнаружено, что при $N > 10^{11} \text{ см}^{-3}$ измеряемые времена жизни резко возрастали с повышением концентрации атомов (рис. 7). Это объяснялось как следствие пленения резонансного излучения. Размеры флуоресцентного объёма в экспериментах были с порядком несколько миллиметров. Ход измеренных кривых при относительно низких концентрациях ($N < 10^{12} \text{ см}^{-3}$) имел качественное согласие с теорией пленения Милна [I36], а при более высоких концентрациях - с теорией Холстейна [72]. Подобные результаты дали измерения эффективных времён жизни

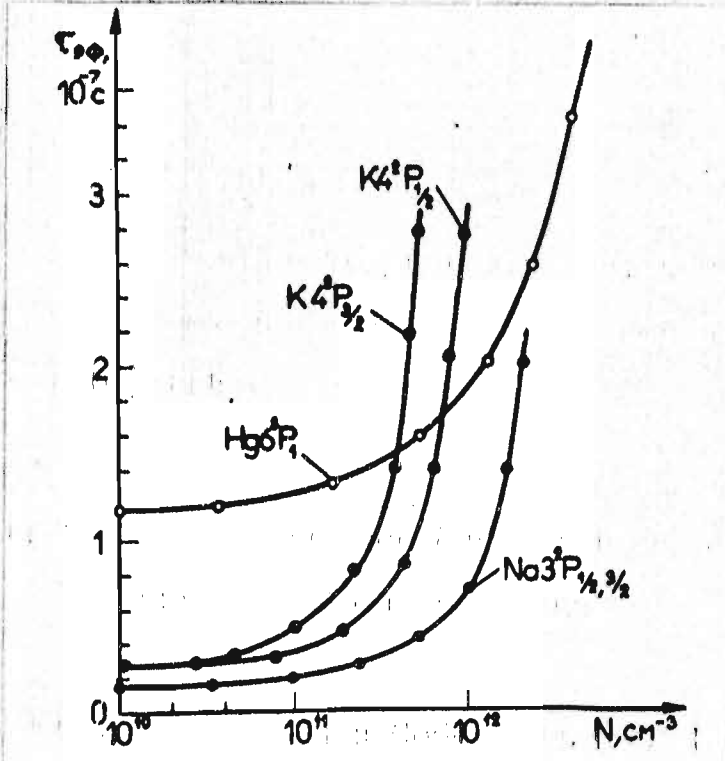


Рис. 7. Зависимость эффективных времён жизни резонансных уровней ртути [71], натрия [134] и калия [135] от концентрации невозбуждённых атомов.

Таблица 6.

Спонтанные времена жизни резонансных уровней ртути, кадмия, натрия, калия и цезия (экспериментальные данные)

Уровень	$\tau_{\text{сп}} \cdot 10^{-9} \text{ с}$	Лит.
1	2	3
$\text{Hg } 6^3\text{P}_1$	117 ± 1	71
"	115 ± 5	140
"	118 ± 1	141
"	$117,4 \pm 1,0$	142
"	120 ± 1	143
$\text{Cd } 5^3\text{P}_1$	$(2,49 \pm 0,13) \cdot 10^3$	144

Продолжение таблицы 6.

I	2	3
$\text{Cd } 5^3\text{P}_I$	$(2,32 \pm 0,17) \cdot 10^3$	I45
"-	$(2,39 \pm 0,04) \cdot 10^3$	I46
$\text{Na } 3^2\text{P}_{I/2,3/2}$	$15,9 \pm 0,2$	I09
"-	$16,3 \pm 0,4$	I34
"-	$16,3 \pm 0,5$	I47
"-	$16,0 \pm 0,5$	I48
"-	$16,1 \pm 0,6$	I49, I50
$\text{K } 4^2\text{P}_{I/2,3/2}$	$27,7 \pm 0,8$	I35
"-	$26,0 \pm 0,5$	I48
"-	$27,1 \pm 0,9$	I49
"-	$27,8 \pm 0,5$	I50
$\text{K } 4^2\text{P}_{3/2}$	$26,3 \pm 1,0$	I51
$\text{K } 4^2\text{P}_{I/2}$	$25,0 \pm 0,3$	I51
$\text{Cs } 6^2\text{P}_{I/2,3/2}$	$32,7 \pm 1,5$	I48
"-	$30,5 \pm 0,7$	I50
"-	$29,4 \pm 2,6$	I52
"-	33	I53

резонансных уровней натрия и ртути в других работах [I37 -
- I40].

Измеряемые величины τ менялись мало с концентрацией невозбуждённых атомов Hg, Na и K при $N < 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Путём экстраполяции кривых (рис. 7) к нулевой концентрации, авторами были найдены спонтанные времена жизни резонансных уровней Hg 6^3P_1 , Na $3^2P_{1/2, 3/2}$ и K $4^2P_{1/2, 3/2}$. Сравнение этих результатов с экспериментальными данными других авторов даёт неплохое согласие (табл. 6).

Как видно по таблице, спонтанные времена жизни резонансных уровней щелочных атомов измерены неоднократно и с высокой точностью. Что касается более высоких (в частности, S и D) уровней, то долгое время имелись только теоретические расчёты их времён жизни. Недавно в зарубежной литературе появились сообщения об экспериментальном определении спонтанных времён жизни высоковозбуждённых щелочных атомов при помощи импульсных лазеров на красителях [87, 88, 90, I54-I60]. Результаты относительно nS и mD уровней натрия (n = 5-13, m = 4-13), калия (n = 6-11, m = 5-9) и цезия (n = 8-14, m = 7-14) приведены в приложении 2.

§ I.3.2. Исследования импульсным методом неупругих столкновений возбуждённых атомов металлов

Методика импульсной флуориметрии нашла широкое применение в исследованиях эффективности столкновительной дезактивации уровней в парах металлов и в смесях паров с газами. Больше всего в таком аспекте исследовались первые резонансные

уровни ртути [99, 100] и натрия [108] (табл. 4), а также ряда других металлов - рубидия [61], меди [162], таллия [163], магния [164], свинца [165]. Кроме того, по методике импульсного возбуждения резонансной флуоресценции было доказано отсутствие тушения инертными газами уровней ртути 6^3P_1 [100], калия $4P$ [135] и натрия $3P$ [166].

Столкновительная дезактивация уровней исследовалась не только при их одноступенчатом импульсном оптическом возбуждении, но также при использовании других оптических способов импульсного заселения уровней. Тут следует отметить работы [167-170], в которых первые и вторые резонансные уровни щелочных атомов заселялись при импульсной фотодиссоциации щелочных галогенидов (NaJ, LiJ). По измерениям временной зависимости резонансной флуоресценции в этих работах удалось определить эффективность тушения уровней молекулярными газами при разных кинетических энергиях сталкивающихся частиц.

Надо отметить также работу Филлипса [171], в которой методика импульсной флуоресценции применялась для изучения столкновительной дезактивации метастабильного уровня ртути 6^3P_0 . Импульсное заселение метастабильного уровня осуществлялось за счёт оптического возбуждения уровня 6^3P_1 импульсами линии 253,7 нм и неупругих соударений атомов Hg 6^3P_1 с молекулами азота (N_2). К смеси Hg- N_2 добавлялся исследуемый тушащий газ, а кинетика дезактивации уровня 6^3P_0 исследовалась по импульсной флуоресценции ртутной линии 546,1 нм ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$) при "перекачке" энергии возбуждения от уровня 6^3P_0 на 7^3S_1 за счёт облучения смеси лазерной линией 404,7 нм. Результаты этих экспериментов хорошо согласовались с данны-

ми, полученными методами поглощения [101, 172] и сдвига фаз [173].

За последние два-три года развернулись импульсные исследования дезактивации высоких уровней щелочных атомов при лазерном возбуждении. В работе [91] лазерными импульсами заселялись nP уровни ($n = 12-22$) в парах рубидия, что дало возможность оценить сечения дезактивации этих уровней собственными атомами ($\bar{Q}_{sp} \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2$) и инертными газами ($\bar{Q}_{zg} \sim 10^{-15} \text{ см}^2$). Дич и соавторы [90] проводили исследования дезактивации nS и nD ($n = 8-14$) уровней цезия при импульсном двухступенчатом оптическом возбуждении. Сечения неупругих соударений с собственными атомами, как и в случае рубидия, оказались с порядком $10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2$, т.е. чрезвычайно высокими. О высокой эффективности подобных процессов в парах калия свидетельствуют результаты работы [93], в которой импульсное заселение высоких nS и $(n-2)D$ уровней калия ($n = 13-26$) осуществилось способом двухфотонного поглощения лазерных импульсов.

В 1978 году Г.Ф.Галлахером с сотрудниками [112, 174] проводились первые импульсные исследования столкновительной дезактивации молекулами азота уровней натрия $(5-9)S$ и $(5-8)D$ методом двухступенчатого лазерного возбуждения. Отметим, что до этого времени в литературе имелась только одна работа по данному вопросу, выполненная в условиях сенсобилизированной флуоресценции смеси $Hg-Na-N_2$ [97]. Полученные импульсным методом новые данные весьма существенно отличались от предыдущих результатов (табл. 4). По мнению авторов работ [112, 174], отличия обусловлены пренебрежением возможностью засе-

ления уровней натрия в смеси Hg-Na-N₂ вследствие столкновительного перераспределения энергии от других возбуждённых уровней натрия. Можно добавить, что отличию вероятно способствовало также пренебрежение каскадными процессами, роль которых с изменением давления азота в смеси Hg-Na-N₂ могла существенно меняться. Учитывая более развитую методику экспериментов, данные Галлахером с соавторами сечения дезактивации представляются более надёжными. Они кроме того имеют качественное согласие с теоретическими расчётами в рамках модели пересечения кривых [I75].

Кроме изучения столкновительной дезактивации, метод импульсной флуорометрии применялся также при исследованиях процессов столкновительной передачи энергии другим уровням атомов металлов. Такие процессы можно разделить на две группы: а) процессы перераспределения энергии по уровням одного атома; б) процессы передачи энергии уровням атомов другого сорта.

Говоря о импульсных исследованиях процессов перераспределения, следует упомянуть работу Сэмсона [I02], выполненную ещё в 1932 году. Возбуждая смесь Hg-N₂ механически модулированным излучением ртутной лампы, он наблюдал длительное ($\tau \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ с) послесвечение линии резонансной флуоресценции 253,7 нм. Автор полагал, что причиной этого явилось возбуждение уровня 6^3P_1 в результате столкновений метастабильных атомов ртути 6^3P_0 с молекулами азота. По измерениям длительности послесвечения он определил эффективность данного процесса. Повторение подобных экспериментов в 1972 году, при

использовании современной импульсной техники [99], дало очень сходные результаты (табл. 5). Импульсные исследования перераспределения энергии по уровням $\text{Hg } 6^3\text{P}_{1,0}$ проводились также в работах [121, 176]. Облучая смесь Hg-N_2 импульсами линии 253,7 нм, в этих работах кроме атомной резонансной флуоресценции при $p(\text{N}_2) > 30$ мм рт. с. наблюдалось свечение молекулярных полос 335 нм ($\text{Hg}_2 \ 3^1\text{I}_4 \rightarrow \Sigma^+_g$) и 485 нм ($\text{Hg}_2 \ 3^1\text{O}^+_v \rightarrow \Sigma^+_g$). Обработка результатов импульсных измерений позволила оценить вероятности образования и распада возбуждённых молекул ртути в смеси Hg-N_2 .

Импульсные исследования процессов столкновительного перераспределения проводились и в других смесях, в том числе в смесях щелочных паров с инертными или молекулярными газами. Вследствие эффективного перемешивания в столкновениях с атомами инертных газов, наблюдались одинаковые временные зависимости распада энергетически близких уровней разных конфигураций в смесях Cs-Xe [177, 178] и Na-He, Ne, Ar [89, 179]. Подобное явление было обнаружено в атомно-молекулярных смесях Na-N_2 и Na-CO [180]. Найденные согласно импульсным измерениям сечения перемешивания высоких D уровней натрия ($n = 7-15$) с соседними $n, l \geq 2$ уровнями оказались с порядком 10^{-13} см² - как при столкновениях с атомами, так и с молекулами.

Пока единственной работой, где количественно изучалось столкновительное перераспределение энергии между далеко отстоящими уровнями одинаковых щелочных атомов, является работа Галлахера и соавторов [174], опубликованная в 1978 году. При импульсном двухступенчатом возбуждении уровня $\text{Na } 5S$ в

смеси Na-N₂ наблюдались импульсы флуоресценции не только с этого уровня, но и с энергетически нижерасположенных 4P и 3D уровней. Анализ временной зависимости флуоресценции позволил авторам помимо сечений дезактивации (табл. 4) определить сечения перераспределения 5S → 4P, 5S → 3D и 4P → 3D при столкновениях возбуждённых атомов натрия с молекулами азота. Соответствующие значения равны $(32 \pm 8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $(10 \pm 2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $(19 \pm 3) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Таким образом впервые экспериментально показано, что при столкновениях с молекулами атомов, возбуждённых выше первого резонансного уровня, имеют место два конкурирующих процесса - тушение и перераспределение энергии другим, в том числе нижерасположенным уровням.

Значительно меньше импульсным методом пока изучены процессы столкновительной передачи энергии между неодинаковыми атомами в смесях паров металлов. Первая работа в этом направлении была выполнена Сильвиншем [181]. Ему удалось наблюдать импульсы некоторых линий сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Tl и Hg-Cd. Сравнивая формы импульсов линий возбуждения ртути и сенсibilизированной флуоресценции таллия, какие-либо отличия в пределах чувствительности установки не были обнаружены. Но импульс линии сенсibilизированной флуоресценции кадмия 326,1 нм оказался с более длительным послесвечением по сравнению с импульсом оптического возбуждения (рис. 8). Это указало на более сложный механизм заселения уровня Cd 5³P₁ в смеси паров Hg-Cd, но причины сдвига импульсов возбуждения и флуоресценции более подробно не рассматривались.

Следует отметить также работу Богдановой и Марусина

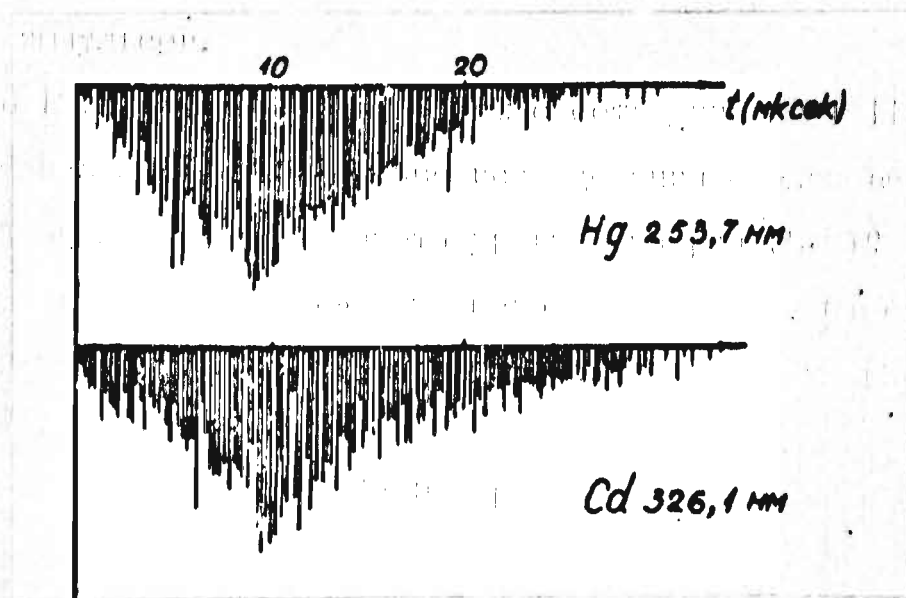
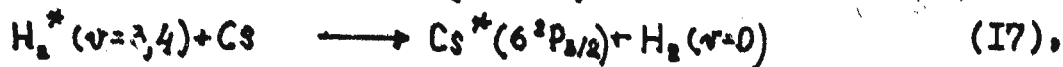
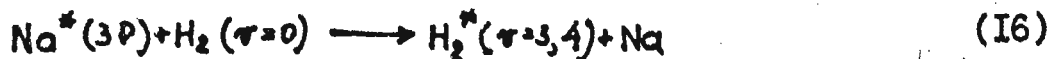


Рис.8. Формы импульсов линий возбуждения и сенсibilизированной флуоресценции смеси паров Hg-Cd [181]

[83], в которой при возбуждении смеси паров Hg-Na импульсами электронной пушки было зарегистрировано свечение линий натрия, обусловленное ударами второго рода с возбужденными атомами ртути. По послесвечению импульсов линий с уровней натрия $9S$ и $7S$ были оценены эффективные времена жизни уровней ртути 6^3P_1 и 6^3P_0 в условиях эксперимента.

Других данных о сенсibilизированной флуоресценции бинарных смесей паров металлов при импульсном возбуждении в литературе не имелось. Что касается трёхкомпонентных смесей, то надо упомянуть работу Дженнингса и соавторов [182]. В ней проводились количественные импульсные исследования передачи энергии в смеси Na-Cs-H₂. Возбуждая смесь импульсами резонансной линии натрия, измерялась временная зависимость сенси-

биллизированного излучения цезия 852,1 нм. Представляя процесс передачи энергии согласно схеме



авторы по скорости затухания флуоресценции цезия при разных давлениях водорода определили константу скорости колебательной релаксации молекул H_2^* ($3,9 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$). Импульсные измерения проводились ещё в трёхкомпонентной смеси Hg-Cd-N_2 [I83]. Результаты этой работы качественно свидетельствовали об участии более долгоживущих состояний, чем $\text{Hg } 6^3P_I$, при столкновительном возбуждении уровня $\text{Cd } 5^3P_I$ в присутствии азота.

§ I.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

За последние годы методом сенсibilизированной флуоресценции оценены эффективные сечения неупругих атомных столкновений в девяти бинарных смесях паров металлов. При этом столкновительная передача энергии в смесях рассмотрена в рамках двухуровневой модели с учётом или без учёта каскадного заселения уровней (§ I.1). Все эксперименты по количественному исследованию сенсibilизированной флуоресценции проведены в режиме непрерывного оптического возбуждения.

Обзор литературных данных о сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Cd , Hg-Ng и Cd-Cs (§ I.2.I -

- I.2.3) показывает, что эффективность и механизм передачи энергии в этих смесях изучены ещё недостаточно. Полученные различными авторами эффективные сечения для одинаковых процессов существенно расходились - в некоторых случаях больше, чем на порядок величин (табл. I-3). Пока отсутствуют количественные данные о роли пленения резонансного излучения в условиях сенсibilизированной флуоресценции. Недостаточно исследована роль метастабильных состояний при заселении уровней, с которых наблюдалось сенсibilизированное излучение. Открытым также остался вопрос о влиянии неупругих соударений на времена распада высокорасположенных уровней натрия и цезия в смесях паров Hg-Na и Cd-Cs. Ещё неясно, в какой мере совокупность вторичных факторов, не учтённых в двухуровневой модели, может повлиять на результаты расчёта эффективных сечений ударов второго рода. Строгих критериев, гарантирующих применимость двухуровневой модели в тех или иных условиях экспериментов, пока в литературе не имеется.

Недостаточно ещё изучены неупругие столкновения с участием метастабильных атомов в смесях паров металлов с азотом (§ I.2.4.). Пока не определена эффективность ударов второго рода атомов ртути 6^3P_0 с атомами натрия в смеси Hg-Na-N₂. Нет количественных данных также о эффективности перемешивания уровней кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 при столкновениях с молекулами азота. Эффективные сечения тушения азотом уровня Cd 5^3P_1 по данным различных авторов расходятся на два порядка величин (табл. 4), а данных об эффективности тушения азотом метастабильного уровня Cd 5^3P_0 в литературе не имеется.

Исследование столкновительного заселения высокорасположен-

ных уровней щелочных атомов при оптическом возбуждении двух- и трёхкомпонентных смесей представляет определённый интерес с точки зрения квантовой электроники. В частности, это связано с поисками новых активных сред для столкновительных лазеров на парах металлов (§ I.2.5). Пока не выявлены возможности столкновительного возбуждения высоких уровней других щелочных атомов, кроме атомов натрия и цезия. Интерес вызывает возможность возбуждения атомов калия при неупругих столкновениях с атомами кадмия 5^3P_1 , 5^3P_0 в смесях Cd-K и Cd-K-N₂. Взаимное расположение уровней атомов кадмия и калия (приложение 3) позволяет ожидать эффективный перенос энергии возбуждения при таких столкновениях.

Таким образом, ещё имеется ряд вопросов о столкновительной передаче энергии в смесях паров металлов, которые требуют дальнейших экспериментальных исследований. Решение некоторых из этих (например, о роли пленения резонансного излучения и переноса возбуждения посредством метастабильных состояний) при непрерывном возбуждении сенсibilизированной флуоресценции крайне затруднено. Более перспективной в этом отношении представляется методика импульсной флуориметрии, которая за последние годы успешно применялась в исследованиях резонансной флуоресценции атомов (§ I.3). Но импульсные исследования сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов пока ещё практически не проводились.

В диссертационной работе были поставлены следующие основные задачи:

I. Создать источники излучения микросекундных импульсов резонансных линий Hg 253,7 нм и Ca 326,1 нм, пригодные для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции. Изу-

чить применимость методов стробирования и многоканального счёта фотонов для регистрации импульсов сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов.

2. Исследовать роль пленения резонансного излучения в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Cd, Hg-Na и Cd-Cs. Дать заключение о возможности применения двухуровневой модели для описания переноса энергии в этих смесях.

3. Изучить влияние неупругих столкновений с метастабильными атомами ртути и кадмия на кинетику заселения уровней атомов в смесях Hg-Na-N₂ и Cd-Cs-N₂. Определить эффективность неупругих столкновений метастабильных атомов ртути 6^3P_0 с атомами натрия в смеси Hg-Na-N₂. Исследовать роль процессов перемешивания и тушения уровней кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 при неупругих столкновениях с молекулами азота.

4. Изучить возможность столкновительного заселения уровней калия при оптическом возбуждении смесей Cd-K и Cd-K-N₂. Дать количественную характеристику эффективности переноса энергии в этих смесях.

5. Изучить возможность создания инверсной заселённости в смесях Hg-Na-N₂, Cd-Cs-N₂ и Cd-K-N₂ при импульсном оптическом возбуждении.

Г Л А В А П

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая схема экспериментальной установки показана на рис. 9. Буквой *S* обозначен источник импульсного возбуждения флуоресценции, подключённый к генератору импульсного питания (ГИП). Возбуждающее излучение фокусировалось в ячейку флуоресценции (ЯФ), содержащую смесь паров. Ячейка нагрева-

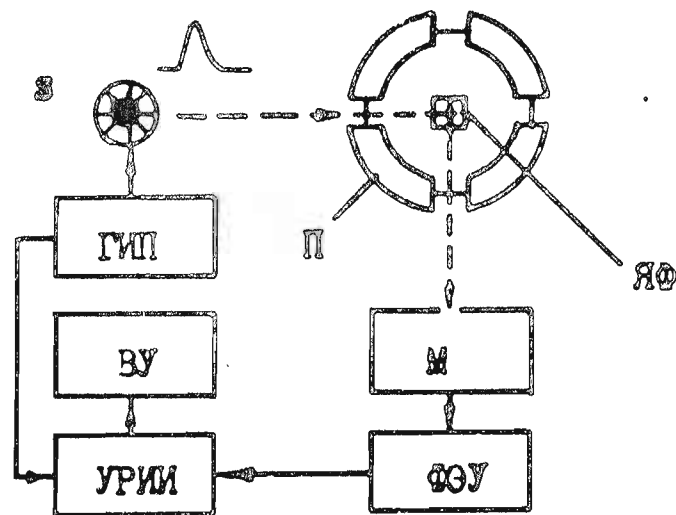


Рис. 9. Общая схема экспериментальной установки:

S - источник импульсного оптического возбуждения, ГИП - генератор импульсного питания, ЯФ - ячейка флуоресценции, П - электрическая печь, М - монохроматор, ФЭУ - фотоэлектронный умножитель, УРИИ - устройство регистрации импульсного излучения, ВУ - выходное устройство.

лась в электрической печи (П) с кварцевыми окнами. Излучение флуоресценции регистрировалось через монохроматор (М) фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) и устройством регистрации импульсного излучения (УРИИ). Результаты измерений формы и интенсивности исследуемых импульсов выводились на выходное устройство (ВУ) – самописец, цифропечатающее устройство или экран электронно-лучевой трубки.

Далее рассмотрим более подробно отдельные элементы экспериментальной установки, а также методику измерений и обработки результатов.

§ 2.1. ИСТОЧНИКИ ИМПУЛЬСНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Источником для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции должен обладать следующими специфическими свойствами:

а) высокая пиковая яркость излучения в пределах узкой спектральной области, соответствующей центру резонансной линии поглощения;

б) малая длительность импульсов излучения – короче или соизмерима с временами жизни исследуемых уровней;

в) по возможности высокая частота следования импульсов (для удобства регистрации);

г) стопроцентная модуляция света (т.е. отсутствие паразитного непрерывного фона);

д) высокая стабильность работы – воспроизводимость фор-

мы, яркости и частоты следования импульсов в течение длительных экспериментов (обычно несколько часов и больше).

Можно отметить, что промышленностью пока не выпускаются импульсные источники излучения длиной 253,7 нм и 326,1 нм, отвечающие вышепредъявленным требованиям [184]. Малоприспособленными в данном случае оказались также методы механической и электрооптической модуляции непрерывного возбуждающего излучения, ранее использованные при импульсных исследованиях резонансной флуоресценции ртути и кадмия [71, 102, 121, 185]. Неудобства работы с механическим модулятором обусловлены громоздкой конструкцией, вибрациями и акустическими шумами, а также трудностью формирования импульсов длительностью короче 10^{-5} с [186]. Применение электрооптического способа модуляции обеспечивает длительность импульсов с порядком 10^{-9} с и даже короче [187]. Но тут возникают значительные потери возбуждающего излучения за счёт поглощения, поляризации и ограниченной апертуры, трудно избавиться от паразитного непрерывного фона.

В поисках пригодных для возбуждения сенсibilизированной флуоресценции импульсных источников, в лабораторных условиях были изготовлены газоразрядные импульсные лампы с парами ртути и кадмия при низком давлении. Лампы различных конфигураций были выполнены из кварца, пользуясь электродами промышленно выпускаемых ламп (ИФП-1200, ДКСШ-1000). Наиболее удачные конструкции разрядного промежутка ртутных импульсных ламп показаны на рис. 10. Пары ртути в лампах поступали от припаянного отростка с каплей жидкой ртути при комнатной температуре ($p = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. [79]). Лампы наполнялись аргоном в качестве буферного газа при давлении 3 ± 1 мм рт. ст.

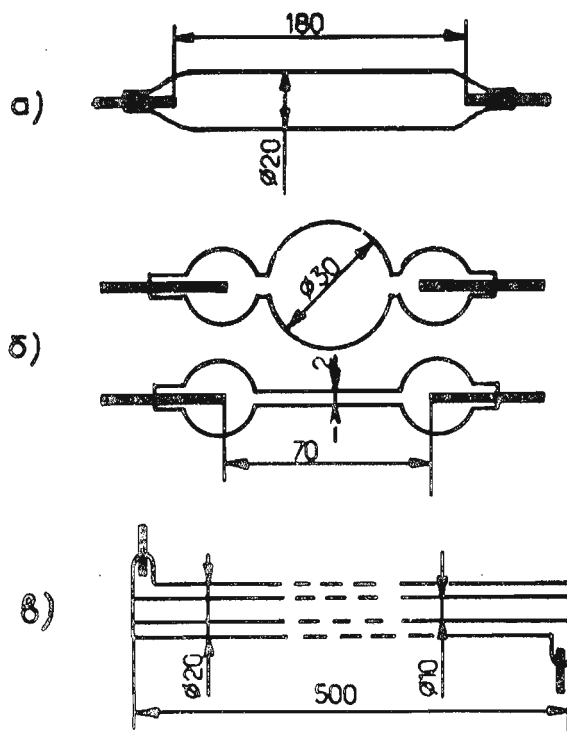


Рис. 10. Импульсные газоразрядные лампы с парами ртути: а - трубчатая; б - плоскопараллельная; в - коаксиальная.

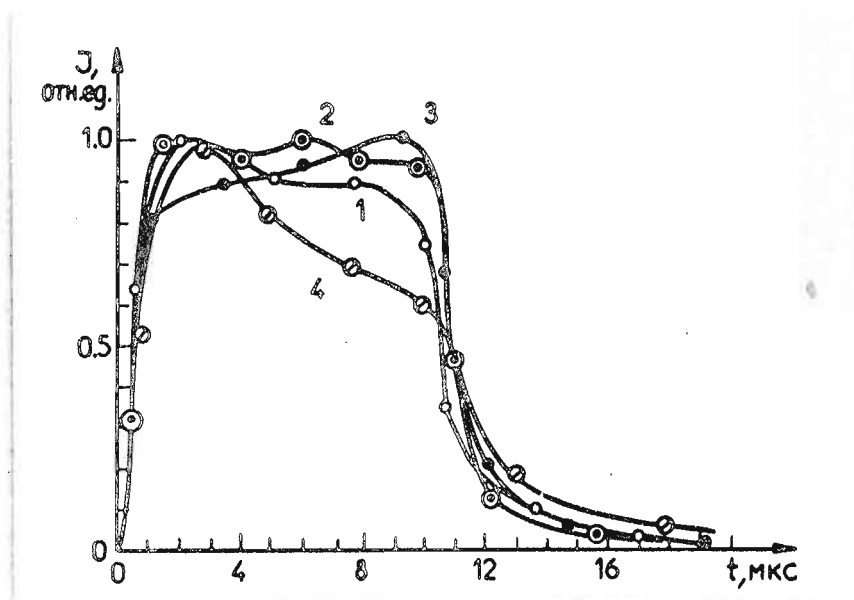


Рис. 11. Формы импульсов излучения линии 253,7 нм трубчатой (1), плоскопараллельной (2) и коаксиальной (3) лампами. 4 - импульс линии 326,1 нм, излучаемой трубчатой кадмиевой лампой.

Для импульсного питания газоразрядных ламп применялся экспериментальный генератор квазипрямоугольных высоковольтных импульсов. Блок-схема генератора приведена в приложении 4, а его более подробное описание дано в работе [I88]. Основные характеристики генерируемых импульсов следующие: длительность 10 мкс, частота следования 50 Гц, пиковое напряжение до 5 кВ. Принцип работы генератора основан на периодическом разряде формирующей ёмкостно-индуктивной линии через лампу.

Формы импульсов излучения ртутной линии 253,7 нм газоразрядными лампами низкого давления показаны на рис. II. Там же отмечена форма импульсов линии 326,1 нм, излучаемой трубчатой кадмиевой лампой. Эта лампа имела отросток с металлическим кадмием и при работе нагревалась в печи с кварцевым окном до температуры 480 ± 10 К ($p \approx 10^{-3}$ мм рт. ст.).

Интегральным способом [I89] измерялись пиковые энергетические яркости L_m излучения импульсов резонансных линий ртути и кадмия. В качестве источников сравнения применялись вольфрамовая ленточная лампа накаливания СИ 10-300 и водородная лампа непрерывного разряда ДВС-25. Значение L_m в случае линии 253,7 нм для трубчатой ртутной лампы достигало $0,5 \text{ Вт см}^{-2} \text{ ср}^{-1}$, для плоскопараллельной лампы $0,3 \text{ Вт см}^{-2} \text{ ср}^{-1}$ и для коаксиальной лампы $0,1 \text{ Вт см}^{-2} \text{ ср}^{-1}$. При оптимальном нагревании кадмиевой лампы пиковая энергетическая яркость излучения линии 326,1 нм составила приблизительно $0,1 \text{ Вт см}^{-2} \text{ ср}^{-1}$.

Для эффективного оптического возбуждения резонансных уровней атомов требуется, чтобы излучаемые источниками резо-

нансные линии кроме высокой яркости имели и недеформированный (мало реабсорбированный) контур. Сканирующим интерферометром Фабри-Перо проводились измерения формы контура линии 253,7 нм, испускаемой ртутными импульсными лампами низкого давления. На рис. 12 показана форма контура испускания этой линии трубчатой ртутной лампой. Контур измерялся усреднённо по времени. Вертикальные отрезки на рисунке характеризуют относительное расположение и распределение интенсивностей сверхтонких компонент линии 253,7 нм для "идеального источника" [38]. Видим, что контур излучения трубчатой лампой несколько реабсорбирован, но не самообращён. Подобные результаты были получены при измерениях формы контура линии 253,7 нм, испускаемой лампами с другими конфигурациями разрядного промежутка.

Экспериментально изготовленные трубчатые лампы ртути и кадмия успешно применялись для импульсного возбуждения сен-

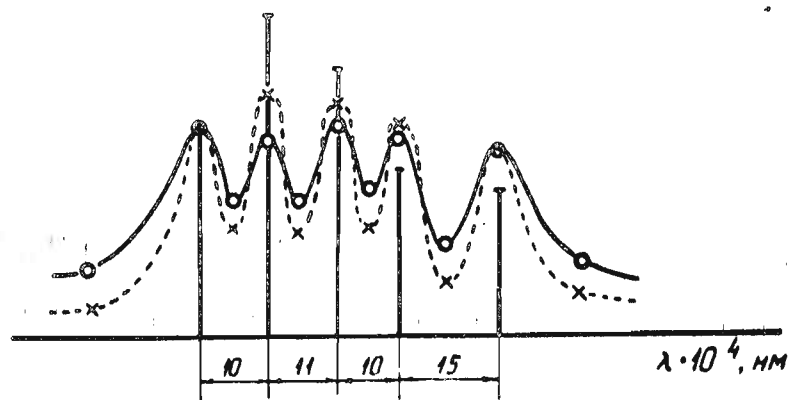


Рис. 12. Контур линии ртути 253,7 нм, измеренный усреднённо по времени:

- — трубчатая импульсная лампа;
- — безэлектродная лампа с импульсным питанием.

сенсibilизированной и резонансной флуоресценции смеси паров Hg-Cd [190]. Но при этом возникли некоторые затруднения регистрации импульсов сенсibilизированной флуоресценции, связанные с низкой частотой следования импульсов (50 Гц), электромагнитными помехами и нестабильностью излучения, появившейся при длительной эксплуатации источников. Поэтому были продолжены поиски более пригодных источников для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции. Такими оказались высокочастотные безэлектродные лампы (ВБЛ) с импульсным питанием.

Применённые в работе безэлектродные лампы ртути и кадмия были изготовлены в лабораторных условиях из кварца. Они имели форму шара диаметром 19 ± 1 мм с небольшим отростком, содержащим металл в количестве 0,01 - 0,1 г. В качестве буферного газа для ртутных ВБЛ использован аргон, а для кадмиевых ВБЛ - криптон при давлении $1,1 \pm 0,3$ мм рт. ст.

Для импульсного питания разряда в безэлектродных лампах была разработана схема генератора импульсов высокочастотного поля (рис. 13). Схема выполнена на базе мощных нентодов ГУ-50. Два нентода использовались для усиления модулирующих прямоугольных импульсов, а два другие - для генерации высокочастотных автоколебаний в контуре $L_4-C5(C6)$. Автоколебания возбуждались только во время подачи на управляющие сетки электронных ламп ЭЛ3 и ЭЛ4 модулирующих импульсов прямоугольной формы. Для предотвращения паразитного тока в контуре за промежуток времени между импульсами, на третью сетку этих ламп подавалось запирающее напряжение - 400 В. С целью обеспечения высокой мощности импульсов ВЧ поля, излучаемых катушкой L_4

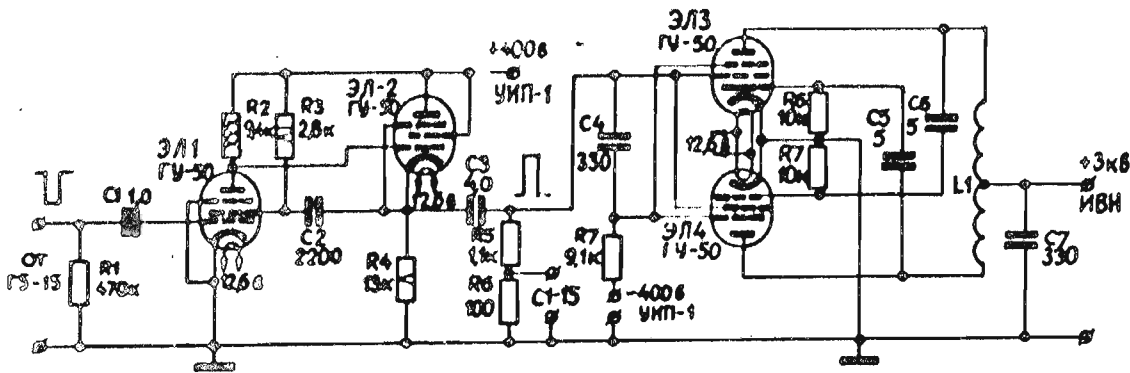


Рис.13. Схема генератора импульсов высокочастотного поля

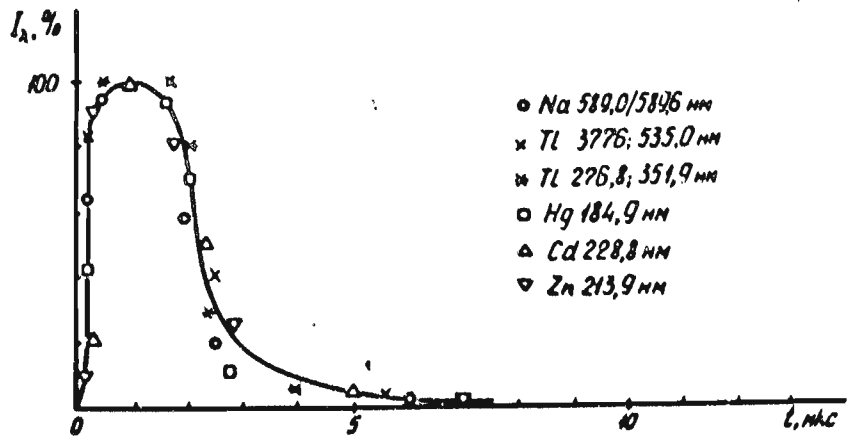
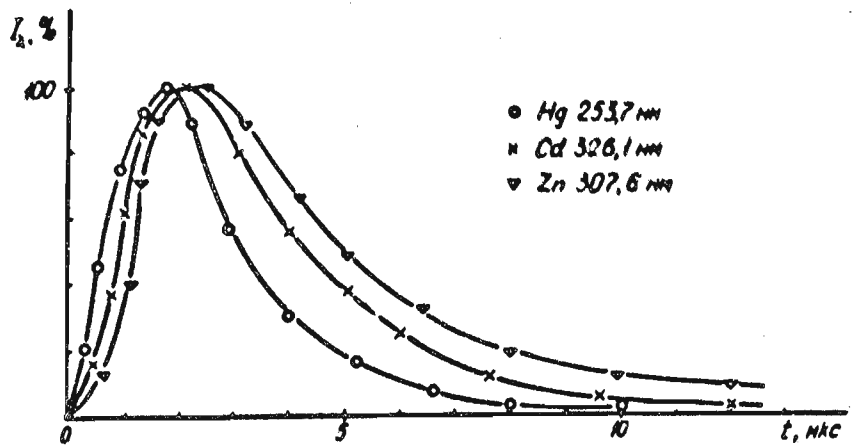


Рис.14. Формы импульсов излучения атомных резонансных линий безэлектродными лампами ($\tau_{эл} = 2,5$ мкс, $f = 4,0$ кГц)

(внутри этой катушки помещена безэлектродная лампа), анодное напряжение генераторных ламп было 2,5 - 3 кВ, т.е. близкое к предельно допустимой.

Данный генератор питался от стандартного источника УИП-1 и экспериментально изготовленного стабилизированного источника высокого напряжения (ИВН). Длительность и частота модулирующих импульсов задавались генератором Г5-15. Большинство экспериментов проводилось при длительности импульсов $\tau_{\text{имп}} = 2 \pm 1$ мкс с частотой следования $f = 6 \pm 2$ кГц. Частота автоколебаний генератора составила 82,1 МГц. Для удобства контроля во время работы, в схеме была предусмотрена возможность вывода усиленных модулирующих импульсов на осциллоскоп (С1-15).

Поглощаемая безэлектродными лампами мощность в рабочем режиме данного генератора составила $10^2 - 10^3$ Вт в импульсе. Осциллоскопические измерения показали, что для зажигания безэлектродного разряда в ВБЛ требовалось время 0,6 - 0,9 мкс после начала импульса высокочастотного поля. Яркость излучения резонансных линий атомов после зажигания возросла со скоростью, зависящей от времени жизни соответствующего резонансного уровня. Для иллюстрации на рис. 14 сравнены формы импульсов резонансных линий элементов Hg, Cd, Zn, Tl и Na, изучаемых безэлектродными лампами с этими металлами при одинаковых условиях возбуждения ($\tau_{\text{имп}} = 2,5$ мкс, $f = 4$ кГц). Видно, что импульсы излучения интеркомбинационных линий (рис. 14, а) нарастают и спадают явно медленнее импульсов линий с более короткоживущих уровней (рис. 14, б).

С увеличением длительности модулирующих импульсов до

определённого значения τ , характерного для каждой линии, наблюдалось повышение пиковой яркости излучения. При $\tau > \tau_0$ дальнейший рост пиковой яркости не наблюдался. Изменение частоты модуляции при $f > 2$ кГц не влияло заметным образом на форму и пиковую яркость импульсов резонансных линий.

Ввиду того, что промежуток времени между импульсами был значительно больше длительности самых импульсов, поглощаемая ВБЛ средняя мощность оказалась сравнительно низкой - не более 5 Вт в рабочем режиме. Поэтому существенный разогрев ВБЛ за счёт высокочастотного разряда не произошёл. Давление насыщенных паров металла в лампе (следовательно, и яркость излучения резонансных линий) в основном определялись температурой окружающей среды. Пиковую яркость излучения импульсов резонансной линии ртути 253,7 нм удалось заметно повысить при охлаждении ртутных ВБЛ вентилятором. В случае кадмиевых ВБЛ (а также цинковых, таллиевых и натриевых ВБЛ) максимум пиковой яркости наблюдался при наружном нагревании ламп. Для нагревания и термостабилизации ВБЛ использовался термостат, который в вертикальном разрезе изображён на рис. 15.

Корпус термостата (1) изготовлен из асбестцемента в виде параллелепипеда размеров 100x110x180 мм. В передней стенке корпуса вмонтировано кварцевое окно (2) для выхода излучения. Питание нагревателя (3) подавалось через терморегулятор [191], который управлялся напряжением термопары (4). Применялись термопары хромель-копель или хромель-алюмель. Место спайки термопары было жёстко прикреплено к экранирующей пластине (5), изготовленной из жести. Кроме экранизации

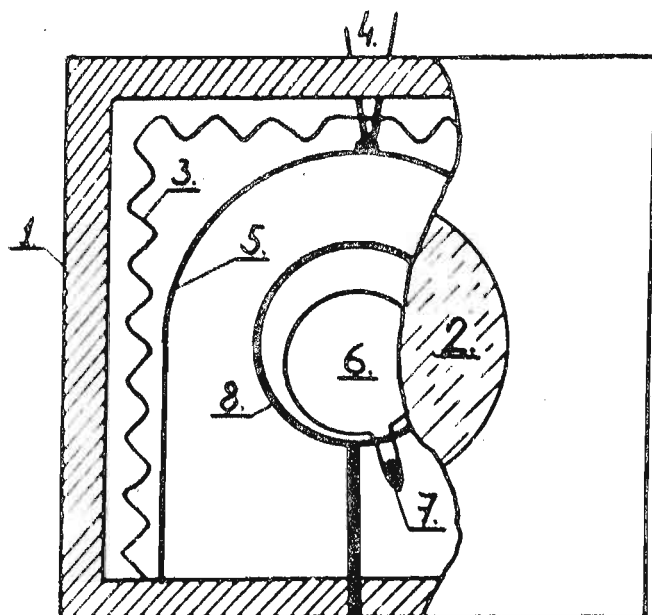


Рис.15. Термостат для подогрева и стабилизации температуры безэлектродных высокочастотных ламп

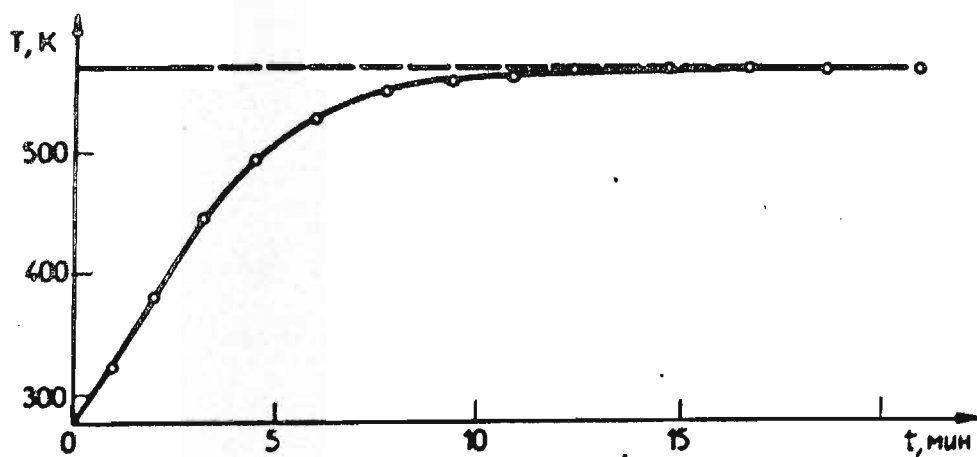


Рис.16. Кривая термостабилизации термостата

высокочастотного и термического излучения, эта пластина обеспечила равномерное распределение температуры вокруг безэлектродной лампы (6) с отростком для металла (7). Лампа помещалась внутри катушки (8), излучающей импульсы ВЧ поля.

Данная конструкция термостата позволила плавно менять температуру окружающей среды безэлектродных ламп в диапазоне 300–850 К и стабилизировать её при любом фиксированном значении из этого диапазона с точностью 1 К. Требуемая температура внутри термостата устанавливалась в течение 15–20 минут (рис. 16), после этого оставаясь постоянной в течение длительного времени работы (до 10 часов и больше).

При помощи термостата исследовалась зависимость пиковой яркости излучения L_m резонансных линий атомов Cd, Zn, Tl и Na от температуры отростков ВЭЛ. Полученные при $\tau_{\text{вЛ}} = 20$ мкс, $f = 5,0$ кГц температурные зависимости представлены на рис. 17 (за единицу L_m принята пиковая яркость излучения при комнатной температуре). Видно, что нагревание безэлектродных источников обеспечило рост пиковой яркости резонансных линий на три–четыре порядка. В области роста L_m до $80 \pm 10\%$ от максимального значения, при временном разрешении 10^{-7} с не наблюдались какие-либо искажения в формах импульсов резонансных линий. Но с дальнейшим повышением температуры, когда значения L_m достигли максимума и стали снижаться, происходило увеличение длительности этих импульсов вследствие пленения резонансного излучения в лампах. Оптимальные температуры источников, соответствующие наибольшей пиковой яркости L_m недеформированных импульсов разностных линий, отмечены на табл. 7. Значения $T_{\text{опт}}$ отвечают давлениям насыщенных паров металлов с

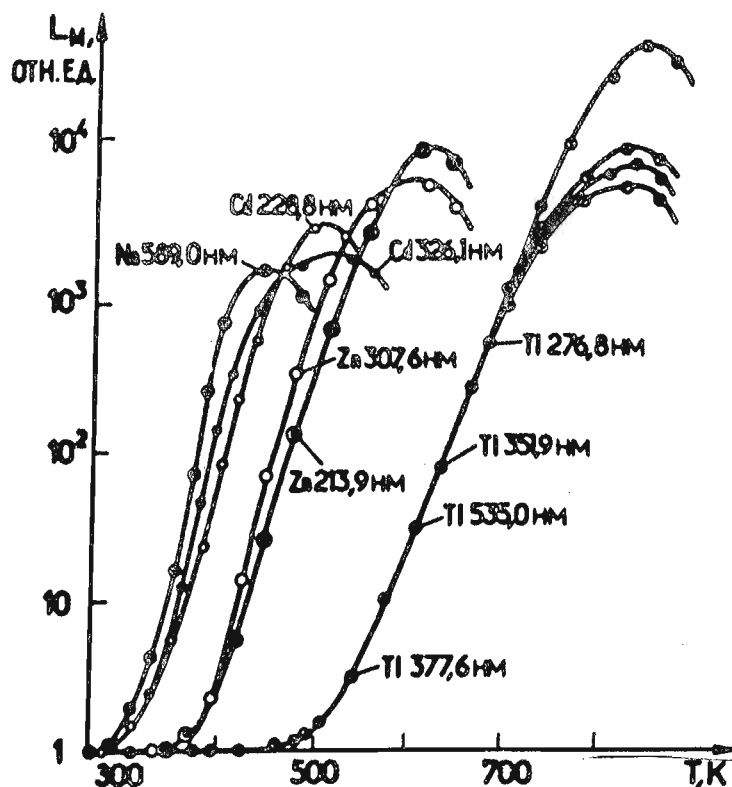


Рис. 17. Температурная зависимость пиковой яркости излучения импульсов резонансных линий

Таблица 7.

Характерные параметры излучения импульсов резонансных линий металлов безэлектродными высокочастотными лампами

Элемент	λ , нм	τ_0 , мкс	$T_{\text{опт}}$, К	L_m , мВт·см ⁻² ор ⁻¹
Hg	184,9	1,8	290	-
	253,7	3,2		120
Cd	222,8	1,8	485	10
	326,1	4,4		3
Zn	213,9	1,9	590	5
	307,6	5,2		2
Na	589,0/9,6	1,4	450	4
Tl	276,8	1,4	840	0,7
	351,9	1,4		0,5
	377,6	1,6		3
	535,0	1,6		2

Примечание. Погрешности определения параметров составляют: для τ_0 $\pm 0,2$ мкс, для $T_{\text{опт}}$ ± 5 К и для L_m $\pm 25\%$

порядком 10^{-3} мм рт. ст. [79].

Эффекты пленения, обуславливающие деформацию формы контура испускающей линии кадмия 326,1 нм, проявились только при температурах ВБЛ $T > T_{\text{опт}}$, в виде увеличения длительности импульса излучения. При $T < T_{\text{опт}}$ контур линии 326,1 нм можно считать мало реабсорбированным, по крайней мере несомообращённым. Вопрос о степени реабсорбации контура линии 253,7 нм, испускаемой ртутными ВБЛ в режиме импульсного питания, исследовался путём интерферометрических измерений. Измеренная усреднённо по времени форма контура этой линии при вентиляторном охлаждении ВБЛ изображена на рис. 12 (стр. 60). Контур испускающей ВБЛ оказался несколько реабсорбированным, но в меньшей степени по сравнению с контуром испускающей импульсных ламп с парами ртути. Пользуясь стробированным ФЭУ-39А, удалось проследить за изменениями формы контура линии 253,7 нм во время развития импульса безэлектродной лампы (рис. 18). Видно, что деформация контура происходила главным образом в начальной стадии импульса излучения. На спаде импульса (в стадии послесвечения) контур линии 253,7 нм практически не реабсорбирован.

Экспериментально изучался также вопрос о стабильности излучения безэлектродными лампами импульсов резонансных линий ртути и кадмия. При стабилизированном электрическом питании генератора импульсов ВЧ поля, применяя для термостабилизации ВБЛ кадмия термостат, а для ВБЛ ртути - воздушный поток из вентилятора, дрейф пиковой яркости резонансных линий 253,7 нм и 326,1 нм не превышал 5% за 3-5 часов работы. Во время работы не наблюдались какие-либо изменения формы

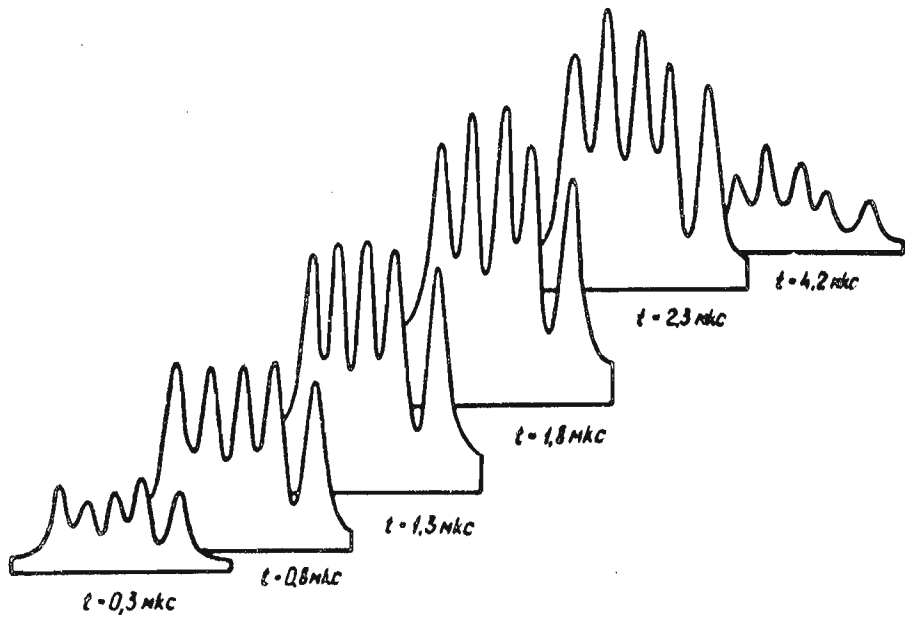


Рис. 18. Контур линии ртути 253,7 нм во время развития импульса безэлектродной лампы ($\tau_{эЛ} = 2,5$ мкс, $f = 4,0$ кГц, временное разрешение 0,2 мкс)

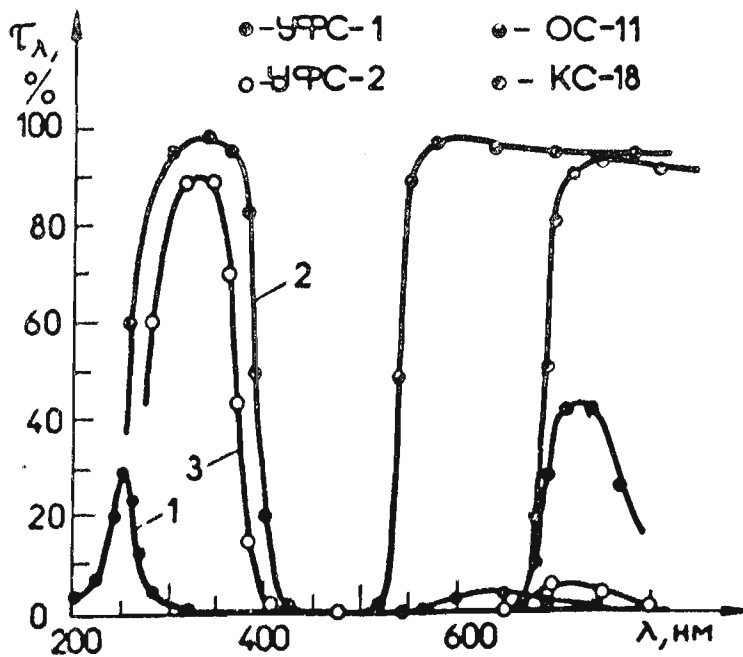


Рис. 19. Кривые пропускания светофильтров.

или частоты следования импульсов данных линий.

В дальнейшей работе безэлектродные лампы ртути применялись для импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Cd и Hg-Na. Безэлектродными лампами кадмия возбуждались смеси Hg-Cd, Cd-Cs и Cd-K. При этом линия возбуждения ртути 253,7 нм выделялась интерференционным фильтром (рис. 19-1), а линия возбуждения кадмия 326,1 нм - ультрафиолетовыми светофильтрами УФС-1 и УФС-2 (рис. 19 - 2,3). Применение ВБЛ с импульсным питанием дало возможность работать при частотах следования 4-8 кГц, т.е. на два порядка выше, чем пользуясь импульсными газоразрядными лампами. Кроме того, возможности регистрации импульсов сенсibilизированной флуоресценции существенно улучшились за счёт высокой стабильности излучения ВБЛ и низкого уровня электромагнитных помех, создаваемых источником питания.

§ 2.2. ЯЧЕЙКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ИХ НАПОЛНЕНИЕ

Флуоресценция паров металлов возбуждалась перпендикулярно направлению регистрации в диафрагмированных ячейках с плоскими окошками. Горизонтальный разрез некоторых ячеек, применённых в работе, изображён на рис. 20. Кварцевая ячейка (рис. 20,а) применялась в исследованиях флуоресценции смеси паров Hg-Cd. В экспериментах со смесями паров Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K применялись ячейки из молибден-стекла со впаянными окошками из сапфира (рис. 20,б). В этих ячейках кроме флуоресценции измерялось и полное поглощение D -линий щелочных атомов

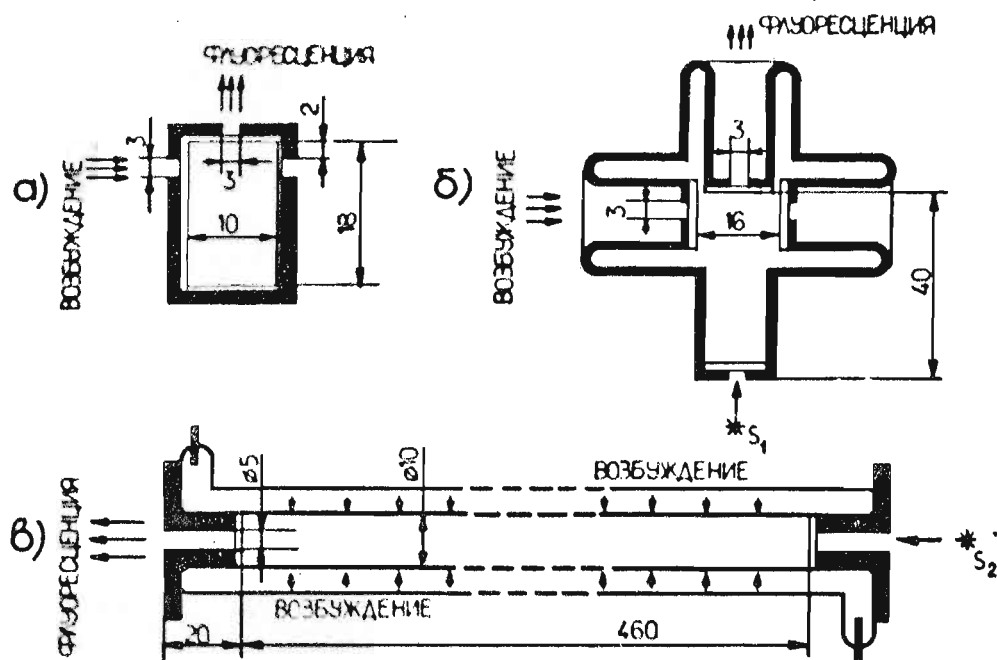


Рис. 20. Формы флуоресцентных ячеек (горизонтальный разрез)

на фоне сплошного спектра, излучаемого источником S_1 . В исследованиях смеси Hg-Na-N₂ потребовалось провести измерения кинетики поглощения на фоне спектральной линии 404,7 нм (Hg 6³P₀ - 7³S₁) от источника S_2 . Для обеспечения достаточной оптической плотности и равномерного импульсного оптического возбуждения смеси, использовалась цилиндрическая ячейка внутри коаксиальной импульсной лампы (рис. 20, в). Данная ячейка была изготовлена из синтетического кварца.

Использование различных материалов ячеек обусловлено различной химической активностью паров. Пары ртути и кадмия с поверхностью кварца не взаимодействовали, а щелочные пары при повышенных температурах вызывали почернение как стекла, так и кварца (наиболее устойчивым в этом отношении оказался

синтетический кварц). В экспериментах по сенсibilизированной флуоресценции требуется неизменное пропускание входного и выходного излучения, а также высокое пропускание в ультрафиолетовой области спектра (253,7 нм, 326,1 нм). Пригодным материалом для окошек при работе со щелочными парами (смеси Hg-Na [Ca-Cs и Ca-K]) был признан сапфир, удовлетворяющий этим требованиям. Сложная форма ячеек (рис. 20,б) обусловлена технологическими трудностями при спайке сапфира со стеклом.

Ячейки флуоресценции наполнялись изучаемой смесью паров путём нагревания припаянных снизу отростков с металлами. Температура ячеек поддерживалась выше температуры отростков, чтобы не допустить конденсацию паров на окошки. Сосуды флуоресценции (т.е. ячейки с отростками) были соединены с вакуумной установкой через сухой шлиф или узкий капилляр диаметром 1-2 мм. Перед заполнением отростков с металлами, сосуды флуоресценции для очистки нагревались при вакуумной откачке, пока достигалось остаточное давление ниже 10^{-6} мм рт. ст. Затем производилось заполнение отростков путём многократной (5-8 раз) дистилляции металлов под вакуумом 10^{-6} - 10^{-7} мм рт. ст.

В экспериментах ячейка и отростки с металлами подогревались независимо друг от друга в отдельных печах. Для примера на рис. 21 схематически изображено оборудование для подогрева флуоресцентного сосуда со смесью паров Ca-K. Ячейка флуоресценции (ЯФ) была помещена внутри печи Π_1 из асбестцемента. Питание нагревателя печи Π_1 подавалось через терморегулятор ТР [I9I], который управлялся напряжением термопары $Т\Pi_1$. Для пропускания излучения, с обеих сторон ячейки в печи Π_1

вмонтированы кварцевые окна (КО). Печью Π_1 нагревался и сухой шлиф (Ш), управляемый электромагнитом (ЭМ).

Пары кадмия и калия поступали в ячейку через два капилляра, которые впаяны в нижней части ячейки. Температура помещённого в печи Π_2 отростка с металлическим кадмием задавалась нагревателем H_2 , подключённым через терморегулятор TR_2 . Для управления TR_2 использована термопара TP_2 . Место спайки термопары вместе с нижним концом кадмиевого отростка была погружена в ванне со сплавом олова, свинца и кадмия (данный сплав при рабочих температурах был в жидком состоянии). Такая конструкция обеспечила надёжный термический контакт между термопарой и металлическим кадмием во время экспериментов. Напряжение термопары TP_2 при помощи схемы коммутации измерялось потенциометром ШИ-63 или выводилось на самописец КСП-4 (для контроля постоянства температуры). Подобным образом в печи Π_3 регулировалась и измерялась температура отростка с металлическим калием.

Рассмотренное выше оборудование позволило менять температуру ячейки и отростков независимо друг от друга, стабилизировать её с точностью 1 К и надёжно контролировать во время экспериментов. Подобные оборудования печей были использованы при работе с другими смесями паров. Что касается цилиндрической ячейки, то она вместе с коаксиальной лампой возбуждения помещалась в цилиндрической асбестцементовой печи, имеющей кварцевые окна в обоих концах. Отростки с металлами и в этом случае находились в отдельных печах, управляемых терморегуляторами.

Отдельные эксперименты, в которых исследовалось эффек-

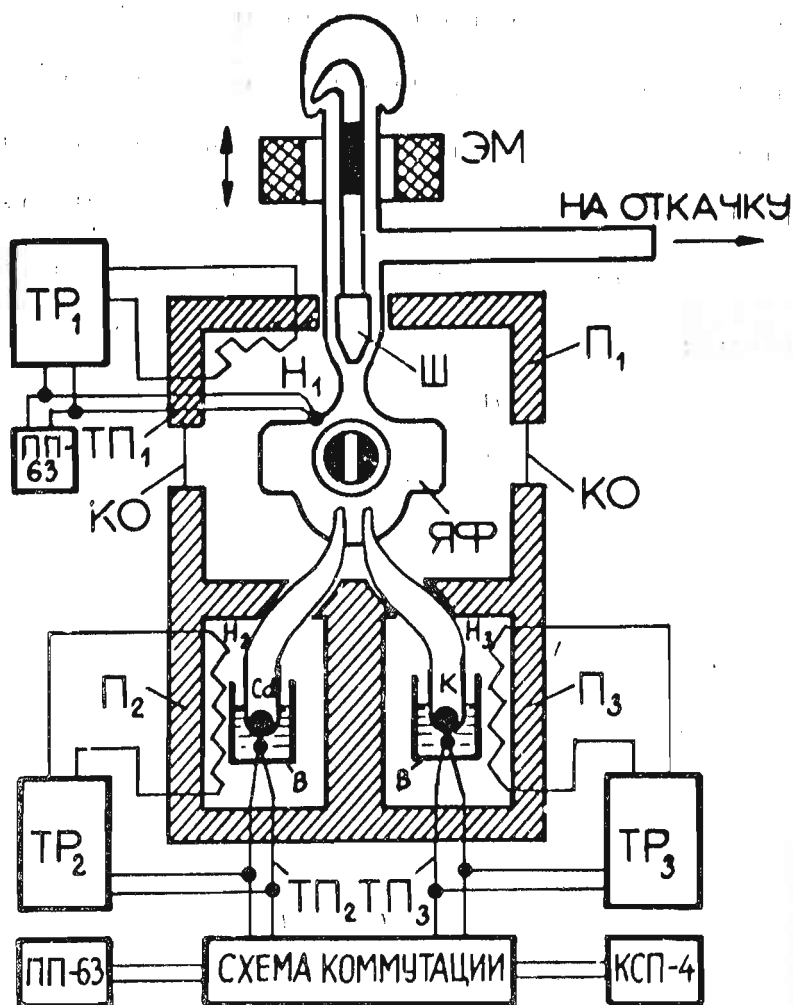


Рис. 21. Схема оборудования для подогрева флуоресцентного сосуда (вертикальный разрез)

ЯФ - ячейка флуоресценции, $\Pi_{1,2,3}$ - электрические печи с нагревателями $H_{1,2,3}$, $ТР_{1,2,3}$ - терморегуляторы, $ТП_{1,2,3}$ - термопары, ш - сухой шлиф, ЭМ - электромагнит, КО - кварцевые окна, В - ванны с жидким сплавом металлов, ПП-63 - потенциометр, КСП-4 - самописец.

тивное время жизни уровня 6^3P_1 в парах ртути без примесей других атомов, проводились в отпаянных ячейках с одним отростком. Применяемые в этих экспериментах сосуды перед отпаянием тщательно обезгаживались под вакуумом при температуре до 700 К. Измерения проводились при значительно более

низкой температуре – до 350 К. Температура отростка диаметром 15 мм с каплей ртути задавалась микрохолодильником ТЛМ с точностью 0,5 К. Температура других частей сосуда при этом была на 5–10 градусов выше, что обеспечивалось печью с кварцевыми окнами.

Конструкция ячейки с одним отростком, но в неотпаянном виде (со шлифом), использовалась и при работе со смесью Hg-Cd. В отростке нагревался металлический кадмий, а через шлиф в ячейку запускались пары ртути при давлении приблизительно $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

При работе с трёхкомпонентными смесями (Hg-Na-N₂, Cd-Cs-N₂, Cd-K-N₂) азот в ячейку запускался через шлиф или капилляр, соединяющий сосуд флуоресценции с вакуумной установкой. Азот производился в лабораторных условиях путём испарения жидкого азота в вакуумной камере. Процентуальное содержание примесей других газов определялось на газовом хроматографе "СНРОМ-31" (производство ЧСР). В опытах было обнаружено, что в газообразном азоте, полученном при испарении жидкого азота неделю после его изготовления, содержалось 0,05% водорода и 0,01% кислорода. При испарении "свежего" жидкого азота (менее, чем за сутки после изготовления), молекулярных примесей к газообразному азоту в пределах чувствительности хроматографа не было обнаружено. Азот перед запуском в ячейку проходил через "ловушку" с жидким азотом и через сосуд, на стенках которого был напылен слой щелочного металла (Na, Cs или K).

Давление азота в флуоресцентных сосудах определялось по измерениям на вакуумметре ВИТ-2 или на масляном манометре, с учётом термической транспирации газа [192].

§ 2.3. УСТРОЙСТВА РЕГИСТРАЦИИ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Импульсы линий возбуждения и флуоресценции регистрировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-39А или ФЭУ-79. Для выделения спектральных линий в большинстве экспериментов использовался дифракционный монохроматор МСД-38 с решёткой 1200 штр/мм (дисперсия в первом порядке 12 \AA/мм). В экспериментах со смесью паров Hg-Cd спектральные линии выделялись зеркальным монохроматором ЗРМ-2 (производство ГДР) с кварцевой призмой; его дисперсия в области 250-330 нм составляет $10-30 \text{ \AA/мм}$.

На рис. 22 приведены кривые спектральной чувствительности регистрирующего тракта с использованием монохроматора МСД-38 и фотоумножителей ФЭУ-39А и ФЭУ-79. Кривые получены при помощи стандартных источников излучения СИО-300 и ДВС-25 и комплекта светофильтров, устраняющих возможность регистрации рассеянного в монохроматоре излучения.

ФЭУ-39А применялся в исследованиях оптических свойств источников возбуждения (§ 2.1) и сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Cd и Hg-Na. Исследования импульсного излучения источников на первом этапе проводились осциллоскопическим способом, пользуясь схемой включения ФЭУ, показанной на рис. 23, а. Сравнительно низкие сопротивления делителя напряжения, ёмкости между последними диодами ФЭУ и малое анодное сопротивление обеспечили временное разрешение схемы 10^{-7} с. Фотоэлектрические сигналы с анода подавались на вход осциллоскопа (С1-15, С1-16 или С1-18). Кроме визуального наблюдения, формы импульсов излучения снимались на

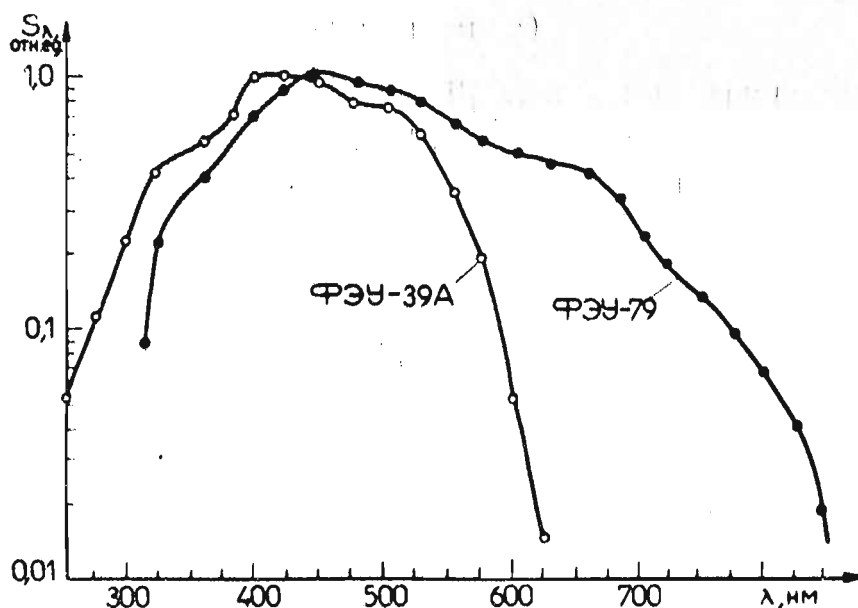


Рис. 22. Кривые спектральной чувствительности регистрирующего тракта.

фотоплёнке, пользуясь насадкой с фотоаппаратом "Зенит ЗМ".

Осциллоскопический способ из-за низкой чувствительности оказался малоприменимым для регистрации импульсов сенсибилизированной флуоресценции. Значительно выше чувствительностью обладала установка, созданная по принципу импульсного стробирования ФЭУ-39А с выводом сигнала на усилитель и самописец. Схема стробированного питания ФЭУ представлена на рис. 23,б. Последние пять динодов были подключены таким образом, что при стационарном питании создавалось anomальное распределение потенциалов на динодах ФЭУ, препятствующее выходу фотоэлектрического сигнала на анод. Нормальное распределение потенциалов на динодах устанавливалось только в моментах поступления отрицательных строб-импульсов от генератора Г5-15, который работал синхронно с источником излучения импульсов.

Взаимное расположение во временной шкале импульсов стро-

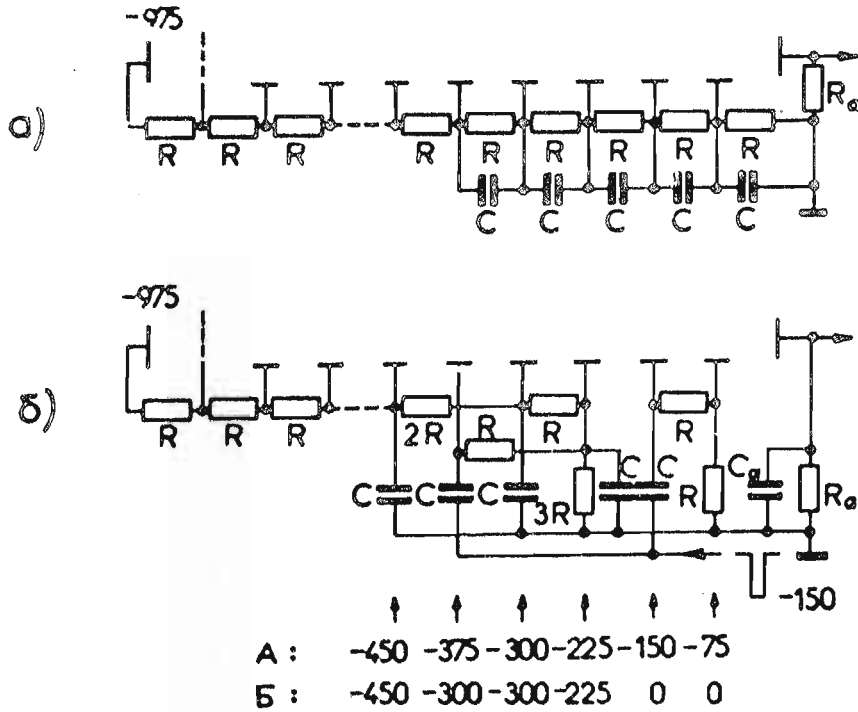


Рис. 23. Схемы выключения ФЭУ-39А:

а) при непрерывном питании с выводом сигнала на осциллоскоп ($R = 62\text{к}$, $R_{\alpha} = 3\text{к}$, $C = 0,1$);

б) при стробированном питании с выводом сигнала на усилитель и самописец ($R = 180\text{к}$, $R_{\alpha} = 5,1\text{М}$, $C = 2200$, $C_{\alpha} = 3300$). А - распределение потенциалов на динодах во время стробирующего импульса, Б - распределение в промежутках времени между импульсами.

оборования и излучения определялось линией задержки генератора Г5-15. Калибровка во времени осуществлялась двухлучевым осциллоскопом С1-15: на один его вход подавались импульсы питания с источника излучения, а на другой вход - импульсы стробирования ФЭУ. Сигнал с анода ФЭУ, пропорциональный интенсивности излучения в момент стробирования, интегрировался и далее через усилитель В2-11 подавался на самописец КСП-4. Плавно меняя время запаздывания строб-импульсов отно-

сительно начала импульсов излучения, на ленте самописца было получено изображение формы регистрируемых импульсов линий флуоресценции. Чувствительность установки главным образом определялась частотой следования импульсов. При рабочих частотах (6 ± 2 кГц) данное оборудование позволило измерять форму импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Cd и Hg-Na с временным разрешением $10^{-7} - 10^{-6}$ с.

Фотоумножитель ФЭУ-79 применялся в исследованиях флуоресценции смесей паров Cd-Cs и Cd-K, где требовалось провести измерения в спектральном диапазоне 326-852 нм. Способ стробированного питания ФЭУ в данном случае оказался недостаточно чувствительным, поэтому измерения проводились методами счёта фотонов. При исследованиях смеси кадмий-цезий был использован способ стробоскопического счёта фотонов. Блок-схема установки показана на рис. 24. Однофотонные импульсы с анода ФЭУ-79 после усиления и дискриминации (У-Д) подсчитывались счётчиком А и поступали на вход схемы совпадения (СС). Импульсы прошли схему лишь тогда, если момент их поступления оказался в пределах "временных ворот", задаваемых устройством автоматического управления (УАУ) и генератором импульсов стробирования Г5-48. Генератором Г5-48 определялась длительность стробирования (0,5 мкс), а УАУ обеспечило автоматический сдвиг "ворот" по временной шкале на 0,2 мкс через каждые 10 секунд счёта, таким образом просканируя весь исследуемый интервал времени. Синхронный запуск УАУ производился от генератора импульсного питания (ГИП). Сдвиг "ворот" сопровождался скачкообразным увеличением напряжения на ось "х" двухкоординатного самописца ПСД-021 М, пользуясь для этого циф-

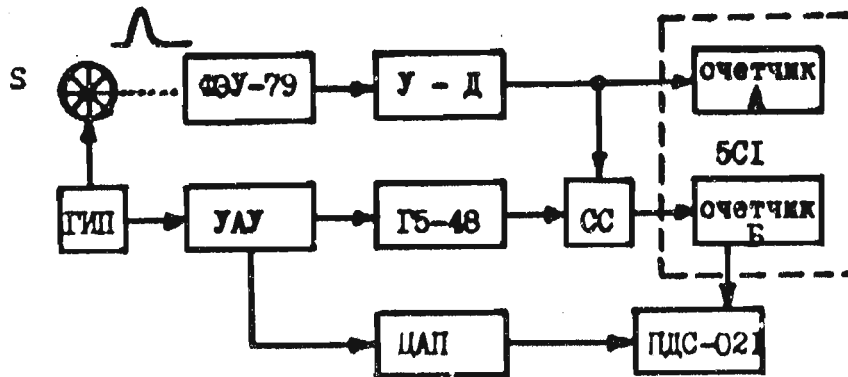


Рис. 24. Блок-схема регистрации импульсов излучения способом стробоскопического счёта фотонов

§ - источник излучения импульсов, ГИП - генератор импульсного питания, У-Д - усилитель и дискриминатор, СС - схема совпадения, 5С1 - счётчик фотонов, УАУ - устройство автоматического управления, ЦАП - цифро-аналоговый преобразователь, Г5-48 - генератор импульсов стробирования, ПДС-021 - двухкоординатный самописец.

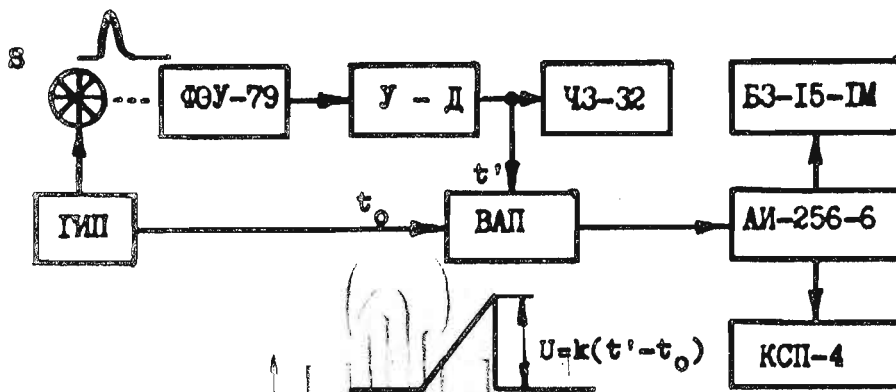


Рис. 25. Блок-схема регистрации импульсов излучения способом многоканального счёта фотонов

§ - источник излучения импульсов, ГИП - генератор импульсного питания, У-Д - усилитель и дискриминатор, ВАП - время-амплитудный преобразователь, ЧЗ-32 - счётчик фотоэлектронных импульсов, АИ-256-6 - многоканальный анализатор импульсов, БЗ-15-ИМ - цифрпечатающее устройство, КСП-4 - самописец.

ро-аналоговым преобразователем (ЦАП). Напряжение на ось "У" самописца подавалось с аналогового выхода счётчика Б, пропорционально числу подсчитываемых фотоэлектронных импульсов.

В данной установке был использован быстродействующий (100 МГц) двухканальный счётчик фотонов 5С1 фирмы "ORTEC - Brookdeal" (Великобритания). Блоки установки У-Д, УАУ и СС были изготовлены в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латв.ГУ им. П.Стучки Я.Л.Янсоном. Установка обладала достаточной чувствительностью для регистрации импульсов sensibilizированной флуоресценции смеси Cd-Cs в аналоговом и цифровом виде с временным разрешением порядка 10^{-7} с.

Пользуясь способами стробирования в обеих рассмотренных выше модификациях, на регистрирующий тракт поступила только часть флуоресцентных сигналов, выделенная импульсами стробирования. Sensibilizированное излучение, поступающее на фотокатод ФЭУ в других моментах времени и тоже содержащее полезную кинетическую информацию, не регистрировалось. В ходе работы с целью более эффективного накопления кинетической информации была создана установка многоканального счёта фотонов с время-амплитудным преобразованием. Установка применялась в импульсных исследованиях sensibilizированной флуоресценции смеси паров Cd - K .

Блок-схема установки показана на рис. 25. Однофотонные импульсы с ФЭУ-79, прошедшие через усилитель и дискриминатор (У-Д), подсчитывались частотомером ЧЗ-32 и подавались на вход время-амплитудного преобразователя (ВАП). ВАП запускался импульсами синхронизации от генератора импульсного питания (ГИП) в моменты времени t_0 , соответствующих началу

импульсов излучения источником S . При поступлении в моменте времени t' ($t' > t_0$) на входе ВАП однофотонного импульса, на выходе преобразователь генерировал пилообразный импульс напряжения. Амплитуда этого импульса была пропорциональна промежутку времени между t_0 и t' (т.е. $U = k(t' - t_0)$). Выходные импульсы ВАП-а, соответствующие разным значениям t' , сортировались по амплитудам при помощи 256-канального анализатора импульсов АИ-256-6. Распределение числа импульсов, накопленных в разных каналах анализатора, соответствовало распределению интенсивности излучения в разных моментах времени при условии $n \ll f$ (n - скорость счёта фотоэлектронных импульсов, f - частота следования импульсов излучения). Репродуцированная анализатором форма импульса излучения наблюдалась на экране ЭЛТ, выводилась в аналоговом виде на самописец КСП-4 и в цифровом виде - на цифropечатающее устройство БЗ-15-1М.

Схема время - амплитудного преобразователя дана в приложении 5. ВАП имел три рабочих диапазона, соответствующих "ширине" одного канала анализатора 0,078 мкс, 0,157 мкс и 0,428 мкс. Нелинейность преобразователя не превышала 1%. Данный ВАП был разработан и изготовлен Р.В. Орловым в Проблемной лаборатории спектроскопии Латв.ГУ им. П.Стучки.

I Это условие получено согласно статистическим закономерностям [193-196]. В условиях экспериментов оно выполнялось без искусственного ослабления регистрируемого излучения для большинства линий сенсibilизированной флуоресценции.

§ 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕВОЗБУЖДЕННЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

Концентрация невозбужденных щелочных атомов в смесях паров определялась по полному поглощению D-линий на фоне сплошного спектра.

Интегральный коэффициент поглощения резонансной линии $\int \kappa(\nu) d\nu$ (ν - частота излучения) определяется силой осциллятора резонансного перехода f_ν и концентрацией невозбужденных атомов N :

$$\int \kappa(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} f_\nu N \quad (18),$$

где e - заряд электрона, m_e - масса электрона, c - скорость света. В случае доплеровского контура линии поглощения это выражение принимает вид

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta \nu_D \kappa_0 = \frac{\pi e^2}{m_e c} f_\nu N \quad (19),$$

или

$$N = 40,3 \frac{\Delta \nu_D \kappa_0}{f_\nu} \quad (20),$$

где $\Delta \nu_D$ - ширина доплеровского контура, κ_0 - коэффициент поглощения в центре линии (при $\nu = \nu_0$). В формуле (20) N должно быть измерено в см^{-3} , $\Delta \nu_D$ - в с^{-1} и κ_0 - в см^{-1} [80].

Для ширины доплеровского контура имеет место соотношение

$$\Delta \nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (21),$$

где T - температура газа (в кельвинах), M - атомная масса (в г.моль $^{-1}$). Силы осцилляторов f_ν щелочных D-линий измерены экспериментально с высокой точностью [150]. Задача таким образом сводится к определению значения κ_0 в условиях эксперимента.

С такой целью измерялись спектры поглощения смесей паров металлов вблизи D-линий. Световые потоки, прошедшие сквозь ячейки при частотах $\nu = \nu_0(\Phi_0)$ и $\nu \neq \nu_0(\Phi)$ связаны с величиной полного поглощения:

$$A_G = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi} \Delta \nu \quad (22)$$

или

$$A_G = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi} \frac{d\lambda}{dl} \frac{a_2 \cdot c}{\kappa' \lambda_0} \quad (22a)$$

где $\Delta \nu$ – выделенная монохроматором область сплошного спектра, $\frac{d\lambda}{dl}$ – линейная дисперсия, a_2 – ширина выходной щели монохроматора, c – скорость света, λ_0 – длина волны D-линии, κ' – коэффициент поправки для учёта крыльев линий при прямоугольном инструментальном контуре монохроматора [197]:

$$\kappa' = 1 - \frac{1}{2\pi p} \left[1 - \frac{1}{24\pi p^2} + \frac{1}{6} r^2 + \frac{1}{15} r^4 \right] \quad (23),$$

где $p = \frac{1}{2} \frac{\Phi}{\Phi - \Phi_0} \geq 1,5$, $r = \frac{2a_2}{a_1} \leq 0,33$ (a_1 – ширина входной щели). Ширины входной и выходной щелей монохроматора МСД-38 определялись измерительным микроскопом МИР-25. В качестве источников просвечивающего излучения применялись вольфрамовые лампы накаливания СИ 10-300 или КИМ 9-75. Чтобы недопустить регистрацию рассеянного в монохроматоре излучения, а также излучения с длиной волны $\frac{\lambda_0}{2}$ (на втором порядке дифракции решётки), при измерениях поглощения D-линий натрия использовался светофильтр ОС-II. В случае D-линий калия применялся светофильтр КС-18.

Полное поглощение A_G кроме формулы (22) определяется выражением [80]

$$A_G = \int_{\nu_1}^{\nu_2} [1 - \exp(-\kappa(\nu) \cdot l)] d\nu \quad (24),$$

где $\kappa(\nu)$ описывает форму контура линии поглощения, а ν_1 и ν_2 определяют границы интервала изменения частоты вблизи этой

линии ($\nu_1 < \nu_0 < \nu_2$). Контуры D-линий поглощения, строго говоря, имеют более сложную форму, чем доплеровский контур. Они обусловлены ещё и лоренцовским (столкновительным) уширением и сверхтонким расщеплением основного и резонансного состояний атомов. В общем виде это суперпозиция n контуров Фойгта (n - число сверхтонких компонент D-линий):

$$\varepsilon(\nu) = \sum_{k=1}^n \varepsilon_{0k} \frac{\alpha}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{\alpha^2 + (\omega_k - y)^2} \quad (25),$$

где

$$\alpha = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} = 2,395 \cdot 10^{10} \frac{G^2 N}{\nu_0} \quad (26),$$

$$\omega_k = \frac{2\sqrt{\ln 2} (\nu - \nu_{0k})}{\Delta\nu_D} \quad (27).$$

В формуле (26) $\Delta\nu_L$ - ширина лоренцовского контура, а G^2 - сечение столкновительного уширения (в единицах см^2); N выражено в см^{-3} , а ν_0 - в с^{-1} . Значения G^2 для D-линий натрия и калия известны по работам [198, 199].

В условиях экспериментов всегда выполнялось соотношение $\alpha \ll 1$, т.е. поглощение в центре Фойгтовского контура определялось доплеровским уширением. Для нахождения по измеренному полному поглощению значения ε_0 , был проведён расчёт на ЭВМ по формулам (18), (22) - (27) с учётом сверхтонкой структуры D-линий. Расчёт искомой концентрации N (20) проводился в несколько циклах - до тех пор, пока найденное значение удовлетворяло одновременно равенствам (20) и (26).

Результаты измерений показали, что концентрация возбуждённых щелочных атомов в ячейках флуоресценции была ниже, чем рассчитанная по упругости паров [79] соответственно температурам ячейки и отрошков. На рис. 26 сравнены измеренные и расчётные кривые в случае натрия (в смеси Hg-Na, $T = 600 \pm 10\text{K}$) и калия (в смеси Cd-K, $T = 560 \pm 2\text{K}$). На-

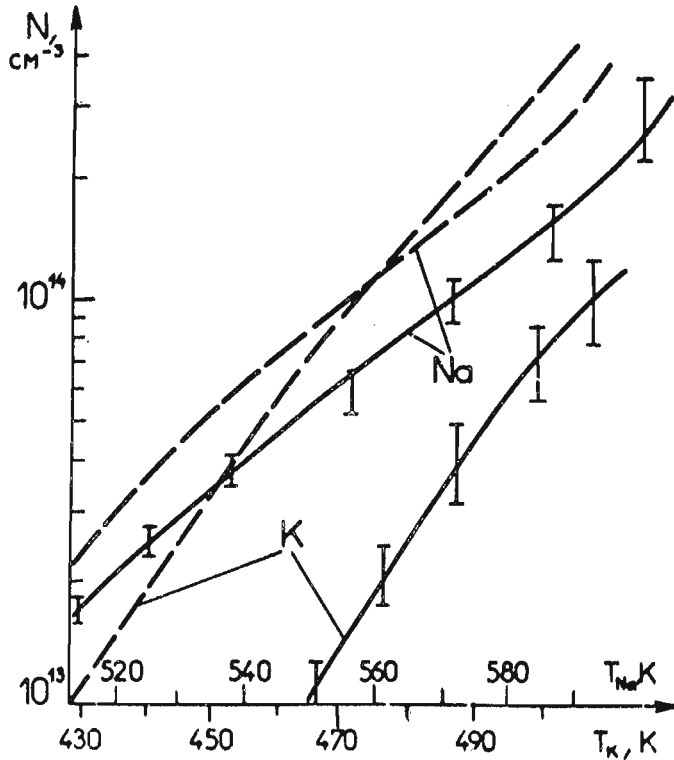


Рис. 26. Зависимость концентрации невозбуждённых атомов натрия и калия от температуры отростков с металлами.

————— - измерения методом полного поглощения,
 - - - - расчёт по упругости паров [79].

блюдаемые отличия могут быть обусловлены несколькими факторами, например, сложной конфигурацией сосудов флуоресценции, градиентами температуры, возможным образованием в сосудах металлических амальгам.

Определить концентрацию невозбуждённых атомов ртути методом полного поглощения оказалось затруднительно ввиду малого значения силы осциллятора линии 253,7 нм ($f_{\nu} = 0,03$ [32]). В литературе имеется значительное количество надёжных данных о температурной зависимости концентрации атомов ртути в отпаянных сосудах, без примесей атомов других сортов [79]. Но эти зависимости непригодны в случае смесей паров в неотпаянных сосудах. Импульсные измерения резонансной флуорес-

ценции 253,7 нм в отпаянных ячейках с парами ртути (см. §2.2) показали, что изменение концентрации атомов ртути $N(\text{Hg})$ приводит к определённому однозначному изменению эффективного времени жизни $\tau_{\text{эф}}$ резонансного уровня 6^3P_1 . Таким образом, благодаря пленению резонансного излучения в ячейках, значение $\tau_{\text{эф}}(6^3P_1)$ применимо в качестве однозначного критерия концентрации паров ртути.

Это обстоятельство использовалось для оценки концентрации $N(\text{Hg})$ в смесях паров ртуть-кадмий и ртуть-натрий. В условиях эксперимента измерялось значение $\tau_{\text{эф}}(6^3P_1)$. Далее, пользуясь заранее измеренной калибровочной кривой (т.е. зависимостью $\tau_{\text{эф}}(6^3P_1)$ от $N(\text{Hg})$ в чистых парах ртути) для данной ячейки, с учётом столкновительной дезактивации уровня 6^3P_1 находилось соответствующее значение концентрации невозбуждённых атомов ртути. Полученные зависимости между $\tau_{\text{эф}}(6^3P_1)$ и $N(\text{Hg})$ приведены и подробно обсуждены в § 3.1.

Концентрация невозбуждённых атомов кадмия в смеси паров Hg-Cd , несмотря на образование ртутной амальгамы, соответствует давлению насыщенных паров и определяется температурой отростка [34]. В нашей работе при нахождении $N(\text{Cd})$ в смеси Hg-Cd (а также в смесях Cd-Cs и Cd-K) использовались данные работ [79, 200] о зависимости давления насыщенных паров кадмия от температуры. Из-за малого значения силы осциллятора линии 326,1 нм ($f_{\nu} = 0,0018$ [32]) определить $N(\text{Cd})$ по полному поглощению или по эффективному времени жизни уровня 5^3P_1 в наших условиях оказалось невозможным.

Концентрация возбуждённых щелочных атомов на S и D уровнях определялась по пиковой интенсивности излучения линий сенсibilизированной флуоресценции с этих уровней (9).

При этом использовались теоретические расчёты вероятностей соответствующих S-P и D-P переходов [86, 201]. Для экспериментального определения интенсивности излучения в абсолютных единицах, сравнивались световые потоки, поступающие от флуоресцентной ячейки и от источников с известным энергетическим распределением излучения. Источником сравнения при $\lambda > 320$ нм применялась вольфрамовая лампа накаливания СИО-300 с кварцевым окном. Температура вольфрамовой ленты (2290 ± 5 К) измерялась пирометром ЭОП-66. На рис. 27 дана соответствующая этой температуре кривая энергетической яркости излучения вольфрама, рассчитанная на ЭВМ по формулам работы [202]. При $\lambda \leq 320$ нм источником сравнения применялась ртутородная газоразрядная лампа ДВС-25. В расчётах использовались экспериментальные данные о энергетическом распределении излучения этой лампы [203].

При излучении импульсов линии флуоресценции длительностью τ^I с частотой следования f^2 , на выходе монохроматора регистрировался интегральный световой поток

$$\Phi_{\lambda} = \kappa \kappa_1 a_1 h \frac{S}{F^2} B_{\lambda} \quad (28),$$

где κ - прозрачность оптической системы монохроматора, κ_1 - коэффициент потерь излучения до монохроматора (на окошках, линзах, фильтрах), a_1 и h - ширина и высота входной щели

^I Под длительностью импульса подразумевается величина $\tau = t_2 - t_1$, удовлетворяющая условию $\int_{t_1}^{t_2} f(t) dt = \frac{1}{2} \int_0^{\tau} f(t) dt$, где $f(t)$ - временной профиль одиночного импульса излучения.

² для определённости предположим, что τ выражено в секундах, а f - в герцах.

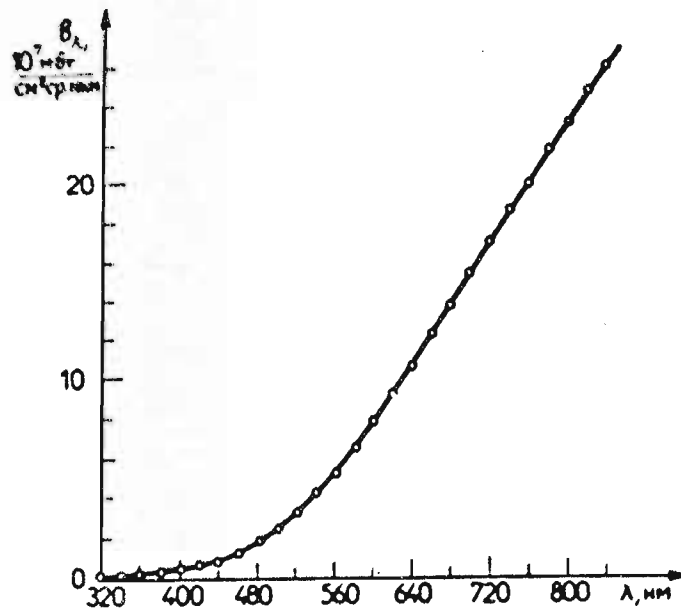


Рис. 27. Энергетическое распределение излучения вольфрамовой лампы при $T = 2290$ К

монохроматора, S – поперечное сечение пучка, падающего на дифракционную решётку, F – фокальное расстояние входной линзы монохроматора, B_λ – интегральная (по времени) энергетическая яркость излучения спектральной линии.

Световой поток, регистрируемый от источника сравнения при аналогичных условиях, выражается как

$$\Phi = \kappa_2 a_1 h \frac{S}{F^2} b_\lambda \frac{d\lambda}{d\lambda} a_2 \quad (29),$$

где κ_2 – коэффициент потерь излучения лампы до монохроматора, b_λ – энергетическая яркость излучения лампы в единичном спектральном интервале, a_2 – ширина выходной щели монохроматора, $\frac{d\lambda}{d\lambda}$ – линейная дисперсия монохроматора.

Сравнивая измеренные в обоих случаях световые потоки, получаем

$$\frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{B_{\lambda}}{b_{\lambda} a_2 \frac{d\lambda}{dl}} \quad (30)$$

или

$$B_{\lambda} = \frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi} \frac{\kappa_2}{\kappa_1} a_2 \frac{d\lambda}{dl} b_{\lambda} \quad (31)$$

Отсюда получаем выражение для интегральной интенсивности спектральной линии (в абсолютных единицах):

$$J_{\lambda} = \frac{4\pi}{l} \frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi} \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{d\lambda}{dl} a_2 b_{\lambda} \quad (32),$$

где l — толщина излучающего слоя атомов.

В формулах (28)–(32) рассмотрены интегральные по времени величины потока, яркости и интенсивности излучения. Для пикового значения интенсивности импульсного излучения имеет место выражение

$$J_{\lambda}^{\max} = \frac{J_{\lambda}}{f\tau} = \frac{4\pi}{lf\tau} \frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi} \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{d\lambda}{dl} a_2 b_{\lambda} \quad (33)$$

Пользуясь этим выражением и формулой (9), получаем рабочую формулу для определения максимального значения концентрации возбуждённых на уровне "к" атомов при импульсном заселении уровней:

$$N_k^{\max} = \frac{4\pi}{l} \frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi} \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{a_2 b_{\lambda} \lambda_{ki}}{A_{ki} h c f \tau} \frac{d\lambda}{dl} \quad (34)$$

Временная зависимость заселённости уровня "к" отражалась в изменении интенсивности $J_{k_i}^*$ во времени. По формуле (34) и измеренной форме импульса линии флуоресценции нетрудно было определить концентрацию возбуждённых атомов N_k^* в любом моменте времени излучения флуоресценции.

Концентрация возбуждённых на резонансных уровнях атомов

определялась подобным образом, только с учётом не спонтанной, а эффективной вероятности резонансного перехода. Она находилась экспериментально по импульсным измерениям эффективного времени жизни резонансных уровней ($A_{эф} = \frac{1}{\tau_{эф}}$). Методика определения $\tau_{эф}$ подробнее рассмотрена в § 2.5.

Концентрация метастабильных атомов ртути 6^3P_0 в цилиндрической ячейке (рис. 20, в) находилась методом линейного поглощения, на фоне линии 404,7 нм ($6^3P_0 - 7^3S_1$). Контур этой линии, испускаемой ртутной ВБЛ - источником просвечивающего излучения - согласно интерферометрическим измерениям оказался переабсорбированным в рабочем режиме источника и определялся в основном доплеровским уширением. Контур линии поглощения 404,7 нм в смеси Hg-Na-N₂ частично обусловлен ещё и лоренцовским уширением. Но при низком давлении ($p(N_2) < 1$ мм рт. ст.) роль лоренцовского уширения оказалось возможным пренебречь [204]. В случае доплеровских контуров испускания и поглощения (пренебрегая сверхтонким расщеплением линии) для относительного поглощения имеет место выражение [80]

$$A_{\lambda} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(\alpha_{\lambda}(\ell))^n}{n! \sqrt{1+n\alpha_{\lambda}^2}} \quad (35),$$

где $\alpha_{\lambda} = \frac{\Delta\nu_{D1}}{\Delta\nu_{D2}}$ ($\Delta\nu_{D1}, \Delta\nu_{D2}$ - полуширины линий испускания и поглощения). Формула (35) и формула (20) (при $f_{\nu} = 0,21$ [205]) применялись для оценки заселённости метастабильного уровня ртути 6^3P_0 в условиях объёмного импульсного возбуждения смеси Hg-Na-N₂. Основной целью при этом ставилось определение временной зависимости распада уровня 6^3P_0 , что было реализовано путём измерения относительного поглощения линии 404,7 нм с временным разрешением (пользуясь стробированным ФЭУ-39А).

§ 2.5. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИМПУЛЬСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

§ 2.5.1. Решения нестационарных кинетических уравнений

Рассмотрим уровни "1" и "2" атомов разных сортов А и В и предположим, что после оптического δ -возбуждения уровня "1" часть его энергии в столкновениях передаётся уровню "2". Система кинетических уравнений для такого двухуровневого случая имеет вид

$$\frac{dN_1^*(t)}{dt} = -\gamma_1^* N_1^*(t) \quad (36)$$

$$\frac{dN_2^*(t)}{dt} = N_1^*(t) N_B \kappa_{12} - \gamma_2^* N_2^*(t) \quad (37)$$

где γ_1^* - вероятность распада уровня "1" путём спонтанного излучения и в результате неупругих столкновений, γ_2^* - вероятность распада уровня "2", N_B - концентрация невозбуждённых атомов сорта В, κ_{12} - константа скорости столкновительной передачи энергии возбуждения между уровнями "1" и "2".

Решение системы (36), (37) при начальных условиях $N_1(t=0) = N_1(0)$ и $N_2(t=0) = 0$ следующее:

$$N_1^*(t) = N_1(0) \exp(-\gamma_1^* t) \quad (38)$$

$$N_2^*(t) = \frac{N_1(0) N_B \kappa_{12}}{\gamma_2^* - \gamma_1^*} [\exp(-\gamma_1^* t) - \exp(-\gamma_2^* t)] \quad (39)$$

При оптическом возбуждении реальным импульсом, описываемым нормированной функцией $f(t)$, решение выражается интегралом Драмеля

$$N_i(t) = \int_0^t f(t-t') N_i^*(t') dt' \quad (40),$$

где $N_i^*(t)$ определяется выражениями (38), (39), i — индекс возбуждённого уровня. Следовательно,

$$N_1(t) = N_1(0) \int_0^t f(t-t') \exp(-\gamma_1^* t') dt' \quad (41).$$

$$N_2(t) = \frac{N_1(0) N_2 K_{12}}{\gamma_2^* - \gamma_1^*} \int_0^t f(t-t') [\exp(-\gamma_1^* t') - \exp(-\gamma_2^* t')] dt' \quad (42).$$

Вероятности распада γ_1^* и γ_2^* выражаются через средние времена жизни уровней (τ_1, τ_2): $\gamma_1^* = \frac{1}{\tau_1}$, $\gamma_2^* = \frac{1}{\tau_2}$.

Кроме двухуровневого случая, интерес представляет и трёхуровневый случай, когда при передаче энергии возбуждения участвуют три уровня, один из которых метастабильный. Такая ситуация имела место, например, в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Na-N₂ и Cd-Cs-N₂ (§2.2.4). Основные процессы передачи возбуждения в трёхуровневом случае схематически представлены на рис. 28.

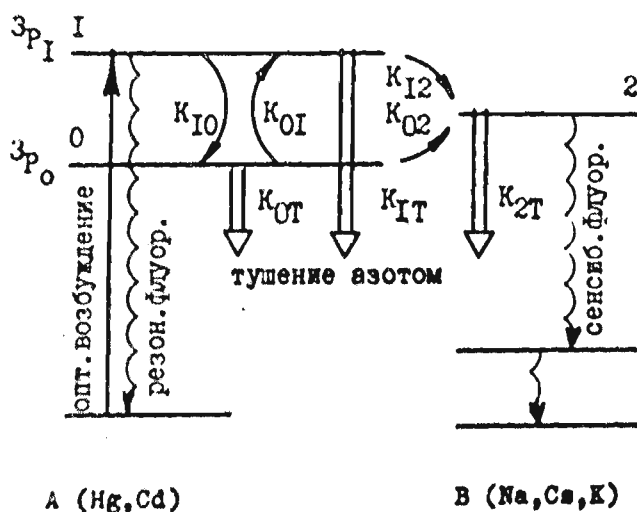


Рис. 28. Схематическое представление основных процессов передачи возбуждения в трёхуровневом случае.

Система нестационарных кинетических уравнений для данного случая (при δ -возбуждении уровня "I") имеет вид

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\gamma_1^l N_1(t) + k_{o1} N_c N_o(t) \quad (43)$$

$$\frac{dN_o(t)}{dt} = k_{io} N_c N_1(t) - \gamma_o^l N_o(t) \quad (44)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = k_{12} N_B N_1(t) + k_{o2} N_B N_o(t) - \gamma_2^l N_2(t) \quad (45)$$

где N_c - концентрация молекул азота. Вероятности распада уровней "I", "O" и "2" выражаются следующим образом:

$$\gamma_1^l = \frac{1}{\tau_1} + k_{12} N_B + (k_{io} + k_{1T}) N_c \quad (46)$$

$$\gamma_o^l = \frac{1}{\tau_o} + (k_{o1} + k_{oT}) N_c + k_o N_B \quad (47)$$

$$\gamma_2^l = \frac{1}{\tau_2} + k_{2T} N_c \quad (48)$$

где τ_1, τ_o, τ_2 - времена жизни уровней "I", "O" и "2" в отсутствии столкновительной дезактивации. Смысл констант скорости k_{ij} пояснен рисунком 28. k_o представляет константу скорости столкновительной дезактивации метастабильного уровня "O" невозбужденными атомами В.

В конкретных условиях эксперимента некоторыми из рассмотренных выше процессов передачи можно пренебречь. Например, в смеси Hg-Na-N₂ при давлении азота порядка 1 мм рт. ст. можно пренебречь тушением уровней ртути 6^3P_1 и 6^3P_0 азотом и столкновительным перераспределением $3P_0 \rightarrow 3P_1$. Этим значительно облегчается решение системы (43)-(45), которое при начальных условиях $N_1(t=0) = N_1(0)$, $N_o(t=0) = 0$ и $N_2(t=0) = 0$ следующее:

$$N_1(t) = N_1(0) \exp(-\gamma_1^* t) \quad (49)$$

$$N_0(t) = N_1(0) \frac{\kappa_{10} N_c}{\gamma_1^* - \gamma_0^*} [\exp(-\gamma_0^* t) - \exp(-\gamma_1^* t)] \quad (50)$$

$$N_2(t) = N_1(0) [A \exp(-\gamma_1^* t) + B \exp(-\gamma_0^* t) - C \exp(-\gamma_2^* t)] \quad (51)$$

Путём подстановки выражений (49)–(51) в уравнение (45), находим численные значения коэффициентов А, В и С:

$$A = \frac{\beta_{01} \beta_{02} - \beta_{12} (\gamma_1^* - \gamma_0^*)}{(\gamma_1^* - \gamma_0^*) (\gamma_1^* - \gamma_2^*)} \quad (52)$$

$$B = \frac{\beta_{10} \beta_{02}}{(\gamma_1^* - \gamma_0^*) (\gamma_2^* - \gamma_0^*)} \quad (53)$$

$$C = \frac{\beta_{10} \beta_{02} - \beta_{12} (\gamma_2^* - \gamma_0^*)}{(\gamma_1^* - \gamma_2^*) (\gamma_2^* - \gamma_0^*)} \quad (54)$$

где

$$\beta_{10} = \kappa_{10} N_c, \quad \beta_{12} = \kappa_{12} N_B, \quad \beta_{02} = \kappa_{02} N_B$$

Если константами скорости κ_{01} , κ_{11} и κ_{02} пренебречь нельзя (например, при $[Cl] \ll 5^3 P_{I,0}^- N_2$ взаимодействии), решение системы (43)–(45) принимает более громоздкий вид. Здесь приведём решение (43), (44) в приближении смеси $[Cl] \ll N_2$:

$$N_1(t) = N_1(0) [C_1 \exp(-\alpha_1 t) + \exp(-\alpha_0 t)] \quad (55)$$

$$N_0(t) = N_1(0) C_0 [\exp(-\alpha_0 t) - \exp(-\alpha_1 t)] \quad (56)$$

где связь между коэффициентами следующая:

$$\gamma_1^* = \frac{C_0 \alpha_1 + \alpha_0}{C_0 + 1}; \quad \gamma_0^* = \frac{C_0 \alpha_0 + \alpha_1}{C_0 + 1}; \quad C_1 (\gamma_1^* - \gamma_0^*) = \kappa_{10} N_c$$

$$(C_0 + 1)^2 N_c^2 \kappa_{10} \kappa_{01} = C_0 (\alpha_1 - \alpha_0)^2$$

Решения (49)–(56) относятся к случаю δ – возбуждения

уровня "I". В случае возбуждения реальным импульсом $f(t)$, соответствующие решения выражаются посредством интеграла Дираме-ля (также как в двухуравневом случае (40)-(42)).

§ 2.5.2. Методика расчётов

С целью получения информации о эффективных временах жизни уровней в условиях экспериментов и о значениях констант скорости неупругих процессов, результаты экспериментов обрабатывались на ЭВМ.

Решение интегрального уравнения (40) относительно подинтегральной функции $N_i^*(t)$ в общем виде является некорректной задачей. Для преодоления этой некорректности применялся итерационный метод, предложенный А.Н.Кряневым [206]. Численное решение сводилось к решению системы линейных алгебраических уравнений вида

$$\sum_{i=1}^n K_{ji} \varphi_i = f_j \quad (57),$$

где $j = 1, 2, \dots, n$, а φ_i и f_j связаны с функциями $N_i^*(t')$ и $N_i(t)$ - это либо их значения в опорных точках, либо коэффициенты разложения по ортогональной системе функций. Алгебраизация уравнения (40) проводилась по методу, предложенному в [207]. В качестве дополнительной информации использовались априорные данные, что функция φ неотрицательна, гладкая и не более чем с одним экстремумом. Далее для сопряжённого уравнения $K^* K \varphi = K^* f$ рассматривался итерационный процесс

$$K^* K \varphi_n + \alpha \Omega \varphi_n = \alpha \Omega \varphi_{n-1} + K^* f \quad (58),$$

где α - параметр регуляризации, Ω - линейный ограниченный

самосопряжённый, положительно определённый оператор. Итерационный процесс продолжался до удовлетворения условия

$$\|K\varphi_n - f\| \leq \xi \quad (59),$$

где ξ - предполагаемая ошибка измерений.

Эффективность применения данной методики для решения обратной задачи (40) иллюстрируется результатами восстановления модельных функций (рис. 29). Значения модельных и восстановленных функций расходились в среднем не более чем на 1%. Расчёты обратных задач велись на вычислительной машине БЭСМ-6 в содействии с А.Е.Булышевым и В.Г.Малкином (Институт теоретической и прикладной механики СО АН СССР).

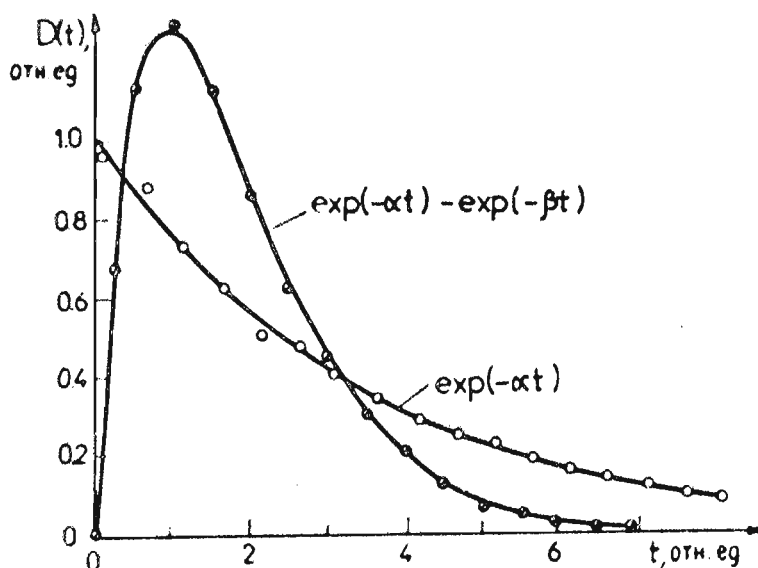


Рис.29. Результаты восстановления модельных функций:
 _____ - модельные функции, точки - расчёт по формуле (40).

Не всегда при обработке результатов требовалось свести задачу к случаю δ -возбуждения. Действительно, уравнения (37), (44) и (45) описывают кинетику столкновительного засе-

ления уровней независимо от формы возбуждающего импульса.

По измерениям $N_1(t)$ в смеси $Hg-Na-N_2$, зная численные значения K_{10} и γ_0 , была восстановлена функция $N_0(t)$. Выражение (44) переписалось как

$$y'(t_n) = \alpha z(t_n) - by(t_n) \quad (60),$$

где t_n - фиксированный момент времени, $z(t_n)$ - заселённость уровня $Hg\ 6^3P_1$, $y(t_n)$ - заселённость уровня $Hg\ 6^3P_0$.

Решение (60) относительно $y(t_n)$ проводилось методом численного дифференцирования Клиппингера и Димсдейла [208]. Рабочие формулы метода следующие:

$$y(t_{n+1}) = \frac{1}{2} [y(t_n) + y(t_{n+2})] + \frac{h}{4} [y'(t_n) - y'(t_{n+2})] \quad (61),$$

$$y(t_{n+2}) = y(t_n) + \frac{h}{3} [y'(t_n) + 4y'(t_{n+1}) + y'(t_{n+2})] \quad (62),$$

при начальных условиях

$$z(0) = 0, \quad y(0) = 0, \quad y'(0) = 0 \quad \text{и}$$

первом приближении

$$y(t_{n+2}) \cong y(t_n) + 2hy'(t_n) \quad (63)$$

Расчёты велись с временным шагом $h = 5 \cdot 10^{-7}$ с на ЭКВМ "Электроника-С50"; точность расчёта - до 12-го знака.

Расчёты эффективных времён жизни в двухуровневом приближении (41), (42) проводились методом наименьших квадратов, при использовании экспериментально измеренных зависимостей $f(t)$, $N_1(t)$ и $N_2(t)$. Эффективные времена жизни высоких уровней щелочных атомов рассчитались на ЭВМ "ЕС-1020" по модифицированному методу Фибоначчи [209]. Алгоритм расчёта был составлен Ю.П.Дрейманисом (ЛГУ им. П.Стучки).

Метод наименьших квадратов применялся также при расчёте констант скорости неупругого $\text{Cd } 5^3\text{P}_{1,0} - \text{N}_2$ взаимодействия (55), (56) и столкновительного возбуждения и дезактивации уровней калия в смеси $\text{Cd} - \text{K} - \text{N}_2$ (45). Импульсные измерения резонансной и сенсibilизированной флуоресценции в данных смесях велись при разных давлениях азота. Константы скорости были подобраны на ЭВМ таким образом, чтобы получилось наилучшее согласие расчётных и экспериментальных кривых во всём исследованном диапазоне давления азота (0-3 мм рт. ст.). Погрешности рассчитанных констант скорости определялись ошибками экспериментальных измерений $J_i(t)$, которые в случае сенсibilизированной флуоресценции составили 10-20%, а в случае резонансной флуоресценции не более 5%.

Г Л А В А Ш

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§ 3.1. ЭФФЕКТИВНЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЁННЫХ УРОВНЕЙ В СМЕСЯХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

Эффективное время жизни резонансного уровня ртути 6^3P_1 определялось по измерениям формы импульсов возбуждения и резонансной флуоресценции 253,7 нм (4I). Такие измерения с временным разрешением 10^{-7} с проводились в чистых парах ртути без примесей и в смесях паров ртуть-кадмий и ртуть-натрий.

Сначала приведём результаты, полученные в экспериментах с парами ртути без примесей. Применялись те же ячейки, что и в экспериментах со смесями паров Hg-Cd и Hg-Na (рис. 20 а, б). Измерения проводились в диапазоне концентрации невозбудённых атомов ртути $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³, т.е. при концентрациях, характерных для условий сенсibilизированной флуоресценции смесей паров.

Формы импульсов линии 253,7 нм при двух концентрациях паров ртути в стеклянной ячейке с сапфировыми окнами изображены на рис. 30. Сплошными кривыми отмечены результаты измерений (с погрешностью 3%), а кружочками — результаты расчёта (4I) при подборе значений $\tau_{эф}$ (6^3P_1) методом наименьших квадратов. На рис. 3I показана полученная таким способом зависимость между $\tau_{эф}$ (6^3P_1) и концентрацией невозбудённых атомов ртути в обеих ячейках.

Измеренные и рассчитанные формы импульсов резонансной флуоресценции хорошо совпадали при $N(Hg) \leq 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ (рис.

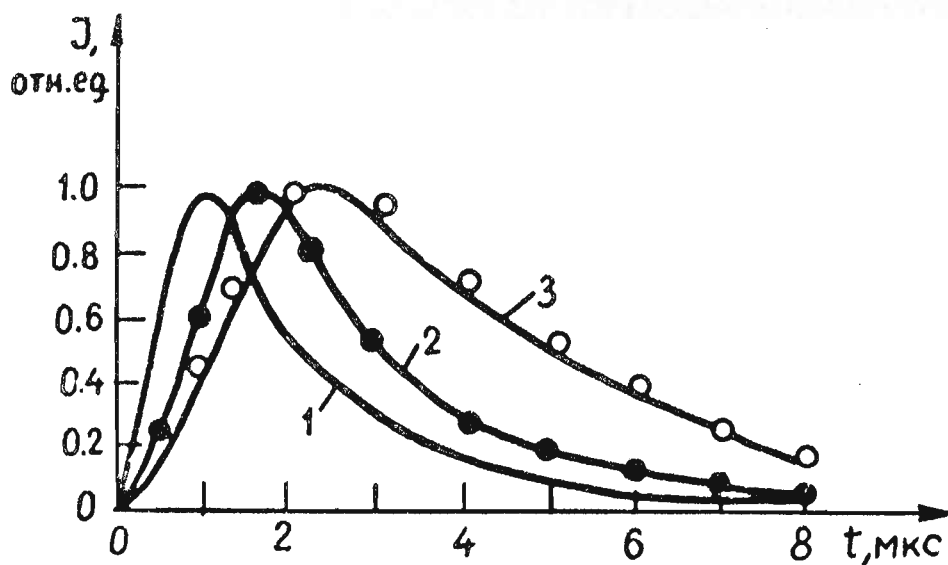


Рис. 30. Формы импульсов возбуждения (I) и резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм, 2 - при $N(\text{Hg})=1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\text{эф}}(6^3\text{P}_1)=0,67 \text{ мкс}$; 3 - при $N(\text{Hg})=2,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\text{эф}}(6^3\text{P}_1)=2,2 \text{ мкс}$.

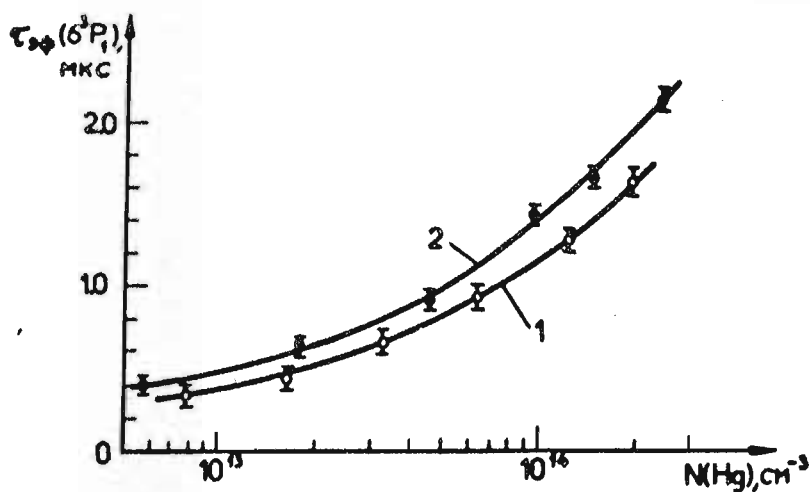


Рис. 31. Зависимость эффективного времени жизни резонансного уровня 6^3P_1 от концентрации невозбуждённых атомов в чистых парах ртути:
 1 - кварцевая ячейка (рис. 20, а);
 2 - стеклянная ячейка (рис. 20, б).

30-2). Восстановление передаточных функций (40) показало, что в этом диапазоне концентраций уровень 6^3P_1 распадался по одной экспоненте. Однако при $N(Hg) > 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, когда измеренные и рассчитанные формы импульсов несколько расходились (рис. 30-3), восстановленные передаточные функции аппроксимировались суперпозицией двух экспонент. Этот случай иллюстрирован на рис. 32. Отметим, что двухэкспоненциальный распад резонансного уровня при сравнительно больших оптических плотностях предусмотрен и в теории пленения излучения [72-77].

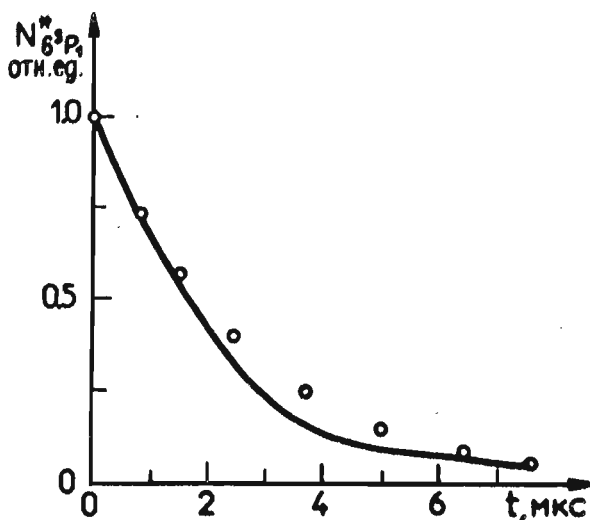


Рис. 32. Временная зависимость распада уровня 6^3P_1 при $N(Hg) = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$:

- — восстановленная из эксперимента передаточная функция (40);
- o o o — функция $y = \exp(-\frac{t}{\tau})$, $\tau = 2,6 \text{ мкс.}$

Рост эффективного времени жизни уровня 6^3P_1 с концентрацией паров ртути обусловлен пленением резонансного излучения 253,7 нм в ячейке флуоресценции. Количественно роль пленения характеризуется соотношением $\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сн}}$, где $\tau_{сн} = 0,12 \text{ мкс}$ (см. § 1.3, табл. 6). В исследованном нами диапазоне концентрации чистых паров ртути это соотношение менялось от 3 до 20. Из-

мерения $\tau_{эф}$ (6^3P_1) в смесях паров Hg-Cd и Hg-Na показали, что и в условиях сенсibilизированной флуоресценции соотношение $\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сп}}$ всегда было больше единицы. Полученные эффективные времена жизни в зависимости от условий экспериментов со смесями паров были от 0,4 мкс до 1,5 мкс, т.е. в 3-12 раза превышали спонтанное время жизни уровня 6^3P_1 . Соответствующая этому коррекция была введена при расчёте заселённости уровня 6^3P_1 по формуле (9).

Обнаруженная однозначная связь между значениями $\tau_{эф}$ (6^3P_1) и $N(\text{Hg})$ в рабочих ячейках (рис. 31) была использована для определения концентрации невозбуждённых атомов ртути в смесях паров Hg-Cd и Hg-Na по измерениям эффективного времени жизни уровня Hg 6^3P_1 . При этом учитывалась возможность столкновительного распада уровня 6^3P_1 вследствие ударов 2-го рода с атомами примеси (Cd, Na). Измеряемое в смеси паров значение $\tau'_{эф}$ (6^3P_1) можно выразить как

$$\frac{1}{\tau'_{эф}(6^3P_1)} = \frac{1}{\tau_{эф}(6^3P_1)} + k_{ст} N(X) \quad (64),$$

где $\tau_{эф}$ (6^3P_1) - эффективное время жизни уровня 6^3P_1 в парах ртути без примесей, $N(X)$ - концентрация атомов примеси

X ($X = \text{Cd, Na}$), $k_{ст}$ - константа скорости столкновительной дезактивации. Согласно (64), вклад неупругих столкновений при распаде уровня 6^3P_1 в смесях паров при низких концентрациях примеси невелик. В частности, при $N(X) \leq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $k_{ст} \approx 10^{-9} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [13] и $\tau_{эф} = 10^{-6} \text{ с}$ получается $\tau'_{эф}(6^3P_1) \geq 0,9 \tau_{эф}(6^3P_1)$. Следовательно, в условиях сенсibilизированной флуоресценции даже при значительном пленении линии 253,7 нм ($\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сп}} > 8$) уровень Hg 6^3P_1 распадался главным образом путём излучения. Концентрация $N(\text{Hg})$ в смесях паров Hg-Cd и

Hg-Na находилась по градуировочной кривой для рабочей ячейки (рис. 31), а для получения значения $\tau_{\text{эф}}(6^3P_1)$, соответствующего измеренному в эксперименте значению $\tau'_{\text{эф}}(6^3P_1)$, применялась формула (64). Оценивалось, что погрешность данного метода при $10^{13}\text{см}^{-3} < N(\text{Hg}) < 2 \cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$ и временном разрешении 10^{-7}с не превышала 20%.

Эффективное время жизни резонансного уровня кадмия 5^3P_1 измерялось по излучению импульсов линии 326,1 нм. В условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Cd-Cs и Cd-K значения $\tau'_{\text{эф}}(5^3P_1)$ были в пределах от 1,8 мкс до 2,8 мкс, т.е. отличались от значения $\tau_{\text{сп}}(5^3P_1) = 2,4$ мкс не более, чем на 25%. Роль пленения резонансного излучения 326,1 нм в этих смесях значит была меньше по сравнению с пленением линии 253,7 нм в смесях Hg-Cd и Hg-Na. Это закономерно, так как сила осциллятора линии 326,1 нм составляет лишь 6% от силы осциллятора линии 253,7 нм [32]. При низких концентрациях атомов кадмия наблюдалось даже обратное соотношение эффективного и спонтанного времени жизни уровня 5^3P_1 (т.е. $\tau_{\text{эф}}(5^3P_1) < \tau_{\text{сп}}(5^3P_1)$), что объясняется как следствие столкновительной дезактивации атомами примеси (64).

В смеси паров Hg-Cd проводились импульсные измерения линии 326,1 нм как в резонансной, так в сенсibilизированной флуоресценции; концентрация атомов кадмия при этом менялась от $3 \cdot 10^{13}\text{см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{15}\text{см}^{-3}$. Измеренные формы импульсов сенсibilизированной флуоресценции 326,1 нм согласовались с расчётом в двухуровневом приближении (42). При расчёте были использованы значения $\tau'_{\text{эф}}(\text{Hg } 6^3P_1)$, найденные по измерениям

резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм (4I), а значения $\tau_{\text{эф}}$ (Cd 5^3P_1) подбирались методом наименьших квадратов. Зависимость $\tau_{\text{эф}}$ (5^3P_1) от концентрации атомов кадмия в смеси изображена на рис. 33. Видно, что значения $\tau_{\text{эф}}$ (5^3P_1), полученные при оптическом и при столкновительном возбуждении, в пределах ошибок совпадали во всём диапазоне изменения $N(\text{Cd})$. С ростом концентрации $N(\text{Cd})$ значения $\tau_{\text{эф}}$ (5^3P_1) возрастали, подобно как в случае резонансного уровня ртути 6^3P_1 (рис. 31); при низких концентрациях кадмия кривая стремится к значению $\tau_{\text{сп}}$ (5^3P_1) = 2,4 мкс. Такой ход кривой видимо обусловлен пленением излучения 326,1 нм в ячейке с парами ртути и кадмия.

Полученные результаты экспериментально подтверждают точку зрения о непосредственном возбуждении в смеси Hg-Cd уровня кадмия 5^3P_1 (т.е. ударами 2-го рода с атомами ртути 6^3P_1). Это следует, во-первых, из согласия форм импульсов сенсibilизированной флуоресценции 326,1 нм, измеренных в эксперименте и рассчитанных по двухуровневой схеме. Во-вторых, согласие значений $\tau_{\text{эф}}$ (5^3P_1), полученных при оптическом и при столкновительном возбуждении, свидетельствует об отсутствии промежуточных долгоживущих состояний в процессе заселения уровня Cd 5^3P_1 . Сдвиг между импульсами возбуждения 253,7 нм и сенсibilизированной флуоресценции 326,1 нм, который наблюдался в первых импульсных исследованиях (рис. 8), зависит от концентрации паров кадмия [125] и обусловлен в первую очередь пленением резонансного излучения, а не переносом энергии посредством метастабильных состояний.

В смеси Hg-Cd при концентрации $N(\text{Cd}) > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ измеря-

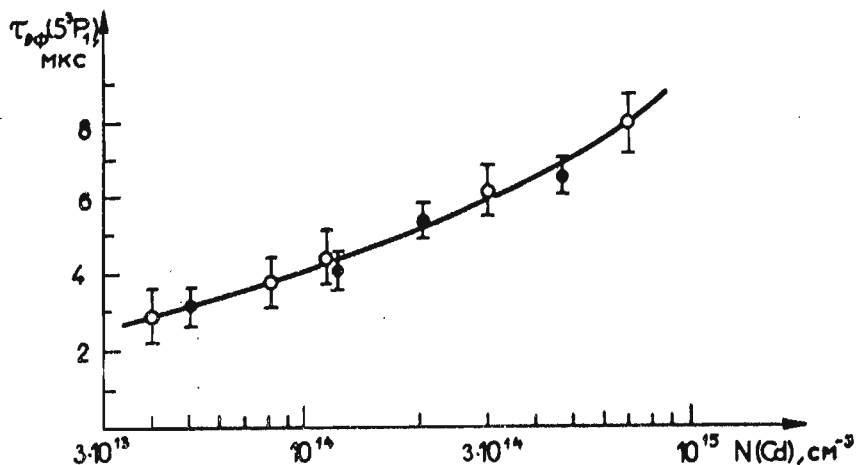


Рис. 33. Зависимость эффективного времени жизни уровня 5^3P_1 от концентрации атомов кадмия в смеси паров Hg-Cd:
 ○ - столкновительное возбуждение;
 ● - оптическое возбуждение.

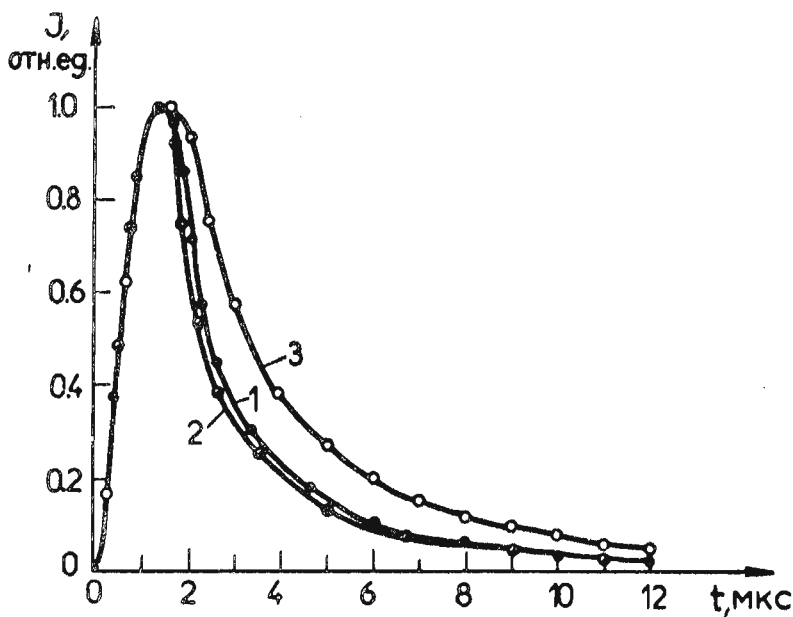


Рис. 34. Импульсы линий флуоресценции смеси паров Hg-Cd с уровнями Cd 6^3S_1 (1) и Hg 6^1P_1 (2); 3 - импульс возбуждения уровня Hg 6^3P_1 (253,7 нм).
 $N(\text{Hg}) = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Cd}) = 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $T = 640 \text{ К}$.

лись импульсы сенсibilизированного излучения резкого триплета кадмия 467,8/480,0/508,6 нм ($6^3S_I - 5^3P_{0,I,2}$). Это дало возможность оценить эффективное время жизни уровня кадмия 6^3S_I в смеси Hg-Cd.

По форме импульсы всех трёх линий триплета полностью совпали и были несколько сдвинуты относительно импульса линии резонансной флуоресценции ртути 184,9 нм ($6^1P_I - 6^1S_0$). Длительность импульсов линий триплета оказалась меньше длительности импульса возбуждения ртути 253,7 нм (рис. 34)^I. Такой результат в принципе исключает возможность участия уровня Hg 6^3P_I (или более долгоживущего состояния) при заселении в смеси Hg-Cd уровня Cd 6^3S_I - длительность импульса сенсibilизированной флуоресценции всегда должна быть больше длительности возбуждающего импульса (42). Измеренные формы импульсов (рис. 34) подтверждают выводы работ [34, 53] о ударах 2-го рода с атомами ртути 6^1P_I как основном канале возбуждения уровня кадмия 6^3S_I . Значение $\tau_{эф}$ (6^3S_I) было оценено ниже 10^{-7} с ($\tau_{сп}$ (6^3S_I) = $2 \cdot 10^{-8}$ с [144]).

Эффективные времена жизни резонансных уровней щелочных атомов в смесях паров Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K оказались на три порядка больше соответствующих спонтанных времён жизни (табл. 7). Концентрация невозбуждённых щелочных атомов при этом составила $(6 \pm 3) \cdot 10^{13}$ см⁻³. Приведённые в таблице результаты свидетельствуют о сильном пленении щелочных D-линий в условиях сенсibilизированной флуоресценции и подтверждают

^I Погрешность измерения формы импульсов для линий триплета составила 15%, для линии 184,9 нм - 8% и для линии 253,7 нм - 3%.

Таблица 7. Эффективные времена жизни резонансных уровней щелочных атомов в смесях паров Hg-Na, Cs-K и Cd-Cs

Уровень	$\tau_{\text{эф}}, \text{с}$	$\tau_{\text{сп}}, \text{с}$
Na 3P	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
K 4P	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Cs 6P	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$

Примечание. Более подробные данные о значениях $\tau_{\text{сп}}$ приведены в табл. 6, стр. 42.

необходимость непосредственного измерения $\tau_{\text{эф}}$. Иначе при определении концентрации резонансно-возбуждённых атомов по формуле (9) возникают ошибки на три порядка величины.

В исследованиях сенсibilизированной флуоресценции нужно внимание пока не уделялось вопросу о эффективных временах жизни высоковозбуждённых уровней щелочных атомов в смесях паров. В частности, времена жизни S и D уровней щелочных атомов всегда полагались равными спонтанным, что обосновывалось пренебрежимо малой вероятностью пленения излучения на S-P и D-P переходах. Соответствие эффективных и спонтанных времён жизни в нашей работе проверялось экспериментально, проведением импульсных измерений сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Na, Cs-Cd и Cd-K.

На рис. 35 сопоставлены результаты измерений импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции натрия в смеси Hg-Na

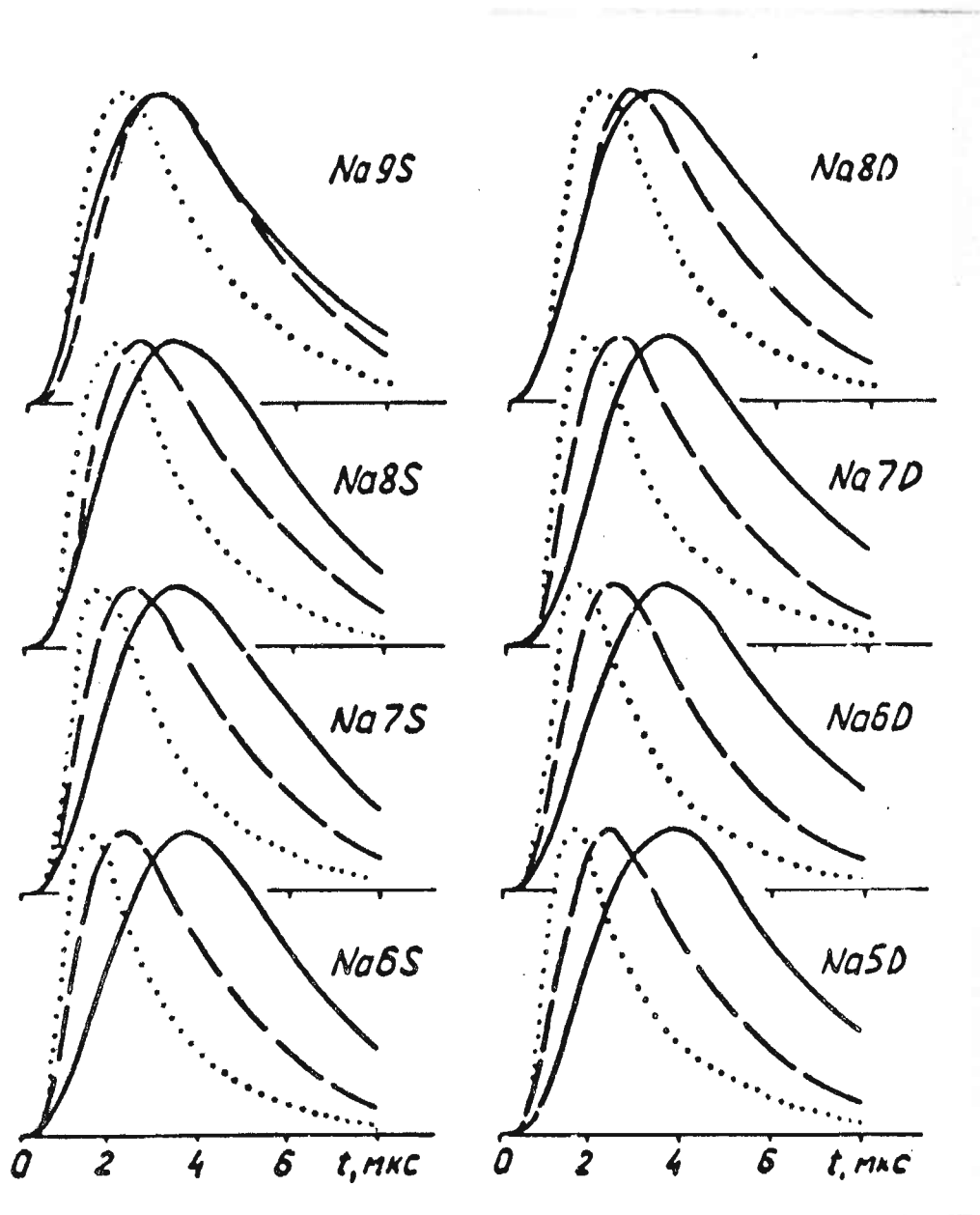


Рис. 35. Формы импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции натрия $nS \rightarrow 3P$ и $mD \rightarrow 3P$:

- - расчёт в предположении спонтанного распада уровней ртути 6^3P_1 и натрия;
- — — - расчёт с учётом пленения излучения ртути 253,7 нм ($\tau_1 = \tau_{эф} (6^3P_1)$);
- — — - эксперимент. $N(Hg) = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$,
 $N(Na) = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $T = 580 \text{ K}$

с расчётом по двухуровневой схеме (42). Пунктиром представлены результаты расчёта, где в качестве τ_1 и τ_2 использованы спонтанные времена жизни уровней ртути 6^3P_1 и натрия. В условиях эксперимента эффективное время жизни уровня Hg 6^3P_1 составило 1,0 мкс. Результаты расчёта с учётом пленения ($\tau_1 = \tau_{эф}(6^3P_1)$) показаны прерывистыми кривыми. Сплошные кривые соответствуют результатам экспериментальных измерений (погрешность 15%, временное разрешение 10^{-7} с). Условия эксперимента (т.е. температуры ячейки и отростков) были подобраны близкими к условиям работы [II].

По рисунку видно, что расчёт в предположении спонтанного распада уровней Hg 6^3P_1 и Na nS, mD ($n=6-9, m=5-8$) существенно отличается от результатов эксперимента. Для всех исследованных уровней натрия, за исключением Na $9S$, результаты эксперимента расходятся также с расчётом, где учтено пленение резонансного излучения 253,7 нм ($\tau_1 = \tau_{эф}(6^3P_1)$, $\tau_2 = \tau_{cm}(Na^*)$). Удовлетворительное согласие расчёта с экспериментом было получено только в предположении распада уровней натрия с эффективными временами жизни, значения которых приведены в табл. 8.

Подобное несоответствие результатов эксперимента и расчёта наблюдалось при импульсных исследованиях сенсibilизированной флуоресценции смеси Cd-Cs (рис. 36). В условиях эксперимента, близких к условиям работы [27], значение эффективного времени жизни уровня Cd 5^3P_1 составило 1,8 мкс (т.е. $\tau_{эф}(5^3P_1) < \tau_{cm}(5^3P_1)$), и таким образом отпадал вопрос о роли пленения резонансного излучения 326,1 нм. Рассчитанные с учётом $\tau_{эф}(5^3P_1)$ значения эффективных времён жизни уровней цезия, удовлетворяющие результатов эксперимента, тоже приведены в таблице.

Таблица 8.

Эффективные времена жизни уровней натрия и цезия
в смесях паров Hg-Na и Cd-Cs

Уровень	$\tau_{сн}$, мкс	$\tau_{эф}$, мкс	$\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сн}}$
Na 9s	0,67	0,63	0,9
Na 8s	0,43	0,79	1,8
Na 7s	0,27	0,85	3,1
Na 6s	0,16	0,88	5,5
Na 8D	0,48	0,75	1,6
Na 7D	0,30	0,82	2,7
Na 6D	0,19	0,88	4,6
Na 5D	0,11	0,88	8,0
Na 4D	0,053	0,88	16,5
Cs I5 ² D _{5/2}	1,39	0,68	0,5
Cs I4 ² D _{5/2}	1,09	1,17	1,1
Cs I3 ² D _{5/2}	0,83	1,34	1,6
Cs I2 ² D _{5/2}	0,62	1,52	2,5
Cs II ² D _{5/2}	0,45	1,63	3,6

Примечания. I. В таблице представлены усреднённые значения $\tau_{сн}$, использованные при расчётах. Более подробные данные о значениях $\tau_{сн}$ приведены в приложении 2.

2. Погрешность определения $\tau_{эф}$ 15%.

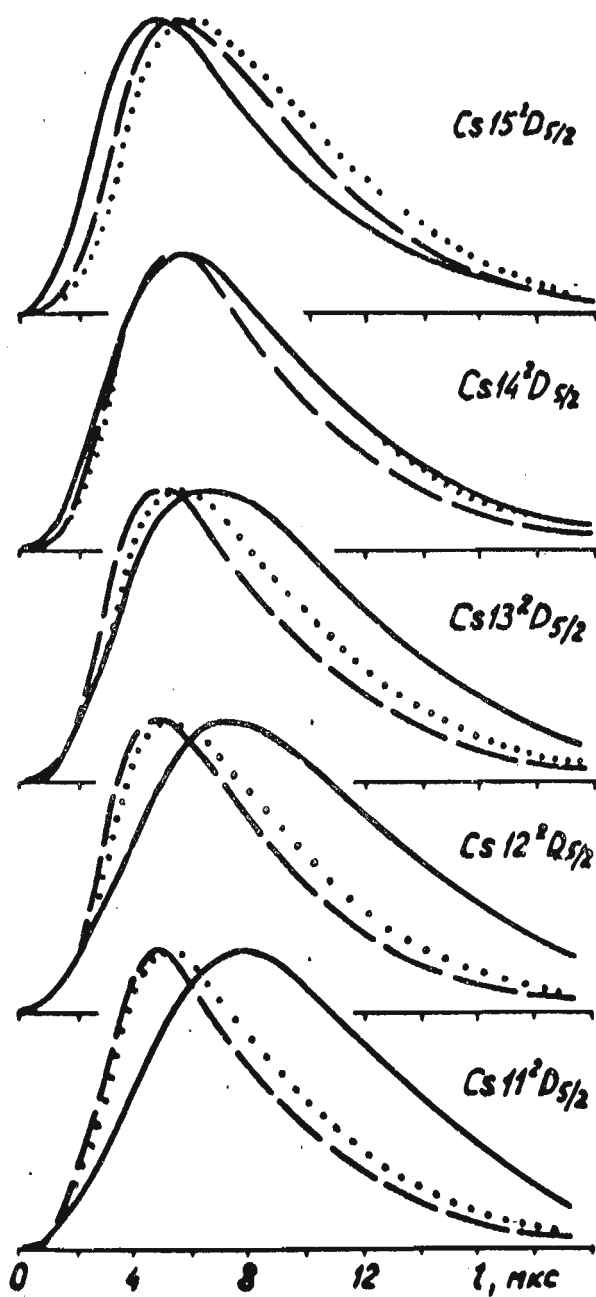


Рис. 36. Формы импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции цезия $n^4D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$

- - расчёт в предположении спонтанного распада уровней $Cd\ 5^3P_I$ и цезия;
- - расчёт с учётом эффективного времени жизни уровня $Cd\ 5^3P_I$;
- - эксперимент.

$$N(Cs) = 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, N(Cd) < 10^{14} \text{ см}^{-3}, T = 530 \text{ K}$$

Импульсные измерения сенсibilизированной флуоресценции смеси Cd-K (которая ранее не исследовалась) показали, что уровни кадмия 5^3P_1 и калия $6S$, $7S$, $5D$, $6D$ имели практически одинаковый характер распада. В качестве иллюстрации на рис. 37 представлены восстановленные передаточные функции для уровней Cd 5^3P_1 и K $7^2S_{1/2}$. Согласно этим измерениям, основным донором энергии S и D уровням калия в смеси был рассмотрен уровень Cd 5^3P_1 . Расчёт эффективных времён жизни по двухуровневой схеме дал значение $\tau_{\text{эф}}(K^*) = 0,6 \pm 0,2$ мкс для всех указанных выше уровней калия (формы импульсов соответствующих линий сенсibilизированной флуоресценции совпадали в пределах 20%). Полученное значение $\tau_{\text{эф}}(K^*)$ неплохо согласуется с экспериментально измеренными спонтанными временами жизни уровней $5D$ ($0,61 \pm 0,09$ мкс [I59]) и $6D$ ($0,89 \pm 0,06$ мкс [I59]), но превышает значения $\tau_{\text{сп}}$ для уровней $7S$ ($0,165 \pm 0,012$ мкс [I59]) и $6S$ ($0,068 \pm 0,009$ мкс [I60]).

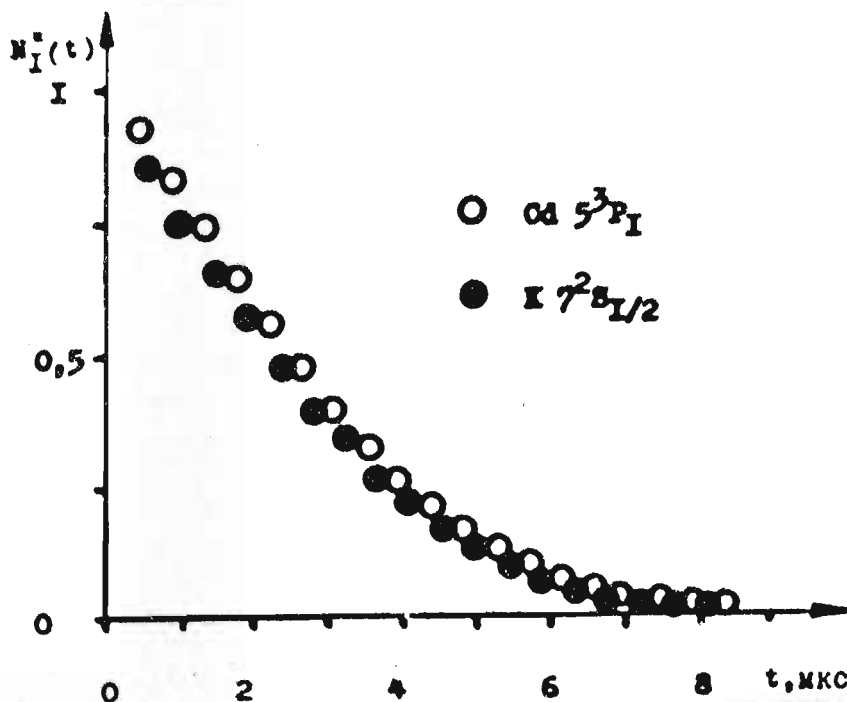


Рис. 37. Распад уровней Cd 5^3P_1 и K $7^2S_{1/2}$ в смеси паров кадмий-калий.

$$N(\text{Cd}) < 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad N(\text{K}) = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \quad T = 560 \text{ К}$$

Из полученных результатов импульсных измерений следуют выводы о применимости двухуровневой модели для описания переноса энергии в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K. Результаты эксперимента можно согласовать с расчётом по двухуровневой схеме только при использовании в расчёте эффективных, а не спонтанных времён жизни уровней "1" и "2". Сама возможность такого согласия с учётом $\tau_{эф}$ оптически возбуждённых уровней Hg 6^3P_1 и Cd 5^3P_1 указывает, что эти уровни явились основными донорами энергии в данных смесях. Анализ кинетики заселения уровней щелочных атомов таким образом свидетельствует о незначительной роли долгоживущих метастабильных состояний ($\tau > 3 \cdot 10^{-6}$ с) при возбуждении сенсibilизированной флуоресценции.

В качестве количественного критерия применимости двухуровневой модели переноса возбуждения в смесях можно использовать полученные отношения $\frac{\tau_{эф}}{\tau_{сп}}$ (табл. 8). Ранее предполагалось, что двухуровневая модель применима для описания столкновительного заселения уровней Na $9S$, $8S$, $8D$, $7D$ в смеси Hg-Na [II] и Cs (II-15)D в смеси Cd-Cs [62]. Указанные уровни энергетически расположены вблизи уровней доноров (Hg 6^3P_1 и Cd 5^3P_1), и каскадные переходы при их возбуждении существенной роли играть не могли. Однако в наших экспериментах удовлетворительное согласие значений $\tau_{эф}$ и $\tau_{сп}$ было получено только в случае уровней Na $9S$ и Cs $14D$. Эффективные времена жизни уровней натрия $8S$, $8D$ и $7D$ в смеси Hg-Na а также уровней (II-13)D в смеси Cd-Cs оказались больше, чем соответствующие спонтанные времена жизни. Такое отличие можно рассматривать как проявление процессов столкновитель-

ного перемешивания уровней в смесях паров металлов. В частном случае уровня $\text{Na } 7D$ полученное нами значение $\tau_{\text{эф}} = 0,82$ мкс согласуется с эффективным временем жизни этого уровня при его полном перемешивании с соседними $n = 7$, (≥ 2 уровнями ($0,796 \pm 0,058$ мкс [89]). Что касается уровня $\text{Cs } 15D$, то двукратное уменьшение его времени жизни в смеси Cd-Cs видимо обусловлено столкновительной дезактивацией невозбужденными атомами [91, 92] .

Распад уровней в случае их каскадного заселения от более долгоживущих состояний проходит с "индуцированным" временем жизни $\tau_{\text{эф}} > \tau_{\text{сп}}$. Снижение скорости распада и согласие между значениями $\tau_{\text{эф}}$ для сравнительно низкорасположенных уровней натрия $6S$, $7S$, $(4-6)D$ подтверждают выводы работ [11, 13] о основной роли каскадных переходов при заселении этих уровней в смеси Hg-Na . Подобный вывод можно делать и относительно уровня $\text{K } 6S$, эффективное время жизни которого в смеси Cd-K превышало спонтанное время жизни почти на порядок.

Для более детального изучения причин несоответствия эффективных и спонтанных времён жизни высоких уровней щелочных атомов в смесях паров металлов требуются дальнейшие импульсные исследования флуоресценции в наносекундном диапазоне, но это выходит за рамки настоящей работы.

§ 3.2. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ РТУТИ 6^3P_0 И НАТРИЯ В СМЕСИ $Hg-Na-N_2$

Как уже отмечалось в § 1.2.4, при облучении смеси $Hg-Na-N_2$ линией 253,7 нм уровни натрия могут возбуждаться по двум столкновительным каналам, т.е. атомами ртути 6^3P_1 и 6^3P_0 . Поскольку времена жизни этих состояний существенно отличаются ($\tau(6^3P_0) \gg \tau(6^3P_1)$), при импульсном возбуждении оказалось возможным разделить оба канала передачи энергии во времени и более подробно изучить роль метастабильных атомов ртути 6^3P_0 при возбуждении уровней натрия.

На рис. 38 изображено изменение импульсов сенсibilизированной флуоресценции с D -уровней натрия при добавлении азота к смеси паров $Hg-Na$. Видно, что пиковая заселённость уровней $Na\ 8D$, $7D$ (энергетически близкорасположенных к уровню $Hg\ 6^3P_1$) с давлением азота резко снижалась, причём длительность импульсов сенсibilизированного излучения при этом существенно не менялась. Заселённость нижерасположенных уровней $6D$ и $4D$ в начальной стадии импульсов снижалась менее резко при добавлении азота, а заселённость уровня $5D$ даже возрастала. Кроме того, существенно менялась форма импульсов излучения с этих уровней - в присутствии азота появилось длительное послесвечение сенсibilизированной флуоресценции при $t > 10$ мкс. Характерно, что послесвечение наблюдалось только с тех D -уровней натрия, которые энергетически расположены вблизи метастабильного уров-

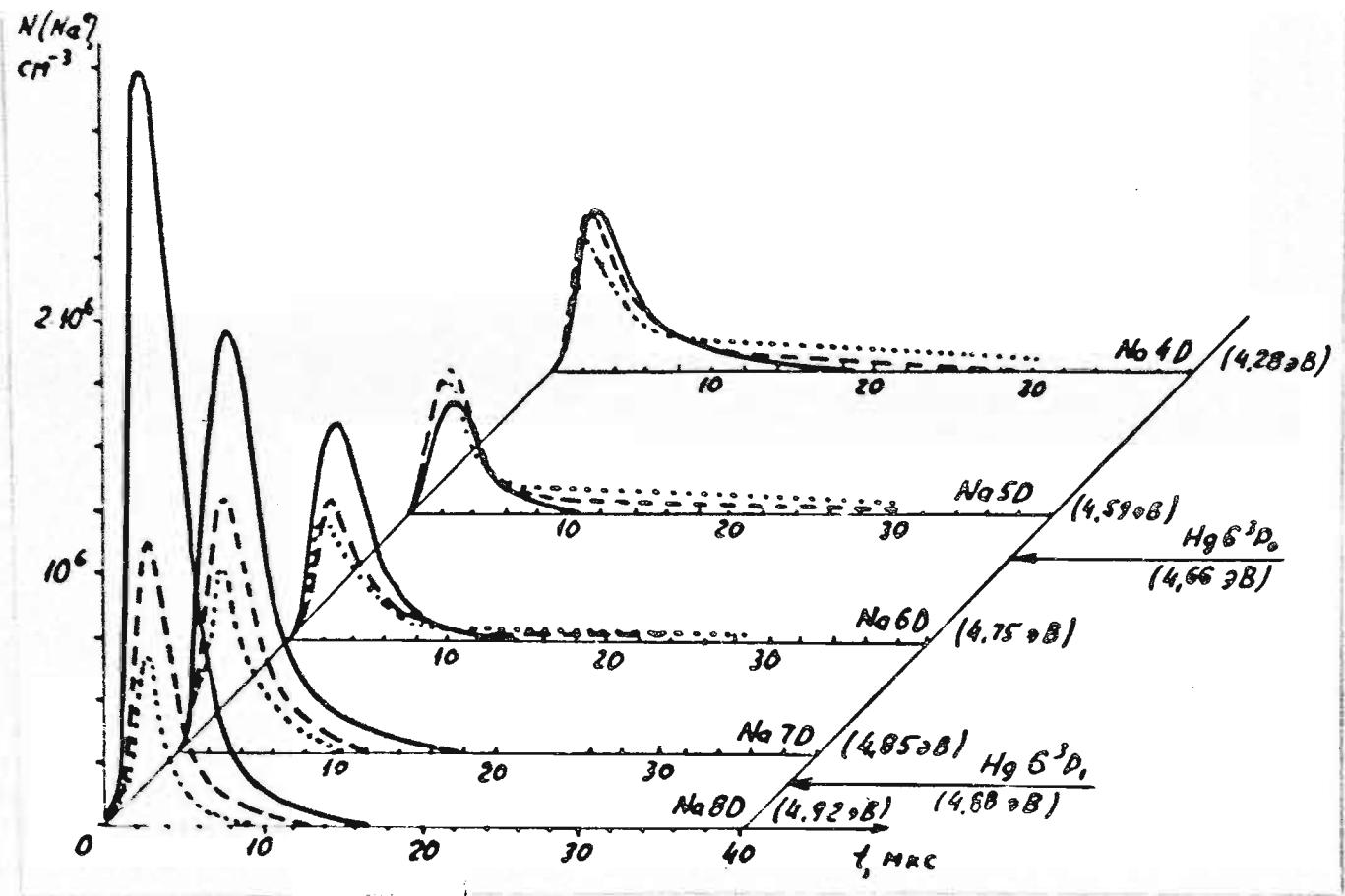


Рис. 38. Изменения кинетики заселённости D -уровней натрия при добавлении азота к смеси паров ртути и натрия.
 $N(Hg) = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N(Na) = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 590 \text{ К}$.
 — — — — — $p(N_2) = 0$, — — — — — $p(N_2) = 0,3 \text{ мм рт. ст.}$, $p(N_2) = 1,0 \text{ мм рт. ст.}$

ня ртути 6^3P_0 (Na 5D , 6D) или ниже (4D). С вышерасположенных уровней (7D , 8D) послесвечение не наблюдалось.

Подобным образом с давлением азота менялась кинетика заселения S -уровней натрия: у импульсов флуоресценции с уровней $9S$ и $8S$ (близких к Hg 6^3P_1) резко снизилась интенсивность без существенного изменения формы, а у импульса флуоресценции 475 нм (Na $7S - 3P$) появилось значительное послесвечение. Уровень Na $7S$ имеет хороший энергетический резонанс с уровнем Hg 6^3P_0 ($\Delta E = -0,046$ эВ). Отметим, что импульсы резонансной флуоресценции ртути $6^3P_1 - 6^1S_0$ при добавлении азота менялись мало. Наблюдалось небольшое снижение интенсивности линии 253,7 нм - на 10-15% при $p(N_2) \leq 3$ мм рт. ст., но форма импульсов, измеренная с временным разрешением 10^{-7} с, практически не менялась.

Появление в присутствии азота послесвечения сенсibilизированной флуоресценции согласуется с представлением о переносе энергии в смеси Hg-Na-N₂ по трёхуровневой схеме, т.е. с участием более долгоживущего, чем состояние Hg 6^3P_1 , донора энергии.

При различных давлениях азота в смеси снимались спектры послесвечения сенсibilизированной флуоресценции натрия. Область послесвечения $11 \text{ мкс} \leq t \leq 21 \text{ мкс}$ выделялась стробированным ФЭУ-39А. Полученные зависимости интенсивности послесвечения от давления азота приведены на рис. 39. Можно заметить, что по характеру они напоминают зависимость заселённости метастабильного уровня ртути 6^3P_0 от давления азота в

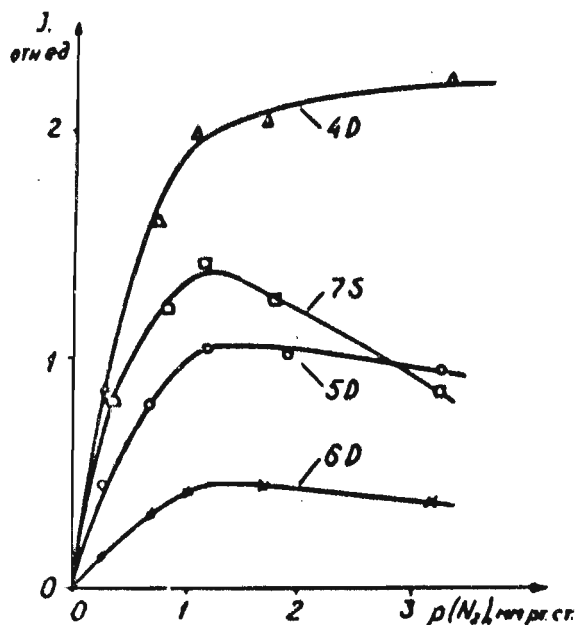


Рис. 39. Зависимость интенсивности послесвечения линий флуоресценции с уровней натрия 7S, 6D, 5D и 4D от давления азота.

$$N(\text{Hg}) = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \quad N(\text{Na}) = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \quad T = 590 \text{ К.}$$

смеси Hg-N₂ (рис. 6, стр. 34) – быстрый рост с давлением азота до примерно 1 мм рт. ст. и малое изменение с дальнейшим повышением давления.

Полученные результаты (рис. 38, 39) позволяют предполагать, что появление послесвечения линий флуоресценции натрия в смеси Hg-Na-N₂ обусловлено неупругими столкновениями с метастабильными атомами ртути 6^3P_0 . Кроме того, в условиях эксперимента маловероятно присутствие каких-либо других долгоживущих доноров энергии.

Согласно оценке по данным [99, 101, 112, 121, 211], концентрация атомов Hg 6^3P_0 в наших условиях не менее, чем на два-три порядка превышала концентрацию молекул Hg₂ (30_n^-), N₂ (Σ_g^+ , $v > 17$), а также гипотетических молекулярных комплексов (Hg-N₂)*, (Na-N₂)* или (Hg-Na-N₂)*.

Данное предположение было подтверждено и эксперименталь-

но. Проводились непосредственные измерения временной зависимости заселения уровней $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$, $\text{Na } 7\text{S}$, $\text{Na } 6\text{D}$, $\text{Na } 5\text{D}$ и $\text{Na } 4\text{D}$ в послесвечении смеси Hg-Na-N_2 . При этом использовалась цилиндрическая ячейка с коаксиальным импульсным оптическим возбуждением (рис. 20, в). Кинетика распада уровня $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ определялась по временному ходу поглощения линии 404,7 нм ($6^3\text{P}_0 - 7^3\text{S } \text{I}$), а кинетика распада уровней натрия — по временному ходу излучения линий сенсibilизированной флуоресценции. Полученные результаты представлены на рис. 40. Скорости распада всех рассмотренных уровней в пределах ошибок измерений полностью совпадали. Это является экспериментальным свидетельством основной роли метастабильных 6^3P_0 .

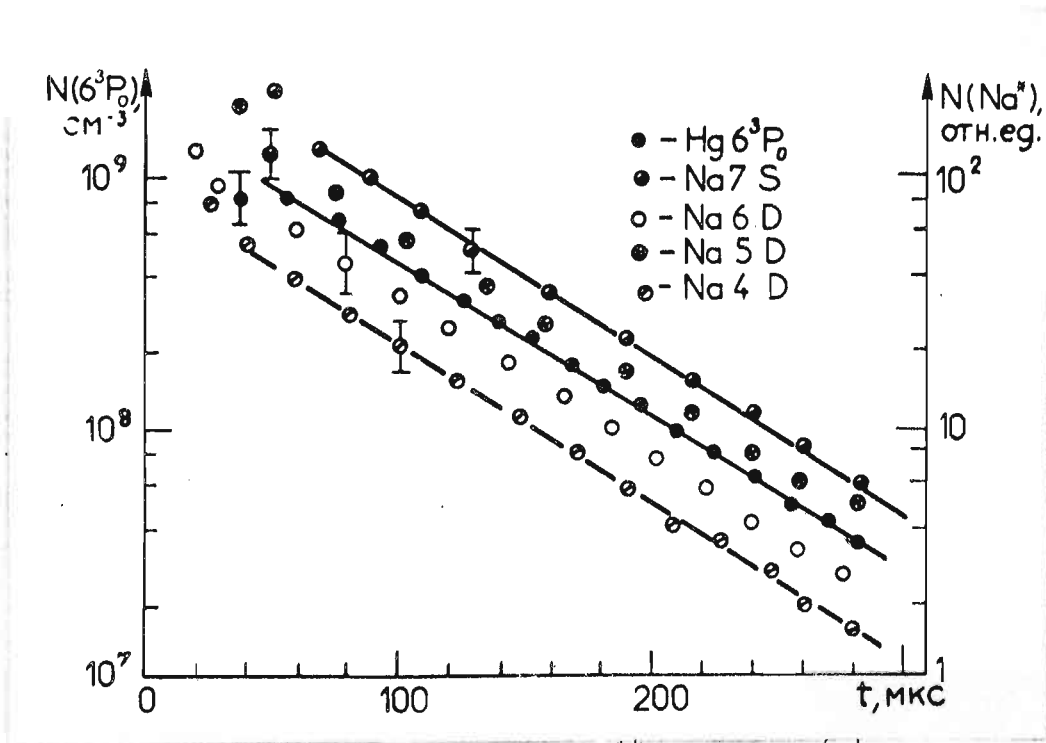


Рис. 40. Распад метастабильного уровня ртути 6^3P_0 и уровней натрия в послесвечении смеси Hg-Na-N_2 .
 $N(\text{Hg}) = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Na}) = 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$,
 $p(\text{N}_2) = 0,6 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 615 \text{ К.}$

атомов ртути при возбуждении уровней натрия в послесвечении смеси Hg-Na-N₂.

Наиболее эффективно в послесвечении заселялся уровень Na 7S. Временная зависимость заселения этого уровня при разных давлениях азота показана на рис. 41, а. Было обнаружено, что при t > 11 мкс заселение 7S убывало по экспоненциальному закону (соответственно решению уравнения (45), если

$$k_{12} N_2(t) \gg k_{11} N_1(t) \quad):$$

$$N_2(t) = n_2 \exp(-\Gamma_0 t) \quad (65),$$

где Γ_0 - вероятность распада уровня Hg 6³P₀, n_2 - постоянная, не зависящая от времени.

Таким образом, в сенсibilизированном излучении натрия 475 нм отражалась кинетика распада метастабильного уровня ртути 6³P₀ в смеси Hg-Na-N₂. По затуханию импульсов этой линии измерялись значения Γ_0 при разных условиях эксперимента. Значение Γ_0 практически не менялось, если при фиксированных концентрациях атомов ртути и натрия изменялось давление азота. Но при увеличении концентрации атомов натрия ($N(\text{Hg}), p(\text{N}_2) = \text{const.}$) наблюдался рост значения Γ_0 . В пределах ошибок измерений была получена линейная зависимость (рис. 42). Найденное по формуле (47) соответствующее значение константы скорости дезактивации уровня Hg 6³P₀ не возбужденными атомами натрия (k_0) равно $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Пользуясь для оценки формулой (6), получаем $\bar{Q}_{\text{Na}}(6^3\text{P}_0) = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Согласно (45), (65), константы скорости возбуждения уровней натрия метастабильными атомами ртути 6³P₀ могут быть найдены по выражению

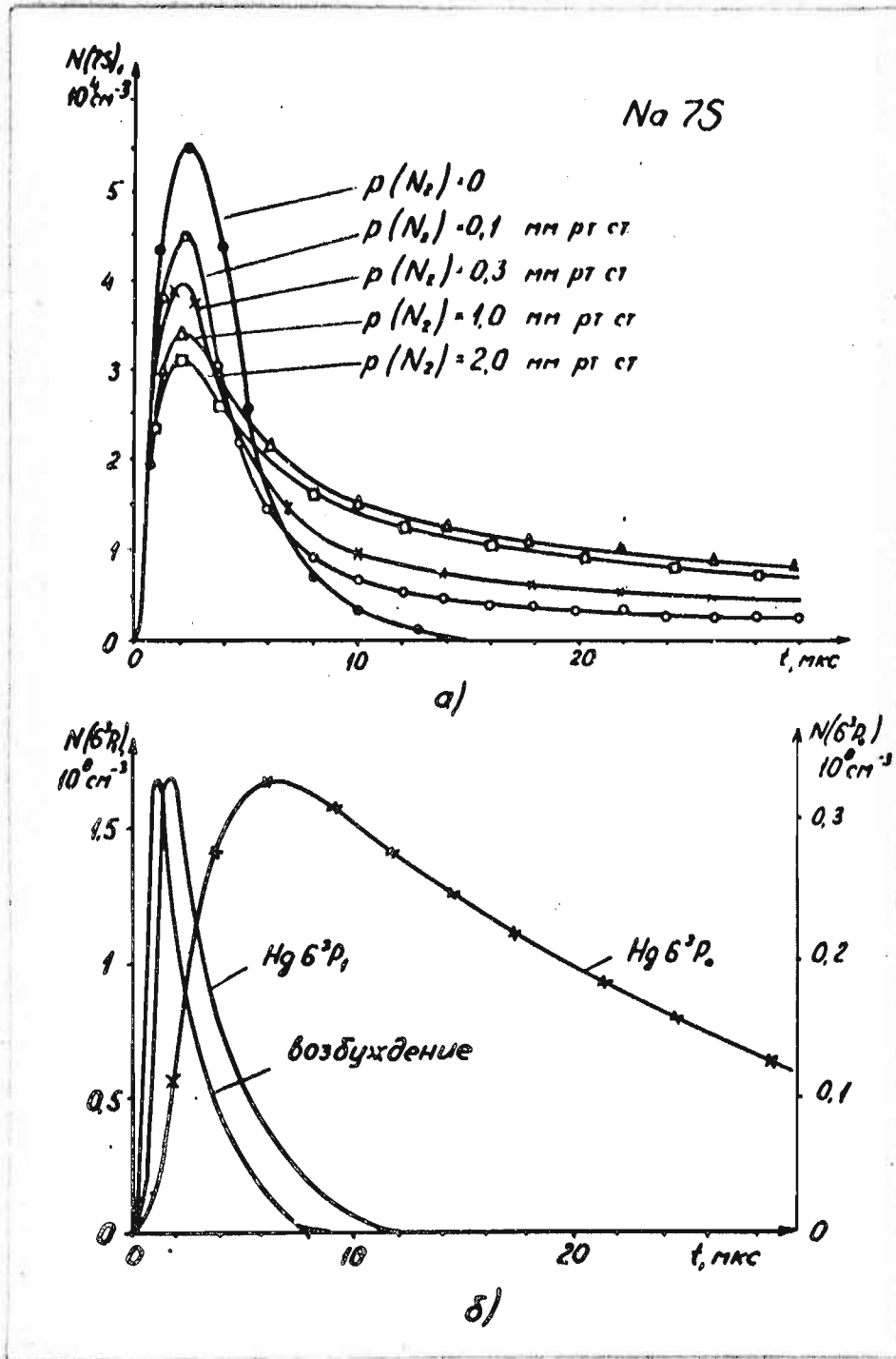


Рис. 4I. Импульсная заселённость уровней в смеси Hg-Na-N₂ :
 а) уровень Na 7S при разных давлениях азота;
 б) уровни Hg 6³P_I (эксперимент) и Hg 6³P₀ (расчёт)
 при $p(N_2) = 1,0$ мм рт. ст.
 $N(\text{Hg}) = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Na}) = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 600 \text{ K}$.

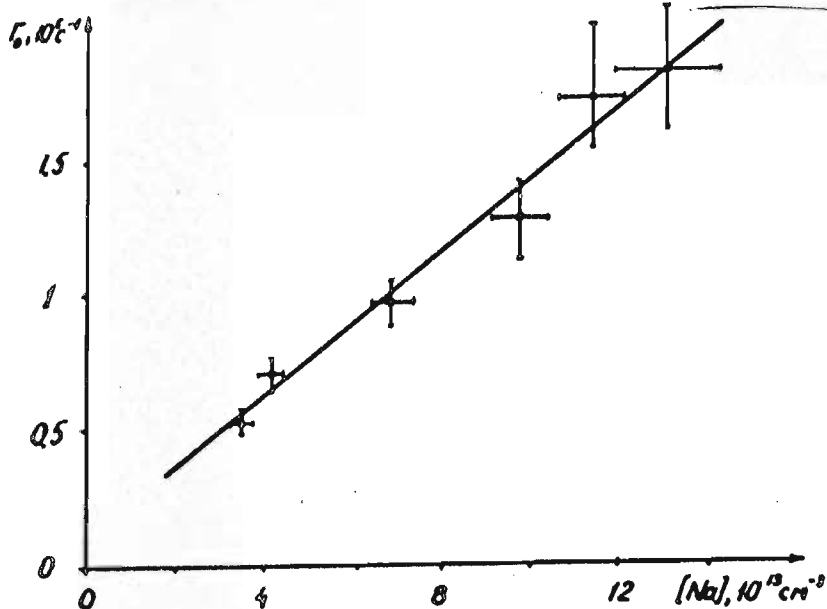


Рис.42. Зависимость вероятности распада уровня Hg $6^3P_0(\Gamma_0)$ от концентрации атомов натрия в смеси Hg-Na-N₂.
 $N(\text{Hg}) = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $p(\text{N}_2) = 1,0 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 600 \text{ К.}$

Таблица 9.

Константы скорости и эффективные сечения (6) возбуждения уровней натрия метастабильными атомами ртути 6^3P_0

Уровень натрия	$K_{02}, 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$\bar{Q}_{02}, 10^{-16} \text{ см}^2$
7S	$11,7 \pm 3,1$	$13,6 \pm 4,5$
6D	$2,2 \pm 0,7$	$4,2 \pm 1,5$
5D	$5,4 \pm 1,9$	$4,9 \pm 1,7$

$$K_{02} = \frac{(\gamma_2 - \Gamma_0) N_2(t')}{N_0(t') N(Na)}$$

(66),

где t' — фиксированный момент времени из области послесвечения импульсов. Концентрация возбуждённых атомов натрия $N_2(t')$ в эксперименте определялась по интенсивности послесвечения (34), а концентрация метастабильных атомов $N_0(t')$ — расчётным путём (44) по излучению резонансной флуоресценции ртути 253,7 нм и скорости затухания сенсibilизированного излучения 475 нм. Кроме экспериментально измеренных значений $N_1(t)$ и Γ_0 , в расчётах $N_0(t)$ (44) использовалось значение $K_{10} = 3,64 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, найденное по импульсным измерениям флуоресценции смеси Hg-N₂ [99, 100]. Расчёт γ_2 (48) проводился согласно экспериментальным данным работ [87, 83, 97].

Результаты измерения $N_1(t)$ и расчёта $N_0(t)$ при $p(N_2) = 1,0$ мм рт. ст. сопоставлены на рис. 4Г,б. Видно, что концентрация метастабильных 6^3P_0 атомов в стадии послесвечения значительно превышает концентрацию оптически возбуждённых 6^3P_1 атомов ртути. Константа скорости K_{02} для уровня Na 7^3S_1 была рассчитана (66) при $t' = 20$ мкс, когда число атомов Hg 6^3P_0 в двести раз превышало число атомов Hg 6^3P_1 . Для уровней натрия 5D и 6D константы K_{02} находились по отношению интенсивностей послесвечения линий 475 нм, 498 нм и 467 нм (34), (66) при $p(N_2) = 0,3$ мм рт. ст. Полученные константы скорости приведены в табл. 9. Для возможности сравнения, приведены также оценочные значения эффективных сечений \bar{Q}_{02} (6).

Результаты импульсных исследований смеси Hg-Na-N₂ сви-

детельствуют о высокой эффективности неупругих столкновений атомов ртути 6^3P_0 с атомами натрия. В частности, скорости дезактивации атомами натрия уровней $Hg\ 6^3P_1$ и $Hg\ 6^3P_0$ приблизительно равны ($\bar{Q}_{Na}(6^3P_1) \cong 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ [13], $\bar{Q}_{Na}(6^3P_0) = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$). Полученные нами значения $\kappa_{..}$ (или $\bar{Q}_{..}$) имеется возможность сравнивать с другими данными только в случае уровня $Na\ 7S$. Наша величина $\bar{Q}_{..}(7S) = (13,6 \pm 4,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ примерно в три раза больше сечения, полученного в условиях ВЧ разряда смеси $Hg-Na$ [14]. По табл. 2 видно, что полученные в этой работе сечения меньше по сравнению с найденными в условиях сенсibilизированной флуоресценции и для других уровней натрия ($8S$, $9S$). Такие отличия возможно обусловлены присутствием заряженных частиц в больших концентрациях и более сложной схемой передачи возбуждения при высокочастотном разряде.

Кроме уровней натрия $7S$, $6D$ и $5D$, послесвечение сенсibilизированного излучения наблюдалось также с уровня $4D$, расположенного на $0,38$ эВ "ниже", чем уровень ртути 6^3P_0 . Ввиду такого дефекта энергии, заселение уровня $Na\ 4D$ в послесвечении могло осуществиться не только в столкновениях с атомами ртути 6^3P_0 , но и в каскадных переходах от уровней $6P$ и $5F$, а также в результате столкновений атомов натрия с молекулами азота [174]. Качественным подтверждением более сложного механизма возбуждения уровня $4D$ по сравнению с уровнями $7S$, $6D$ и $5D$ является характер зависимости интенсивности послесвечения от давления азота (рис. 39). При участии только двух столкновительных процессов - возбуждающих столкновений с атомами $Hg\ 6^3P_0$ и тушащих столкновений с моле-

кулами N_2 , ожидается спад заселённости уровней натрия при $p(N_2) > 1$ мм рт. ст., что и наблюдалось в случае уровней $7S$, $6D$ и $5D$. Заселённость уровня $Na 4D$ при этом продолжала возрастать, таким образом указывая на наличие канала (или нескольких каналов) дополнительного возбуждения этого уровня. Поэтому оценить значение $\kappa_0(4D)$ в рамках трёхуровневой модели не представилось возможным.

Относительно возможности каскадного заселения в послесвечении других уровней надо заметить, что уровни $Na 7S$ и $Na 6D$ энергетически расположены "выше" уровня $Hg 6^3P_0$, поэтому возбуждение этих уровней в каскадах исключено. "Ниже" чем $Hg 6^3P_0$ расположен уровень $Na 5D$. Для оценки роли каскадов при его возбуждении предположим равенство $N(Na 7P) = N(Na 6F) = N(Na 6D)$ (концентрация атомов $Na 6D$ известна по эксперименту). Пользуясь вероятностями переходов натрия $7P \rightarrow 5D$ и $6F \rightarrow 5D$ [86], получаем следующие отношения скоростей каскадного и столкновительного возбуждения:

$$\frac{N(Na 7P) \cdot A_{ki}(7P \rightarrow 5D)}{N(Hg 6^3P_0) \kappa_{02}(5D) N(Na)} < 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{N(Na 6F) \cdot A_{ki}(6F \rightarrow 5D)}{N(Hg 6^3P_0) \kappa_{02}(5D) N(Na)} < 2 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом, роль каскадного заселения уровня $5D$ в послесвечении смеси $Hg-Na-N_2$ оценивается ниже 2%.

В трёхуровневой модели не учтена возможность столкновительного перемешивания высоких уровней щелочных атомов. Это представляет определённую опасность в случае D -уровней натрия, имеющих чрезвычайно малые дефекты энергии с соседними

F, G, H уровнями ($\Delta E \sim 10 \text{ см}^{-1}$). В присутствии газа при давлении выше 0,1 мм рт. ст. D-уровни натрия распадаются связанно с соседними уровнями, за счёт чего в несколько раз возрастают их эффективные времена жизни [89]. Если при этом ещё имеет место тушение газом (в частности азотом), эффективные времена жизни D-уровней выражаются как

$$\frac{1}{\tau_{\text{эф}}} = \frac{1}{\tau_{\text{эф}}^{\text{пер}}} + N \langle Q_{\tau} v \rangle \quad (67),$$

где $\tau_{\text{эф}}^{\text{пер}}$ - эффективное время жизни, обусловленное столкновительным перемешиванием, N - концентрация азота, Q_{τ} - сечение тушения.

Эффективные времена жизни уровней Na 5D и Na 6D в смеси Hg-Na-N₂ были рассчитаны другим образом, т.е. по формуле (48) с использованием значений Q_{τ} из работы [97]. При этом перемешивание учтено в скрытом виде, поскольку значения Q_{τ} в работе [97] получены именно в условиях сенсibilизированной флуоресценции смеси Hg-Na-N₂, тоже исходя из (48). Расчёт $\tau_{\text{эф}}$ для уровней 5D и 6D как по формуле (67) с данными работ [89, II2], так и по формуле (48) с данными работ [87, 88, 97] дал согласие в пределах 20%. Что касается уровня Na 7S, то какое-либо влияние процессов перемешивания на кинетику его распада в экспериментах работы [89] не было обнаружено.

В трёхуровневой модели не учтена также возможность диффузии метастабильных атомов ртути в смеси Hg-Na-N₂. Линейная зависимость вероятности распада уровня Hg 6³P₀ от концентрации атомов натрия (рис. 42), подтверждает, что при $N(\text{Na}) > 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ основным каналом дезактивации метастабильных атомов ртути в смеси Hg-Na-N₂ явились неупругие столкно-

вения с атомами натрия, а не диффузия. О малой роли диффузии по сравнению со столкновительной дезактивацией уровня 6^3P_0 свидетельствовало также постоянство значения Γ_0 при изменении давления азота в смеси.

§ 3.3. НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ КАДМИЯ $5^3P_{1,0}$ С МОЛЕКУЛАМИ АЗОТА

Для получения количественных данных об эффективности перемешивания и тушения уровней кадмия $5^3P_{1,0}$ в столкновениях с молекулами азота, проводились импульсные измерения резонансной флуоресценции 326,1 нм в смеси Cd-N₂.

Путём редукции результатов импульсных измерений на случай δ -возбуждения (40) было обнаружено, что в парах кадмия уровень 5^3P_1 распадался по одной экспоненте, а в смеси Cd-N₂ наблюдался двухэкспоненциальный распад (рис. 43). Согласно (55) появление второй экспоненты интерпретировалось дополнительным столкновительным заселением уровня 5^3P_1 более долгоживущим состоянием. В данных условиях такими состояниями могли быть метастабильные атомы кадмия 5^3P_0 и 5^3P_2 . Уже отмечалось (§ 1.2.4), что в экспериментах со смесью Cd-N₂ при добавлении азота к парам кадмия наблюдалось резкое увеличение концентрации 5^3P_0 атомов, а присутствие атомов 5^3P_2 не было обнаружено. По принципу детального равновесия было оценено отношение заселённости метастабильных уровней при рабочей температуре 510К:
$$\frac{N(5^3P_2)}{N(5^3P_0)} < 0,04.$$

Таким образом, основным каналом столкновительного заселения уровня Cd 5^3P_1 в данных условиях можно было считать неупругие столкновения метастабильных атомов Cd 5^3P_0 с молекулами N₂.

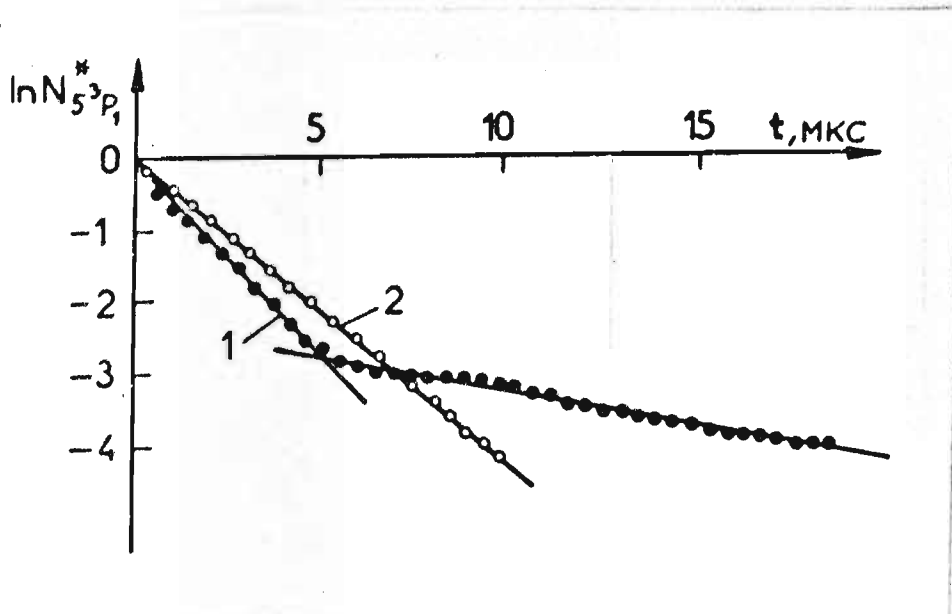


Рис. 43. Распад уровня Cd 5^3P_1 : 1 - в смеси Cd-N₂,
 $N(\text{Cd}) = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $p(\text{N}_2) = 0,28 \text{ мм рт. ст.}$,
 $T = 510 \text{ К}$; 2 - в парах кадмия без примесей.

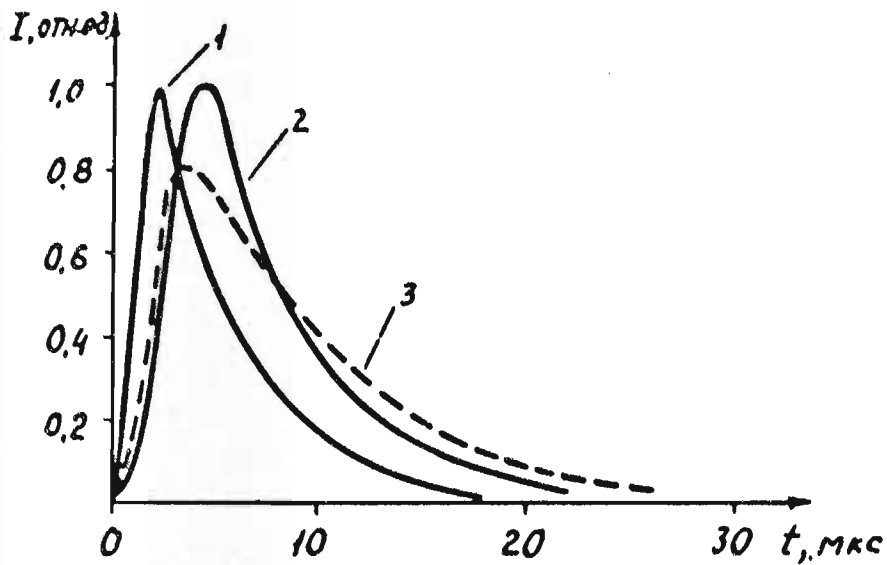


Рис. 44. Формы импульсов возбуждения (1) и резонансной флуоресценции кадмия 326,1 нм в смеси Cd-Cs (2) и при добавлении 1,0 мм рт. ст. азота (3).

$N(\text{Cd}) < 1,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Cs}) < 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$,
 $T = 530 \text{ К}$.

По результатам измерений при $0 \leq p(N_2) \leq 3$ мм рт. ст. и формулам (55), (56) были получены следующие значения констант скорости перемешивания и тушения уровней кадмия 5^3P_I и 5^3P_0 в столкновениях с молекулами азота:

$$k_{i0} = (7,9 \pm 2,6) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

$$k_{0i} = (5,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

$$k_{iT} = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

$$k_{0T} = (0,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

В расчётах учитывалось соотношение вероятностей прямых и обратных переходов согласно принципу детального равновесия:

$$\frac{k_{0i}}{k_{i0}} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \cong 0,67 \quad (68),$$

где g_i и g_0 - статистические веса уровней 5^3P_{i0} , ΔE - разность энергий возбуждения этих уровней (0,067 эВ).

Количественных данных относительно эффективности перемешивания уровней кадмия 5^3P_I и 5^3P_0 в столкновениях с молекулами азота пока в литературе не имелось. Сравнивая полученные результаты с эффективностью подобных переходов при столкновениях атомов ртути с азотом (табл. 5) видим, что в случае кадмия передача $3P_I \rightarrow 3P_0$ осуществляется примерно на порядок эффективнее, а обратный процесс - на четыре порядка эффективнее. Это закономерно, так как передача энергии по схеме $3P_I \rightarrow 3P_0$ в смеси Hg-N₂ осуществляется с изменением колебательного состояния молекул азота ($v = 0 \rightarrow v = 1$), а вероятность обратных переходов очень мала при дефекте энергии - 0,22 эВ. В смеси Cd-N₂ процессы $3P_I \rightleftharpoons 3P_0$ могут осуществляться без изменения колебательного кванта молекул - в дан-

ном случае дефект энергии составляет 0,067 эВ, а средняя кинетическая энергия частиц в условиях эксперимента 0,068 эВ. Согласно полученным результатам, при столкновениях с молекулами азота эффективность перемешивания уровней кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 в полтора-два раза выше, чем при столкновениях с невозбужденными собственными атомами ($\bar{Q}_{cd} = (3 - 8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [210]).

Имеющиеся в литературе данные различных авторов о эффективности тушения уровня Cd 5^3P_1 молекулами азота расходятся на два порядка (табл. 4). Наши результаты удовлетворительно согласуются с данными работ [19, 104, 124].

§ 3.4. КИНЕТИКА ЗАСЕЛЕНИЯ УРОВНЕЙ ЦЕЗИЯ И КАЛИЯ В СМЕСЯХ Cd-Cs-N₂ И Cd-K-N₂

В смесях Cd-Cs и Cd-K, как было показано в § 3.1., основными донорами энергии явились оптически возбужденные атомы кадмия 5^3P_1 . При добавлении к этим смесям азота кинетика заселения уровня Cd 5^3P_1 менялась подобным образом, как в смеси Cd-N₂, т.е. имело место его тушение и перемешивание с уровнем Cd 5^3P_0 . Как видно по рис. 44, добавление к смеси паров Cd-Cs 1,0 мм рт. ст. азота привело к снижению пиковой интенсивности резонансного излучения 326,1 нм и к некоторому сдвигу вершины импульса. Решение обратной задачи (40) показало, что и в смеси Cd-Cs-N₂ уровень 5^3P_1 распадался по двум экспонентам, подобно как в смеси Cd-N₂ (рис.43).

На рис. 45 изображены изменения импульсов линий сенсоби-

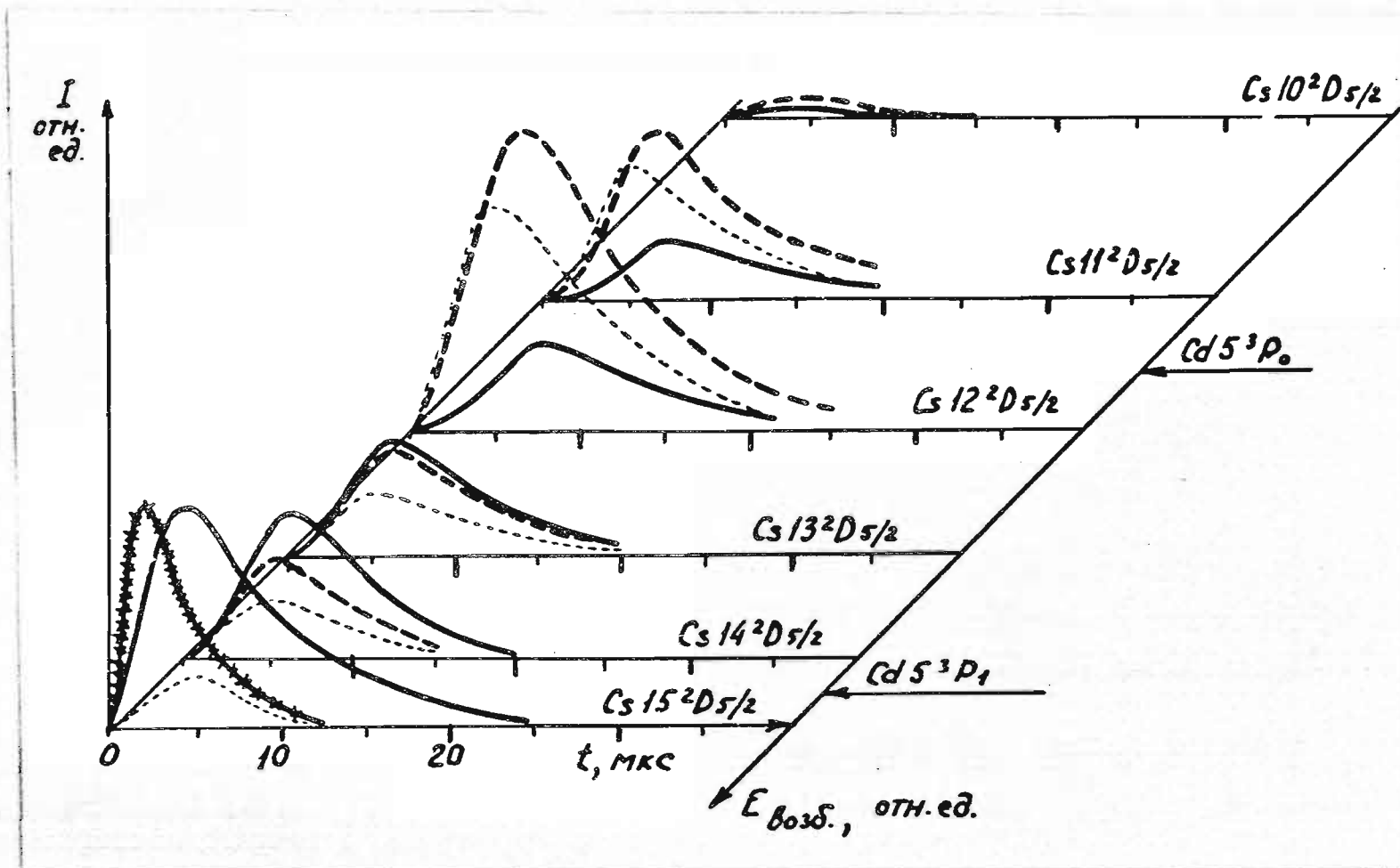


Рис. 45. Изменения импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции цезия серии $n^2D_{5/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ в зависимости от давления азота. — $p(N_2) = 0$, - - - $p(N_2) = 0,15$ мм рт. ст., $p(N_2) = 1,0$ мм рт. ст., * * * * * - форма возбуждающего импульса Cd 326,1 нм. $N(Cd) < 1,1 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, $N(Cs) < 1,5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, $T = 530$ К.

лизированной флуоресценции цезия при добавлении азота к смеси Cd-Cs (погрешность измерения 15%). С добавлением азота тоже наблюдался сдвиг вершины импульсов флуоресценции в сторону возбуждающего импульса. Но пиковая интенсивность излучения снижалась не со всех уровней цезия. Наиболее значительное снижение интенсивности наблюдалось с уровнями I5D и I4D, которые энергетически расположены в резонансе с уровнем Cd 5^3P_1 . Интенсивность с уровня цезия I3D снижалась менее заметно, а пиковые интенсивности с уровнями I2D и IID возрастали в присутствии азота. Заметим, что уровни II, I2 $^2D_{5/2}$ энергетически расположены вблизи метастабильного уровня кадмия 5^3P_0 ($|\Delta E| < 0,01$ эВ).

Повышение заселённости уровней II, I2D объясняется ростом концентрации метастабильных атомов Cd 5^3P_0 в присутствии азота и резким повышением их роли при столкновительном заселении энергетически близких уровней цезия. Любопытно заметить, что с ростом заселённости этих уровней длительность импульсов сенсibilизированной флуоресценции оставалась приблизительно такой же, как и в отсутствии азота, т.е. когда уровни Cs II, I2 $^2D_{5/2}$ заселялись за счёт атомов Cd 5^3P_1 . Согласно (51), это свидетельствует о приближённом равенстве эффективных времён жизни уровней кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 . Следовательно, в смеси Cd-Cs-N₂ имело место эффективное столкновительное перемешивание уровней кадмия $5^3P_{1,0}$.

Подобная ситуация наблюдалась при добавлении азота к смеси паров Cd-K. Уровни калия 7S и 5D, имеющие хороший энергетический резонанс с уровнем Cd 5^3P_0 ($|\Delta E| < 0,02$ эВ), заселялись более эффективно в присутствии азота. Расположен-

ные выше уровни калия $8S$ и $6D$ в то же время резко опустошались. Формы импульсов линий сенсibilизированной флуоресценции калия мало менялись с давлением азота, как и в смеси $Cd-Cs-N_2$ (рис. 45). Зависимость от давления азота пиковой интенсивности линий флуоресценции смеси $Cd-K-N_2$ с некоторых уровней представлена на рис. 46.

По результатам импульсных измерений сенсibilизированной флуоресценции смесей $Cd-K$ и $Cd-K-N_2$ были оценены константы скорости столкновительного возбуждения и дезактивации уровней калия (табл. 10). Значения k_{I2}^* представляют результат расчёта по двухуровневой схеме с учётом эффективных времён жизни S и D уровней калия в смеси $Cd-K$ (§ 3.1), при использовании данных о вероятностях оптических переходов калия из работы [201]. Значения k_{I2} , k_{O2} и k_{2T} получены с использованием экспериментальных данных о спонтанных временах жизни уровней калия (приложение 2). Расчёт констант скорости возбуждения уровней калия метастабильными атомами $Cd 5^3P_0$ (k_{O2}) и столкновительной дезактивации уровней калия молекулами азота (k_{2T}) проводился в рамках трёхуровневой модели, по кинетическим уравнениям (43) - (45). При этом использовались приведённые в § 3.3 константы скорости неупругого $Cd 5^3P_{1,0} - N_2$ взаимодействия. Результаты теоретического расчёта зависимости заселённости уровней калия от давления азота (51) с найденными значениями k_{O2} и k_{2T} отмечены на рис. 46. заполненными точками. Погрешности значений констант скорости, обусловленные ошибками измерений, для k_{I2}^* и k_{I2} составили 30-50%, а для k_{O2} и k_{2T} 40-80%.

Из полученных результатов следует, что в смесях $Cd-K$ и

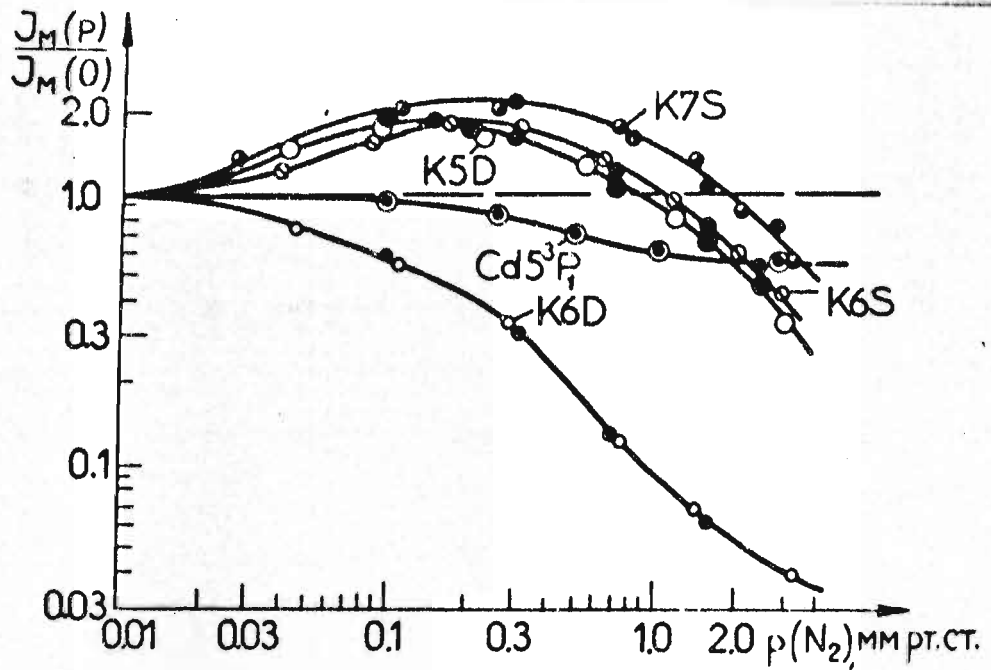


Рис. 46. Зависимость пиковой интенсивности импульсов линий флуоресценции с уровней кадмия и калия от давления азота в смеси Cd-K-N₂. $N(\text{Cd}) = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{K}) = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 560 \text{ К}$. Заполненные точки - расчёт по формуле (51).

Таблица 10.

Константы скорости столкновительного возбуждения и дезактивации уровней калия (в $10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$)

Уровни калия	$\Delta E(5^3P_1)$, эВ	$\Delta E(5^3P_0)$, эВ	K_{I2}^*	κ_{I2}	κ_{O2}	κ_{2T}
6^2S 1/2	0,397	0,330	<0,4	<3,4	<3,5	<50
7^2S 1/2	0,047	-0,020	0,8	2,9	4,0	14
8^2S 1/2	-0,137	-0,205	0,1	0,3	-	-
5^2D 5/2	0,058	-0,009	6,9	6,9	5,8	
5^2D 3/2			3,9	3,9	3,3	7
6^2D 5/2	-0,129	-0,196	0,4	0,3	-	
6^2D 3/2			0,3	0,2	-	35

$Cd-K-N_2$ наиболее эффективно столкновениями возбуждались уровни калия $7S$ и $5D$. Эффективность возбуждения вышерасположенных уровней калия $8S$ и $6D$ примерно на порядок меньше. Что касается сравнительно низкорасположенного уровня калия $6S$, то в смеси $Cd-K$ он частично заселялся в каскадах через уровень $6P$. В наших экспериментах флуоресценция с P -уровней калия не была обнаружена, что затрудняло учёт роли каскадов. В смеси $Cd-K-N_2$, кроме того, возможно заселение уровня $6S$ в результате неупругих столкновений вышерасположенных уровней калия с молекулами азота (подобный процесс имеет место в смеси $Na-N_2$ [174]). Ввиду трудностей учёта указанных вторичных процессов, в таблице приведены только верхние пределы значений k_{12} , k_{02} и k_{2T} для уровня $6S$. Оценивалась, что вероятность каскадного заселения других рассмотренных S и D уровней калия мала по сравнению со столкновительным возбуждением.

Для удобства сравнения с ранее изученными смесями, перенос энергии возбуждения в смеси $Cd-K$ можно характеризовать усреднёнными по Максвеллу эффективными сечениями. В условиях эксперимента средняя относительная скорость атомов кадмия и калия составила $6,4 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, и соответствующие значения $\bar{Q}_{эф}$ получаются с порядком $10^{-16} - 10^{-15} \text{ см}^2$. Это сравнимо с эффективностью переноса энергии в смесях $Hg-Na$ и $Cd-Cs$ (табл. 2,3).

Учёт эффективного времени жизни уровней калия в смеси $Cd-K$ даёт ощутимые поправки на результатах расчёта эффективности переноса возбуждения (значения k_{12}^* и k_{12}). В смеси $Cd-K-N_2$ такой учёт был затруднён, поскольку кинетика распада уровней калия в этом случае была частично обусловлена воз-

буждением более долгоживущими метастабильными атомами кадмия. Поэтому оценка значений k_{02} и k_{2T} проводилась в предположении спонтанного распада уровней калия, подобно как это делалось ранее для уровней натрия в смеси $Hg-Na-N_2$ [97] и для уровней цезия в смеси $Cd-Cs-N_2$ [98].

Как видно по схеме уровней кадмия и калия, имеется хороший энергетический резонанс между уровнями калия $8S$, $6D$ и метастабильным уровнем кадмия 5^3P_2 . При добавлении азота ожидалось повышение интенсивности сенсibilизированного излучения с уровней $K 8S$, $6D$ в том случае, если бы существенно увеличилась концентрация метастабильных атомов $Cd 5^3P_2$ (подобно как с уровнями $K 7S$, $5D$, энергетически близких к метастабильному уровню $Cd 5^3P_0$ - рис. 46). Но как видно по рисунку, пиковая интенсивность линии $536,0$ нм ($K 6^2D 5/2 \rightarrow 4^2P_{3/2}$) с давлением азота монотонно снизилась. Ход кривой хорошо аппроксимировался расчётом (5I), где учтены только два столкновительных процесса - возбуждение атомами $Cd 5^3P_1$ и дезактивация молекулами азота (заполненные точки). Этим подтверждается незначительная роль метастабильных атомов $Cd 5^3P_2$ при передаче энергии в смеси $Cd-K-N_2$.

Полученные в трёхуровневом приближении значения k_{I2} для уровней $K 5^2D_{3/2}$ и $K 5^2D_{5/2}$ больше, чем соответствующие значения k_{02} , хотя и дефект энергии с уровнем $Cd 5^3P_0$ меньше, чем с уровнем $Cd 5^3P_1$ (табл. 10). Неисключено, что значения $k_{02}(5D)$ занижены вследствие увеличения эффективного времени жизни уровня $K 5D$ за счёт перемешивания с соседни-

ми уровнями при столкновениях с молекулами азота. В литературе пока нет ни теоретических, ни экспериментальных данных о эффективности такого перемешивания.

Нет данных также о столкновительной дезактивации S - и D - уровней калия азотом, поэтому отсутствует возможность сравнения полученных констант k_{2T} с результатами других авторов. По сравнению со скоростью тушения азотом резонансного уровня K4P ($k_T \approx 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [96, 135]), наше значение $k_{ат}$ для уровня K6D несколько выше, а для уровней K5D и K7S - ниже.

§ 3.5. ОБРАЗОВАНИЕ ИНВЕРСНОЙ ЗАСЕЛЁННОСТИ В СМЕСЯХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ С АЗОТОМ

В условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K заселённость резонансных уровней щелочных атомов на три-четыре порядка превышала заселённость вышерасположенных S и D уровней, что было обусловлено эффективными каскадными переходами и пленением резонансного излучения (§ 3.1.). При добавлении азота к смесям паров кинетика заселённости уровней Na 3P, K4P и Cs 6P резко менялась. Во-первых, значительно снизилась пиковая интенсивность импульсов флуоресценции соответствующих резонансных линий (рис. 47,а). Во-вторых, вследствие тушения сократилась длительность этих импульсов (рис. 47,б), что указывало на уменьшение эффективных времён жизни резонансных уровней (42). Количественные измерения подтвердили, что уменьшение значений

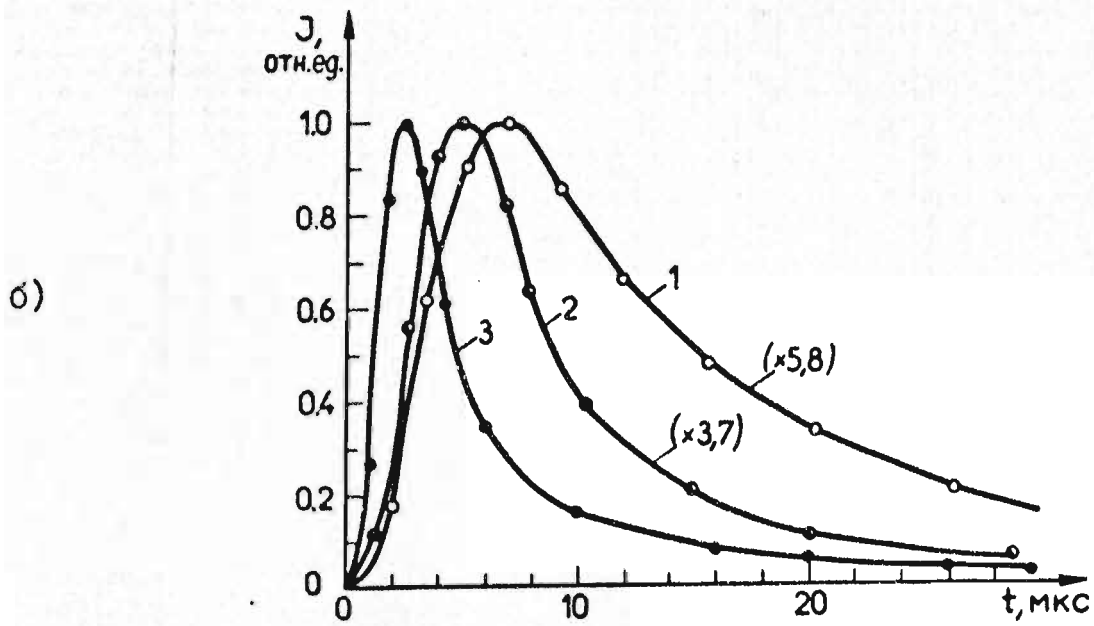
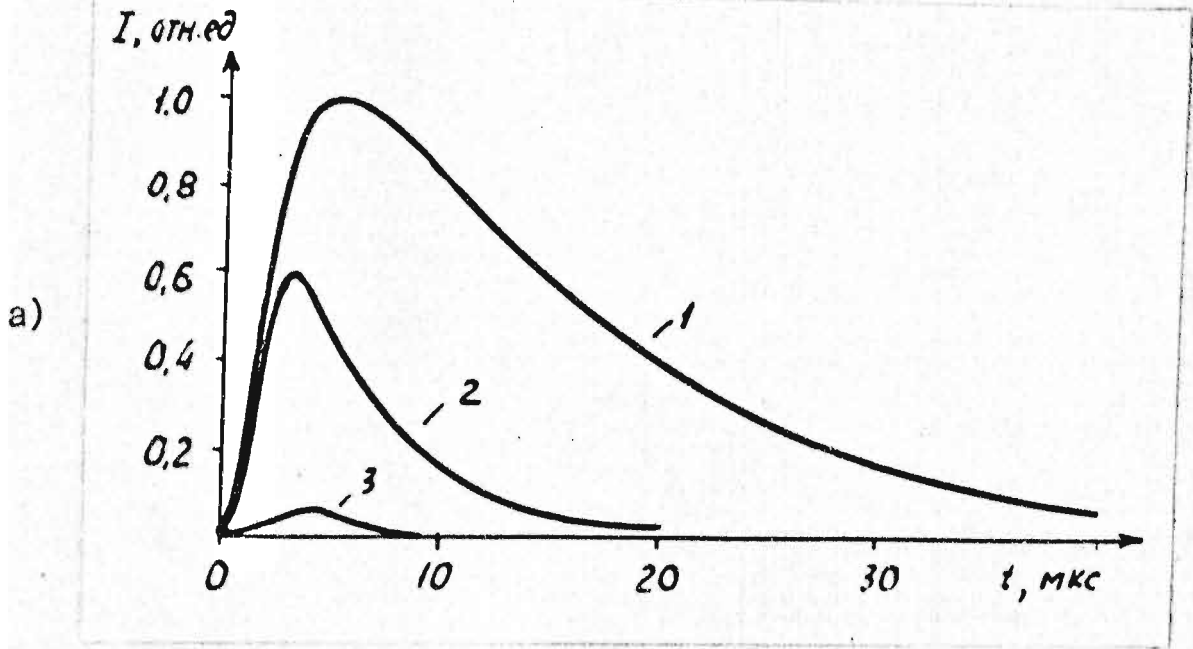


Рис. 47. Изменения импульсов сенсibilизированной флуоресценции щелочных D-линий при добавлении азота:

а) Cs 852,1 нм ($6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$); $N(Cd) < 1,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$,
 $N(Cs) < 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $T = 530 \text{ К}$.

б) Na 589,0/589,6 нм ($3^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$); $N(Hg) =$
 $= 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N(Na) = 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 600 \text{ К}$

1 - $p(N_2) = 0$, 2 - $p(N_2) = 0,1 \text{ мм рт. ст.}$,

3 - $p(N_2) = 1,1 \text{ мм рт. ст.}$

$\tau_{эф}$ о давлении азота осуществилось согласно выражению (48) (пользуясь при расчёте эффективностями тушения резонансных уровней по данным I 96, I03-III, II3-II6, I35 I, часть которых приведена на табл. 6).

С другой стороны, в присутствии азота заселённость некоторых вышерасположенных S и D уровней щелочных атомов возрастала (рис. 39, 45, 46) вследствие их добавочного заселения метастабильными 3P_0 атомами ртути или кадмия. Данные S и D уровни оптически связаны с резонансными уровнями соответствующих атомов переходами в видимой области спектра. Поэтому рассматривался вопрос о возможности образования инверсной заселённости на этих переходах.

В экспериментах со смесью Hg-Na-N₂ наиболее благоприятные условия для образования инверсии создавались при $t = 10$ мкс. На рис. 48,а показаны изменения заселённости уровней натрия в этот момент времени с давлением азота (g_k - усреднённый статистический вес уровней). Пересечение кривых для уровней натрия 7S и 3P показывает, что при $p(N_2) > 0,5$ мм рт. ст. в смеси образовалась инверсная заселённость на переходе Na 7S \rightarrow 3P (475 нм). Величины $\frac{N_k}{g_k}$ для уровней 4D и 5D были близки к соответствующей величине для уровня 3P при давлении азота 2-3 мм рт. ст., но пересечение кривых в данном случае не было получено.

Подобные измерения в смеси Cd-K-N₂ показали, что при $p(N_2) > 0,5$ мм рт. ст. в области вершины импульсов флуоресценции образовалась инверсная заселённость на переходе $5^2D_{5/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ (583,2 нм), а при $p(N_2) > 0,9$ мм рт. ст. - на пере-

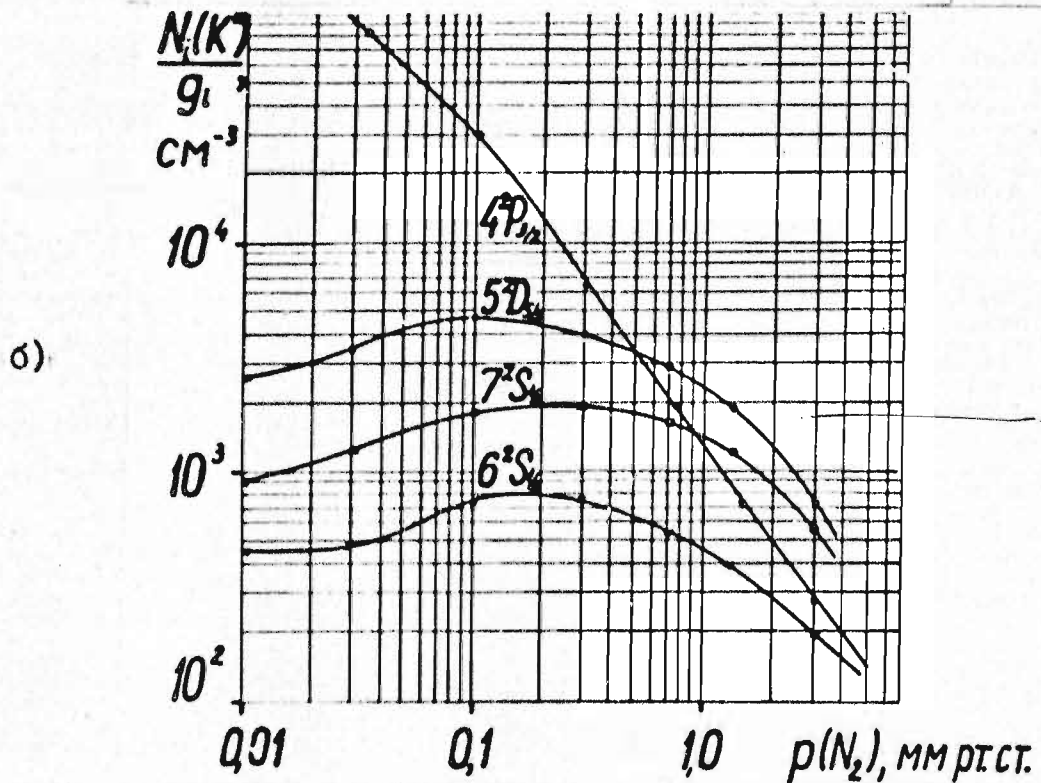
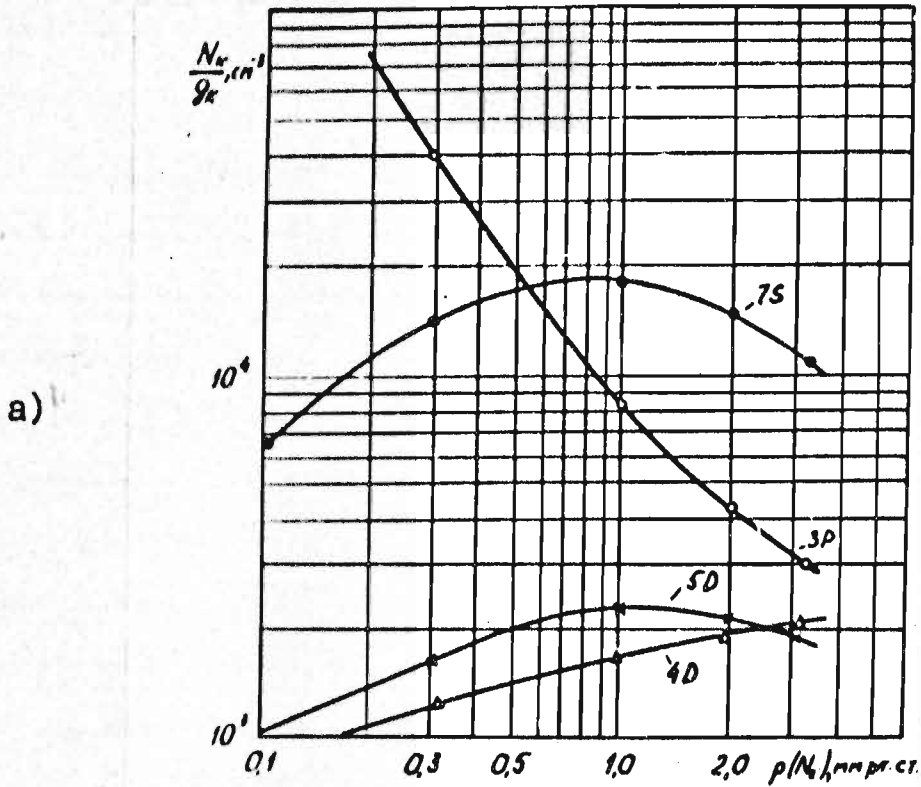


Рис.48. Зависимость заселённости уровней щелочных атомов от давления азота при $t = 10$ мкс:

а) смесь Hg-Na-N₂, T = 600 K, $N(\text{Hg}) = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$,
 $N(\text{Na}) = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$

б) смесь Cd-K-N₂, T = 560 K, $N(\text{Cd}) = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$,
 $N(\text{K}) = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

ходе $7^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ (580,2 нм) (рис. 48,б). Заселённость уровня $6^2S_{1/2}$ в данных условиях оказалась недостаточной для создания инверсии на переходе $6^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$.

В смеси Cd-Cs-N₂ обнаружить инверсную заселённость не удалось. Среди рассмотренных $n^2D_{5/2}$ уровней цезия наиболее близка к "инверсной" была заселённость уровня $12^2D_{5/2}$. В отсутствии азота отношение $\frac{2}{3} \frac{N(12^2D_{5/2})}{N(6^2P_{3/2})}$ составило 7,3 · 10⁻⁶, с добавлением азота возросло до 0,13 при $p(N_2) = 1,3$ мм рт. ст., но с дальнейшим ростом давления опять снизилось. Отметим, что для выполнения условия инверсной заселённости данное отношение должно превышать единицу.

При использовании сосудов с меньшими характерными размерами (например, выполненных в форме узкого цилиндра), не исключена возможность получения инверсии за счёт менее эффективного пленения D-линий и на других переходах, кроме Na 7S → 3P, K 7S → 4P и K 5D → 4P. В частности, речь идёт о переходах Na 5D → 3P (498 нм), Na 4D → 3P (569 нм), K 6S → 4P (693 нм) и Cs 12D → 6P (527 нм).

Концентрация возбуждённых атомов Na 7S в смеси Hg-Na-N₂ и K7S, 5D в смеси Cd-K-N₂ определялась главным образом концентрацией метастабильных атомов Hg 6³P₀ и Cd 5³P₀ соответственно. В наших экспериментах, возбуждая смеси в диафрагмированных ячейках, концентрация^{3P₀} атомов ртути и кадмия не превышала 10⁷ см⁻³. При объёмном оптическом возбуждении в принципе достижима значительно более высокая концентрация метастабильных атомов (порядка 10¹² см⁻³ [128]). Концентрация ³P₀ атомов ртути (кадмия) 10¹² см⁻³ обеспечила бы заселённость S и D уровней щелочных атомов в смесях

Hg-Na-N₂ и Cd-K-N₂ с порядком 10⁸ - 10⁹ см⁻³. В таких условиях инверсная заселённость может обеспечить генерацию на видимых переходах натрия (475 нм) и калия (580 нм; 583 нм).

Коэффициент усиления [212]

$$k_{ik} = \frac{\lambda_{ik}^2}{8\pi} \frac{A_{ik}}{\Delta\nu_{ik}} \Delta N_{ik} \quad (69),$$

(λ_{ik} - длина волны перехода, A_{ik} - его вероятность, $\Delta\nu_{ik}$ - полуширина линии, $\Delta N_{ik} = (\frac{N_i}{g_i} - \frac{N_k}{g_k})$ - величина инверсии) в случае перехода Na 7²S_{1/2} → 3²P_{3/2} приближённо выражается как $k_{ik} \cong 10^{-11} \Delta N_{ik} (\text{см}^{-1})$. Таким образом, при $\Delta N_{ik} = 10^8 \text{см}^{-3}$ коэффициент усиления для этого перехода имел бы порядок 10⁻³ см⁻¹, что сравнимо с усилением линии 632,8 нм в гелий-неоновом лазере (5,3 · 10⁻⁴ см⁻¹).

В наших условиях концентрация атомов Na 7S в смеси Hg-Na-N₂ не превышала 10⁵ см⁻³, что соответствует коэффициенту усиления с порядком 10⁻⁶ см⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей работы следующие:

1. Разработана экспериментальная методика импульсного исследования атомной сенсibilизированной флуоресценции в микросекундном диапазоне. Созданы и исследованы два типа импульсных источников оптического возбуждения атомов ртути и кадмия (импульсные газоразрядные лампы и высокочастотные безэлектродные лампы с импульсным питанием). Изучены возможности регистрации импульсов сенсibilизированной флуоресценции способами стробирования ФЭУ, стробоскопического счёта фотонов и многоканального счёта фотонов с время-амплитудным преобразованием. Развита методика математической обработки результатов импульсных измерений сенсibilизированной флуоресценции в рамках двухуровневой и трёхуровневой моделей.

2. Показана применимость импульсной методики для количественного учёта роли пленения резонансного излучения в смесях паров металлов. По измерениям эффективных времён жизни резонансных уровней определена роль пленения в условиях сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg-Cd, Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K. Предложен и применён новый способ определения концентрации невозбуждённых атомов ртути в смесях паров (по временной зависимости излучения линии резонансной флуоресценции 253,7 нм в градуированных ячейках).

3. Экспериментально изучена применимость двухуровневой модели для описания столкновительной передачи энергии в смесях паров Hg-Cd, Hg-Na, Cd-Cs и Cd-K при оптиче-

ком возбуждении уровней Hg 6^3P_1 и Cd 5^3P_1 . Из полученных результатов следует, что к данным смесям двухуровневая модель применима только с учётом эффективных, а не спонтанных времён жизни уровней донора и акцептора. В условиях экспериментов эффективные и спонтанные времена жизни отличались как у резонансных уровней атомов, так и высокорасположенных уровней натрия (6-8)S и (4-8)D, цезия (II-III)D, I5D и калия 6S, 7S. Это указывает на более сложный, чем ранее предполагалось, механизм заселения и дезактивации уровней в условиях сенсibilизированной флуоресценции бинарных смесей.

4. По измерениям послесвечения сенсibilизированной флуоресценции смеси Hg-Na-N₂ найдены константы скорости неупругих столкновений между метастабильными атомами ртути 6^3P_0 и атомами натрия: $k_{Na}(Hg\ 6^3P_0) = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_0(Na\ 7S) = (11,7 \pm 3,1) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_0(Na\ 6D) = (2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_0(Na\ 5D) = (5,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

5. По импульсным измерениям резонансной флуоресценции смеси Cd-N₂ найдены константы скорости перемешивания и тушения уровней кадмия 5^3P_1 и 5^3P_0 при столкновениях с молекулами азота: $k_{IO} = (7,9 \pm 2,6) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_{OI} = (5,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_{IT} = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; $k_{OT} = (0,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

6. Осуществлено столкновительное заселение уровней калия (6-8)S, 5D и 6D при оптическом возбуждении смесей Cd-K и Cd-K-N₂; найдены константы скорости переноса энергии в этих смесях (табл. 10 стр. 135).

7. Экспериментально показана возможность создания инверсной заселённости на видимых переходах натрия $7S - 3P$ (475 нм) и калия $7S - 4P$ (580 нм), $5D - 4P$ (583 нм) при импульсном оптическом возбуждении смесей $Hg-Na-N_2$ и $Cd-K-N_2$.

8. В целом, показана возможность эффективного применения методики импульсного исследования сенсibilизированной флуоресценции в микросекундном диапазоне для экспериментальной проверки моделей передачи энергии в смесях паров металлов, количественного учёта роли пленения излучения и изучения неупругих столкновений с участием метастабильных состояний.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Franck J. Einige aus der Theorie von Klein und Rosseland zu ziehende Folgerungen über Fluoreszenz, photochemische Prozesse und die Elektronenemission glühender Körper. - "Zs.Phys.", 1922, Bd.9,S. 259-266.
2. Cario G. Über Entstehung wahrer Lichtabsorbtion und scheinbare Koppelung von Quantsprüngen. - "Zs.Phys.",1922,Bd.10,S.185-199.
3. Cario G.,Franck J. Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen.- "Zs.Phys.",1923,Bd.17, S.202-212.
4. Donat K. Über sensibilisierte Fluoreszenz. - "Zs.Phys.",1924, Bd.29, S.345-355.
5. Winans J. Impact fluorescence of zinc. - "Phys.Rev.",1927, vol.30 Nr.1, pp.1-10.
6. Beutler H., Josephy B. Resonanz bei Stößen zweiter Art.- "Naturwiss.",1927,Bd.15, Hf.24, S.540-546.
7. Winans J. Sensitized fluorescence of tin. - "Phys.Rev.",1937, vol.52, Nr.2, pp.930-932.
8. Javan A.,Bennett W.R., Herriott D.R. Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture.-"Phys.Rev.Lett.",1961,vol.6,Nr.3, pp.106-110.
9. Фриш С.Э., Краулия Э.К. Определение эффективных сечений ударов второго рода из сенсibilизированной флуоресценции. - "ДАН СССР",1955, т.101, №5, с. 837-840.
10. Краулия Э.К. Определение абсолютных значений эффективных сечений ударов второго рода из сенсibilизированной флуоресценции паров натрия и ртути. - "Опт. и спектр.",1964, т.17, вып. 3, с. 464-468.

11. Краулия Э.К., Янсон М.Л. Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров ртути и натрия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.3, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1971, с.52-59.
12. Раутиан С.Г., Хайкин А.С. О сенсibilизированной флуоресценции смеси паров натрия и ртути. - "Опт.и спектр.", 1965, т.18, вып.4, с.722-725.
13. Czajkowski M., Skardis G., Krause L. Sensitized fluorescence in sodium induced in collisions with Hg (6^3P_1) atoms. - "Can. J. Phys.", 1973, vol.51, Nr.3, pp.334-342.
14. Фриш С.Э., Бочкова О.П. Инверсия заселенности уровней натрия при свечении смеси паров натрия и ртути. - "ЖЭТФ", 1962, т.43, № 1, с.331-335.
15. Морозов Е.Н., Сосинский М.Л. Определение эффективных сечений соударений второго рода атомов ртути и кадмия методом сенсibilизированной флуоресценции. - "Опт.и спектр.", 1969, т.26, вып.4, с.506-510.
16. морозов Е.Н., Сосинский М.Л. Соударения возбужденных атомов при сенсibilизированной флуоресценции смесей паров ртути - цинк и ртуть-кадмий. - "Опт. и спектр.", 1973, т.35, вып.5, с.797-799.
17. Краулия Э.К., Арман М.Г. Возбуждение уровней цинка и кадмия в сенсibilизированной флуоресценции Hg-Zn и Hg-Cd. - "Опт. и спектр.", 1969, т.26, вып.4, с.511-515.
18. Cheron B. Etude du transfert d'excitation et de coherence dans la fluorescence sensibilisee mercure-cadmium:2. - resultats experimentaux. - "J.Phys.", 1975, t.36, Nr.1, pp.29-44.

19. Czajkowski M., Krause L. Sensitized fluorescence in cadmium induced in collisions with excited Hg atoms. - "Can.J.Phys.", 1974, vol.52, Nr.22, pp.2228-2234.
20. Сосинский М.Л., Морозов Е.Н. Эффективное сечение соударения второго рода атомов ртути и цинка. - "Опт.и спектр.", 1967, т.23, вып.6, с.868-872.
21. Czajkowski M., Krause L. Sensitized fluorescence in zinc, induced in collisions with excited Hg atoms. - "Can.J.Phys.", 1976, vol.54, Nr.4, pp.603-510.
22. Краулия Э.К., Лездинь А.Э. Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров ртути и таллия. - "Опт.и спектр.", 1977, т.42, вып.4, с.783-785.
23. Hudson B.C., Curnutte B. Experimental determination of the excitation transfer cross section from the 6^3P_1 and 6^3P_0 states of mercury to thallium. - "Phys.Rev.", 1966, vol.152, Nr.1, pp.56-59.
24. Wade M.K., Czajkowski M., Krause L. Sensitized fluorescence in thallium induced in collisions with Hg(6^3P_1) atoms. - "Can.J.Phys.", 1978, vol.56, Nr.7, pp.891-896.
25. Краулия Э.К., Янсон М.Л. Передача энергии возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и индия. - "Опт. и спектр.", 1970, т.29, вып.3, с.445-450.
26. Шайцан Я.Ф., Краулия Э.К. Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров кадмия и цезия. - В. кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.1, Рига, Латв. ГУ им. П.Стучки, 1968, с.95-106.
27. Карташева Л.И., Краулия Э.К. Передача энергии возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции Cd-Cv . - "Опт.и

- спектр.", 1978, т.45, вып.6, с.1059-1061.
28. Seiwert R. Unelastische Stöße zwischen angeregten und unangeregten Atomen. - "Springer Tracts in Modern Physics", 1968, vol.47, pp.143-185.
29. Hrycyshyn E.S., Krause L. Sensitized fluorescence in vapours of alkali metals. II. Energy transfer in K-Rb collisions. - "Can.J.Phys.", 1969, vol.47, Nr.2, pp.215-221.
30. Stacey V., Zare R.N. Cross-section ratios for K^+ Rb electronic excitation transfer. - "Phys.Rev.", 1970, vol.41, Nr.4, pp.1125-1131.
31. Czajkowski M., McGillis D.A., Krause L. Sensitized fluorescence in vapours of alkali metals. 7. Energy transfer in Rb-Cs collisions. - "Can.J.Phys.", 1966, vol.44, Nr.4, pp.741-751.
32. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.-Л., ГИФМЛ, 1963, с.640.
33. Бочкова О.П., Фриш С.Э. Роль ударов 2-го рода при возбуждении спектральных линий. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л., "Наука", 1970, с.319-358.
34. Морозов Е.Н. Соударения второго рода атомов при большой разности энергий уровней. - Кандидатская диссертация, М., 1973, 207 с.
35. Gallagher A. Rubidium and cesium excitation transfer in nearly adiabatic collisions with inert gases. - "Phys.Rev.", 1968, vol.172, pp.89-96.
36. Apt J., Pritchard D.E. Velocity dependence of Na-Ar and Na-Xe fine-structure-changing collisions. - "Phys.Rev.Lett.", 1976, vol. 37, Nr.2, pp. 91 - 94.
37. Lambert C.H., Shollen C.M., Herm R.R., Parrish D.D. Sensitized fluorescence in crossed atomic beams: $Hg(6^3P_{0,2}) + Tl(6^2P_{1/2})$.

"J.Chem.Phys.", 1975, vol.63, Nr.5, pp.1980-1984.

38. Митчелл А.М., Земанский М. Резонансное излучение и возбужденные атомы. - М., ОНТИ, 1937, 285 с.
39. Хастед Д. Физика атомных столкновений. М., "Мир", 1965, 710 с.
40. Мотт Н., Месси Х. Теория атомных столкновений. - М., "Мир", 1963, 756 с.
41. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. - М., "Химия", 455 с.
42. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М., "Наука", 1974, 558 с.
43. Landau L. Zur Theorie der Energieübertragung, 2. - "Phys.Zs. Sowjetunion", 1932, Bd.2, Nr.1, S.46-52.
44. Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels. - "Proc.Roy. Soc.", 1932, vol.137, Nr.4 833, pp.696-702.
45. Никитин Е.Е. Вероятность неадиабатических переходов в случае нерасходящихся термов. - "Опт.и спектр.", 1962, т.13, вып. 6, с.761-765.
46. Callaway J., Bauer E. Inelastic collisions of slow atoms. - "Phys. Rev.", 1965, vol.140, Nr.4A, pp.1072-1084.
47. Demkov Yu.N., Rebane V.N., Rebane T.K. The adiabatic approximation for the description of reorientation of the atomic angular momenta under collisions. - Abstracts of Papers, 5 ICPEAC, Leningrad, 1967, pp.228-229.
48. Вайнштейн Л., Пресняков Л., Собельман И.О возбуждении атомов тяжелыми частицами. - "ЖЭТФ", т.43, вып.2(8), с.518-524.
49. Лица С.Я. Взаимное превращение кинетической и потенциальной энергии при медленных столкновениях атомов. - В кн.: Сенсibilizированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.2, Рига,

Латв.ИУ им.П.Стучки, 1969, с.65-70.

50. Cheron B. Experimental evidence about the mechanism of excitation transfer in mercury-cadmium sensitized fluorescence. - "Opt. Commun.", 1971, vol.3, Nr.6, pp.437-439.
51. Сосинский М.Л., Морозов Е.Н., Селявский В.Т. Ширина спектральной линии Cd 3261 \AA при сенсibiliзированной флуоресценции Hg-Cd. - "Опт.и спектр.", 1971, т.30, вып.5, с.972-974.
52. Крауляня Э.К., Лиела С.Я., Скудра А.Я. О контурах спектральных линий таллия в сенсibiliзированной флуоресценции смеси паров ртути и таллия. - "Опт.и спектр.", 1976, т.40, вып.4, с.767-769.
53. Cheron B., Cremer G., Lecler D., Saintont L. Excitation et alignement des atomes de cadmium dans le niveau 6^3S_1 . - "J.Phys.", 1974, t.35, Nr.12, pp.L 247-L 250.
54. Cheron B., Cremer G. Collisions inelastiques Hg(6^3P_1) - Cd(5^1S_0): anisotropie du transfert d'excitation et profil spectral. - "C.R.Acad.Sci.Paris", 1977, t.284 B, Nr.2, pp.97-100.
55. Gough W. The polarization of sensitized fluorescence. - "Proc. Phys. Soc.", 1967, vol.90 Nr.1, pp.287-299.
56. Gough W. Modulation of mercury-cadmium sensitized fluorescence induced by a rotating magnetic field. - "J.Phys. B: Atom. Molec.Phys.", 1970, vol.3, pp.1636-1645.
57. Gough W. On the transfer of coherence in atomic collisions. - "Opt. Commun.", 1973, vol.9, Nr.3, pp. 294-301.
58. Baker R.S., Gough W. Observation of modulation of mercury-cadmium sensitized fluorescence under the influence of a rotating magnetic field. - "J.Phys.B: Atom.Molec.Phys.", 1975, vol.8, Nr.4, pp.552-561.

59. Краулия Э.К., Лездинь А.Э., Саметис О.С. Соударения между возбужденными атомами ртути и невозбужденными атомами таллия. - "Опт. и спектр.", 1968, т.25, вып.6, с.947-949.
60. Брюховецкий А.П., Саметис О.С., Таманио М.Я. Перенос анизотропии в атомных столкновениях при передаче возбуждения в смесях паров Cd-Cv и Hg-Na. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.4, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1973, с.98-102.
61. Краулия Э.К., Брюховецкий А.П., Карташева Л.И. Перенос анизотропии при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров кадмия и цезия. - "Опт. и спектр.", 1976, т.41, вып.5, с.903-905.
62. Карташева Л.И. Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров кадмия и цезия. Кандидатская диссертация. Рига, 1977, 129 с.
63. Лебедев В.П., Краулия Э.К. Роль ионизационных процессов в сенсibilизированной флуоресценции паров кадмия и цезия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.5, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1975, с.51-56.
64. Арман М.Г., Краулия Э.К. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров Hg-Cd и Hg-Zn. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.1, Рига, Латв.ГУ им. П.Стучки, 1968, с.84-94.
65. Арман М.Г. Передача энергии возбуждения при большой разности энергий ΔE в сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.2, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1969, с.50-64.

66. Краулия Э.К., Арман М.Г., Лица С.Я., Силинь Ю.А., Яноон У.В.
О передаче энергии возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Cd и Hg-Zn. "Опт. и спектр.", 1970, т.28, вып.6, с.1221-1223.
67. Арман М.Г. Сенсibilизированная флуоресценция смесей парств ртуть-кадмия и ртуть-цинк. Кандидатская диссертация, Рига, 1970, 136 с.
68. Cheron B. Etude experimentale de la conservation de la coherence hertzienne dans la fluorescence sensibilisee. - "C.R. Acad.Sci.Paris", 1969, t.268, B, Nr.24, pp.1561-1464.
69. Cheron B., Saintout L. Etude experimentale du transfert de population, d'orientation et d'alignement des isotopes 198 et 202 du mercure lors de collisions de seconde espece (6^3P_I , 6^1S_0). - "J.Phys.", 1971, t.32, Nr.10, pp.751-758.
70. Cremer G., Cheron B. Etude des transferts d'orientation et d'alignement dans la fluorescence sensibilisee mercure-cadmium et mercure-zinc. "J.Phys.", 1978, t.39, Nr.22, pp. L419-L421.
71. Deech J.S., Baylis W.E. Double exponential decay of imprisoned resonance radiation. - "Can.J.Phys.", 1971, vol.49, Nr.1, pp.90-101.
72. Holstein T. Imprisonment of resonance radiation in gases. I. - "Phys.Rev.", 1947, vol.72, Nr.6, pp.1212-1221.
73. Holstein T. Imprisonment of resonance radiation in gases. II. - "Phys.Rev.", 1951, vol.83, Nr.6, pp. 1159-1168.
74. Биберман Л.М. К теории диффузии резонансного излучения. - "ЖЭТФ", 1947, т.17, вып.5, с.416-426.
75. Blickensderfer R.P., Breckenridge W.H., Simons J. Diffusion theory of imprisonment of atomic resonance radiation at low opacities. - "J.Phys.Chem.", 1976, vol.80, Nr.7, pp.653-659.

76. Holt H.K. Resonance trapping at low pressures. - "Phys.Rev.", 1976, vol. A 13, Nr. 4, pp. 1442-1447.
77. Phillips L.P. Numerical studies of the growth and decay of resonance fluorescence: trapping time versus atom concentration for Hg, Na, Cd, H, H, and O resonance lines. - "J.Photochem.", 1976, vol. 5, Nr. 3-4, pp. 277-286.
78. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. - М., "Химия", 1972, 320 с.
79. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., АН СССР, 1961, 392 с.
80. Фриш С.Э. Определение концентрации нормальных и возбужденных атомов и сил осцилляторов методами испускания и поглощения света. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы, Л., "Наука", 1970, с. 7-62.
81. Beutler H., Josephy B. Resonanz bei Stößen in der Fluoreszenz und Chemilumineszenz. - "Zs Phys.", 1929, Bd. 53, S. 747-765.
82. Раутиан С.Г., Собельман Н.И. Об отрицательном поглощении в парах металлов. - "ЖЭТФ", 1960, т. 39, вып. I, с. 217-219.
83. Богданова И.П., Марусин В.Д. Изучение функций возбуждения $6^3P_1^-$ и $6^3P_0^-$ уровней ртути в смеси паров натрия-ртуть. - "Опт. и спектр.", 1971, т. 31, вып. 3, с. 339-343.
84. Фриш С.Э., Бочкова О.П. Оценка абсолютных значений эффективных сечений ударов второго рода для смеси паров натрия и ртути. - "Изв. АН СССР. Сер. физическая", 1963, т. 27, № 8, с. 1065-1069.
85. Крауляня Э.К., Армане М.С. Заселенность Р-уровней натрия в условиях сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и натрия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 3, Рига, Латв. ГУ им. П. Стучки, 1971, с. 60-63.

86. Андерсон Э.М., Залитис В.А. Расчет полуэмпирическим методом сил осцилляторов для атомов натрия и калия. - "Опт. и спектр.", 1964, т.16, вып.2, с.177-181.
87. Kaiser D. Lifetime measurements of higher S- and D- levels in the Na spectrum. - "Phys.Lett.", 1975, vol.51 A, Nr.6, pp.375-376.
88. Gallagher T.F., Edelstein S.A., Hill R.M. Radiative lifetimes of the S and D Rydberg levels of Na. - "Phys.Rev.", 1975, vol. A 11, Nr.5, pp.1504-1506.
89. Gallagher T.F., Edelstein S.A., Hill R.M. Collisional angular momentum mixing of Rydberg states of Na by He, Ne and Ar. - "Phys. Rev.", 1977, vol. A 15, Nr.5, pp.1945-1951.
90. Deech J.S., Luybaert R., Pendrill L.R., Series G.W. Lifetimes, depopulation cross sections and hyperfine structures of some Rydberg S and D states of ^{133}Cs . - "J.Phys. B: Atom Molec.Phys.", 1977, vol.10, Nr.5, pp.L137-L141.
91. Gounand F., Fournier P.R., Berlande J. Collisional depopulation of Rydberg P states of rubidium at thermal energies. - "Phys. Rev.", 1977, vol. A 15, Nr.6, pp.2212-2220.
92. Pendrill L.R. Collisional perturbation of caesium Rydberg states. - "J.Phys. B: Atom. Molec. Phys.", 1977, vol.10, Nr.13, pp.L469-L475.
93. Harper C.D., Wheatley S.E., Levenson M.D. Two-photon absorption spectroscopy of potassium Rydberg states. - "J.Opt.Soc.Am." 1977, vol.67, Nr.5, pp.579-583.
94. Gallagher T.F., Edelstein S.A., Hill R.M. Collisional angular-momentum mixing of highly excited Na states by He atoms. - "Phys.Rev.Lett.", 1975, vol.35, Nr.5, pp.644-647.

95. Friederich H., Seiwert R. Stöße zwischen angeregten Cadmium-Atomen und Caesium-Atomen. - "Ann. Phys.", 1957, Bd. 20, S. 215-229.
96. McGillis D.A., Krause L. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. 3. Sensitized fluorescence and quenching in mixtures of potassium with N_2 , H_2 , HD and D_2 . - "Can. J. Phys.", 1968, vol. 46, Nr. 1, pp. 25-32.
97. Czajkowski M., Krause L., Skardis G.M. Quenching of mercury-sensitized fluorescence in sodium, induced in collisions with N_2 molecules. - "Can. J. Phys.", 1973, vol. 51, Nr. 14, pp. 1582-1589.
98. Карташева Л.И. Влияние азота на сенсбилизированную флуоресценцию смеси паров кадмия и цезия. - В кт.: Сенсбилизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 5, Рига, Латв. ГУ им. П. Стучки, 1975, с. 46-50.
99. Pitre J., Hammond K., Krause L. $6^3P_1 - 6^3P_0$ excitation transfer in mercury, induced in collisions with N_2 molecules. - "Phys. Rev.", 1972, vol. A6, Nr. 6, pp. 2101 - 2106.
100. Deech J.S., Pitre J., Krause L. Quenching and depolarization of mercury resonance radiation. - "Can. J. Phys.", 1971, vol. 49, pp. 1976-1981.
101. Horiguchi H., Tsuchiya S. Quenching cross-sections of the metastable mercury atom (6^3P_0). - "Bull. Chem. Soc. Japan," 1971, vol. 44, Nr. 11, pp. 3221.
102. Samson E.W. Effects of temperature and nitrogen pressure on the afterglow of mercury resonance radiation. - "Phys. Rev.", 1932, vol. 40, pp. 940-945.
103. Hiroyuki H., Soji T. Quenching of excited mercury atoms (6^3P_1 and 6^3P_0) in molecular collisions. - "Bull. Chem. Soc. Japan", 1974, vol. 47, Nr. 11, pp. 2768-2769.

- IO4. Krysmansky K.H., Bredel E., Böttcher G. Löschung der Resonanzfluoreszenz durch Fremdgase an Cd-Atomen. - "Beitr. Plasma Phys.", 1970, Bd. 10, Hf. 2, S. 161-164.
- IO5. Breckenridge W.H., Broadbent T.W. Cross sections for quenching of Cd(3P_J) as determined by resonance radiation flash photolysis. - "Chem. Phys. Lett.", 1974, vol. 29, Nr. 3, pp. 421-424.
- IO6. Lipson H.S., Mitchell A.C.J., Quenching of Cadmium resonance radiation by foreign gases. - "Phys. Rev.", 1935, vol. 48, pp. 625-630.
- IO7. Bender P. Effect of gases on the optically excited cadmium spectrum. - "Phys. Rev.", 1930, vol. 36, pp. 1535-1542.
- IO8. Kibble B.P., Copley G., Krause L. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. 2. The quenching of sodium resonance radiation by N_2 , H_2 , HD, and D_2 . - "Phys. Rev.", 1967, vol. 159, Nr. 1, pp. 11-13.
- IO9. Demtröder W. Bestimmung von Oszillatorenstärken durch Lebensdauer messungen der ersten angeregten Niveaus für die Elemente Ga, Al, Mg, Tl and Na. - "Zs. Phys.", 1962. Bd. 166, Hf. 1, S. 42-55.
- II0. Stern O., Volmer M. Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. "Physik. Zs.", 1919, Bd. 20, Hf. 8, S. 183 - 188.
- III. Hulpke E.E., Paul E., Paul W. Bestimmung von Oszillatorenstärken durch Lebensdauer messungen der ersten angeregten Niveaus für die Elemente Ba, Sr, Ca, In und Na. - "Zs. Phys.", 1964, Bd. 177, Hf. 3, S. 257-269.
- II2. Humphrey L.M., Gallagher T.F., Cooke W.E., Edelstein S.A. Collisional deactivation of higher Na s and manifold states by N_2 . - "Phys. Rev.", 1978, vol. A18, Nr. 4, pp. 1383-1387.

- II3. Антонов Е.Е., Корчевой Ю.П., Лукашенко В.И. Экспериментальное исследование тушения азотом возбужденных состояний атомов цезия. - "ТВТ", т.14, №6, с.1151-1157.
- II4. McGillis D.A., Krause L. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. I. Sensitized fluorescence and quenching in Cs-N₂ and Cs-H₂ systems. - "Phys.Rev.", 1967, vol.153, Nr.1, pp.44-50.
- II5. McGillis D.A., Krause L. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. 4. Sensitized fluorescence and quenching in mixtures of cesium with N₂, HD and D₂. - "Can.J.Phys.", 1968, vol.46, pp.1051-1057.
- II6. Gatzke J. Zum unterschiedlichen Verhalten von N₂- und CO-Molekülen bei der Entwärtkerung des Quecksilberstandes 6³P_I. - "J.Quant.Spectr.Radiat.Transfer", 1967, vol.7, Nr.5, pp.787-794.
- II7. Kimbell G.H., Le Roy D.J. The role of Hg6³P₀ atoms in mercury photosensitization. I. Reactions in the presence of nitrogen. - "Can.J.Chem.", 1960, vol.38, pp.1714-1721.
- II8. Barrat J.P., Casalta D., Cojan J.L., Hamel J. Depolarisation et "quenching" du niveau 6³P_I du mercure lors de collisions avec des gaz étrangers. - "J.Phys.", 1966, t.27, Nr.9-10, pp.608-618.
- II9. Matlana C.G. The quenching of mercury resonance radiation (2537 Å) by nitrogen. - "Phys.Rev.", 1953, vol.92, Nr.3, pp.637-641.
- II0. Horiguchi H., Tsuchiya S. Spectroscopic determination of quenching cross-sections of excited mercury atoms (6³P_I, 6³P₀) in molecular collisions. - "Bull.Chem.Soc.Japan", 1971, vol.44, Nr.5, pp.1213-1218.
- II1. Phaneuf R.A., Skonieczny J., Krause L. Formation and decay

- of excited Hg_2 molecules in Hg-N_2 mixtures. - "Phys.Rev.", 1973, vol.48, Nr.6, pp.2980-2989.
- I22. Liu K., Parson J.M. Deactivation of $\text{Hg} ({}^3\text{P}_2)$ in crossed molecular beams: - "J.Chem.Phys.", 1976, vol.65, Nr.2, pp.815-822.
- I23. Takaoka M., Jakomoto S., Tsunashima S., Sato S. The observation of Cd atoms in the state of $5{}^3\text{P}_0$. - "Chem.Lett.", 1974, Nr.4, pp.343-344.
- I24. Загребин С.Б., Карташева Л.И. Роль метастабильных атомов кадмия $5{}^3\text{P}_0$ в возбуждении атомов цезия при сенсibilизированной флуоресценции смеси паров кадмия и цезия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.6, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1977, с.33-43.
- I25. Спигулис Я.А., Озолиньш Д.А., Янсон М.И. О кинетике сенсibilизированной флуоресценции смеси паров ртути и кадмия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.5, Рига, Латв. ГУ им.П.Стучки, 1975, с.35-45.
- I26. Krause L. Sensitized fluorescence and quenching. - In: The Excited State in Chemical Physics, New York, J.Wiley & Sons, 1975, pp.267-316.
- I27. Краулина Э.К. Инверсия заселенности уровней в смеси паров натрия и ртути при оптическом возбуждении. - "Опт. и спектр." 1965, т.18, вып.4, с.907-909.
- I28. Djeu N., Burnham R. Optically pumped cw Hg laser at 546.1 nm. - "Appl.Phys.Lett.", 1974, vol.25, Nr.6, pp.350-351. U.S. Patent N 3992683.
- I29. Burnham R., Djeu N. Absolute rates of collisional deactivation of $\text{Hg} (6{}^3\text{P}_2)$ by nitrogen and carbon monoxide. - "J.Chem. Phys.", 1974, vol.61, Nr.12, pp.5158-5160.

- I30. Artusy M., Holmes N., Siegman A.E. DC-excited and sealed-off operation of the optically pumped 546,1 nm Hg laser. - "Appl.Phys.Lett.", 1976, vol.28, pp.133-135.
- I31. Artusy M., Siegman A.E. Saturable absorber overlap of iodine I27 with the optically pumped 546 - nm mercury laser. - "Appl. Phys.Lett.", 1977, vol.31, Nr.5, pp.333-334.
- I32. Ицхоки Я.С. Импульсные устройства. М., "Сов.Радио", 1959, 591 с.
- I33. Волькенштейн А.А., Кувалдин Э.В. Фотоэлектрическая импульсная фотометрия. Л., "Машиностроение", 1975, 192 с.
- I34. Kibble B.P., Copley G., Krause L. The effect of imprisonment of radiation in sodium vapor on the measured lifetime of the 3^2P states. - "Phys.Rev.", 1967, vol.153, Nr.1, pp.9-14.
- I35. Copley G., Krause L. Trapping and quenching of potassium resonance radiation. - "Can.J.Phys.", 1969, vol.47, Nr.3, pp.533-538.
- I36. Milne E.A. The diffusion of imprisoned radiation through a gas. - "J.lond.Math.Soc.", 1926, vol.1, pp.40-51.
- I37. Okino T., Yamagishi A., Inaba H. Measurements of resonance imprisonment in D_1 and D_2 lines of sodium vapor using a spectrally narrowed dye laser. - "J.Phys.Soc.Japan", 1976, vol.40, Nr.5, pp.1525-1526.
- I38. Michael J.V., Yeh C. Absolute cross section for $Hg(3P_1) + H_2$ and the imprisonment lifetimes for $Hg(3P_1)$ at low opacity. - "J.Chem.Phys.", 1970, vol.53, Nr.1, pp.59-65.
- I39. Webb H.W., Messenger H.A. Persistence of λ 2537 in mercury at low pressures. - "Phys.Rev.", 1929, vol.33, pp.319-328.

- I40. Ошерович А.Л., Борисов Е.Н., Бурштейн М.Л., Веролайнен Я.Ф. Радиационные времена жизни уровней атома ртути. - "Опт. и спектр.", 1975, т.39, вып.5, с.820-826.
- I41. Barrat J.P. Etude de la diffusion multiple cohérente de la lumière de résonance optique. Application en niveau 6^3P_1 du mercure. - "J.Phys.Radium", 1959, t.20, Nr.7, pp.657-668.
- I42. Dodd J.N., Sandle W.J., Williams O.M. A study of the transients in resonance fluorescence following a step or a pulse of magnetic field. - "J.Phys. B:Atom.Molec.Phys.", 1970, vol.3, Nr.2, pp.256-270.
- I43. King G.C., Adams A. An accurate determination of the lifetime of the 6^3P_1 state in mercury using a new electron-photon delayed coincidence apparatus. - "J.Phys.B:Atom.Molec.Phys.", 1974, vol.7, Nr.13, pp.1712-1716.
- I44. Schaefer A.R. Measured lifetimes of excited states in Cd. - "J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer", 1971, vol.II, pp.197-201.
- I45. Moise N.L. An absorption technique for the measurement of absolute rates of atomic transitions. - "Astrophys. J.", 1966, vol.144, Nr.2, pp.763-773.
- I46. Byron F.W., McDermott M.N., Novick R. Self-broadening of optical double resonance lines in cadmium. - "Phys.Rev.", 1964, vol.134A, Nr.3, pp.615-624.
- I47. Маркова Г.В., Чайка М.П. Наблюдение явления пересечения магнитных уровней возбужденных состояний цезия и натрия. - "Опт и спектр.", 1964, т.17, вып.2 с.319-326.
- I48. Schmieder R.W., Lurio A., Happer W., Khadjavi A. Level-crossing measurement of lifetime and hfs constants of the $^2P_{3/2}$ states of the stable alkali atoms. - "Phys.Rev.", 1971, vol.42, pp.1216-1220.

- I49. Stephenson G. On the experimental determination of the lifetimes of atomic states. - "Proc.Phys.Soc.", 1951, vol.64, (5), Nr.3774, pp.458-464.
- I50. Link J.K. Measurement of the first excited states of Na, K, Rb and Cs by means of phase-shift method. - "J.Opt.Soc.Am", 1966, vol.56, pp.1195-2201.
- I51. Lewis E.L., Wheeler C.S., Wilson A.D. Relaxation of the potassium resonance levels due to collisions with rare gas atoms. - "J.Phys.B: Atom.Molec.Phys.", 1977, vol.10, Nr.13, pp.2619-2629.
- I52. Violino P. Investigation of the hfs of the $6^2P_{3/2}$ state of Cs¹³³ by a level-crossing method. - "Canad.J.Phys.", 1969, vol.47, pp.2095-2098.
- I53. Minkowski R. , Muchenbruck W. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden ersten Dublett der Hauptserie des Cäsiums. - "Zs.Phys.", 1930, Bd.63, S.198-209.
- I54. Gallagher T.F., Edelstein S.A., Hill R.M. Radiative lifetimes of excited P states of Na. - "Phys.Rev.", 1976, vol.A 14, Nr:6, pp.2360-2362.
- I55. Marek J. Radiative lifetime of the 8S, 9S and 7D levels of Cs. - "Phys.Lett.", 1977, vol.60, Nr.3, pp.190-192.
- I56. Alessandretti G., Chiarini F., Gorini G., Petrucci F. Measurement of the Cs 8s-level lifetime. - "Opt.Commun.", 1977, vol.20, Nr.2, pp.289-291.
- I57. Pace P.W., Atkinson J.B. The lifetimes of the $7^2P_{1/2}$ and $7^2P_{3/2}$ states of Cesium. - "Can.J.Phys.", 1975, vol.53, Nr.10, pp.937-941.
- I58. Lundberg H., Svanberg S. Determination of natural radiative lifetimes for S and D states in rubidium and cesium using a pulsed dye laser. - "Phys.Lett.", 1976, vol.56A, Nr.1, pp.31-33.

- I59. Gallagher T.F., Cooke W.E. Radiative lifetimes of S and D states of potassium. - "Phys.Rev.", 1979, vol. A20.
- I60. Bulos B.R., Gupta R., Happer W. Lifetime measurements in the excited S states of K, Rb and Cs by the cascade Hanle effect. - "J. Opt. Soc. Am.", 1976, vol. 66, Nr. 5, pp. 426-433.
- I61. Belisio J.A., Davidovits B., Kindlman P. Quenching of rubidium resonance radiation by nitrogen and the noble gases. - "J. Chem. Phys.", 1968, vol. 48, pp. 2376-2380.
- I62. Bleckrode R. Resonance fluorescence of Cu atoms in the gas phase. - "J. Chem. Phys.", 1969, vol. 51, Nr. 6, pp. 2757-2758.
- I63. Brus L.E. Lifetime studies of Na(3^2P) and Tl (7^2S) produced by photo-dissociation and quenched by halogens. - "J. Chem. Phys.", 1970, vol. 52, Nr. 4, pp. 1716-1726.
- I64. Blickenderfer R.P., Breckenridge W.H., Moore D.S. A direct determination of absolute quenching cross sections for Mg($3P_J$) using pulsed tuneable dye laser excitation. - "J. Chem. Phys.", 1975, vol. 63, Nr. 8, pp. 3681-3682.
- I65. Mandl A., Chen H.L. Cross sections for the quenching of lead resonance radiation. - "Phys. Rev.", 1976, vol. A 14, Nr. 1, pp. 264-269.
- I66. Copley G., Kibble B.P., Krause L. Experimental evidence for the absence of quenching of sodium resonance radiation by inert gases. - "Phys. Rev.", 1967, vol. 163, Nr. 1, pp. 34-35.
- I67. Lin S.M., Weston R.E. Energy dependent cross sections for quenching of Li($2p^2P$). - "J. Chem. Phys.", 1976, vol. 65, Nr. 4, pp. 1443-1453.
- I68. Barker J.R., Weston R.E. Energy-dependent cross sections for quenching of Na($3p^2P$). - "J. Chem. Phys.", 1976, vol. 65, Nr. 4, pp. 1427-1442.

- I69. Earl B.L., Herm R.R. Collisional quenching of $K^*(4p^2P)$ and $K^*(5p^2P)$ by H_2O , CF_4 , CH_4 . - "Chem.Phys.Lett.", 1973, vol.22, Nr.1, pp.95-98.
- I70. Persohn R., Horwitz H. Lifetime studies of $Na(4^2P)$ produced by photodissociation and quenched by iodine. - "J.Chem.Phys." 1975, vol.63, Nr.1, pp.48-52.
- I71. Phillips L.F. Laser fluorescence measurements of $Hg(3P_0)$ quenching rates. - "J.C.S.Faraday 2", 1977, vol.63, Nr.1 pp.97-100.
- I72. Callear A.B., McGurk J.C. Flash spectroscopy with mercury resonance radiation. Part 5. - Formation and relaxation of $Hg(6^3P_0)$. - "J.C.S.Faraday 2", 1973, vol.69, Nr.1, pp.97-114.
- I73. Freeman C.G., McEwan M.J., Claridge R.F.C., Phillips L.F. Phase-shift studies of $Hg(3P_0)$ reactions. Part I. Reactions in mixtures with other gases. - "Trans.Faraday Soc.", 1971, vol.67, pp.2004-2007.
- I74. Gallagher T.F., Cooke W.E., Edelstein S.A. Collisional deactivation of the 5S and 4P states of Na by N_2 . - "Phys. Rev.", 1978, vol.A 17, Nr.1, pp.125-131.
- I75. Bauer E., Fisher E.R., Gilmore R.F. Deexcitation of electronically excited sodium by nitrogen. - "J.Chem.Phys.", 1969, vol.51, Nr.10, pp.4173-4181.
- I76. Phillips L.F. Laser fluorescence study of the $Hg(3P_0) + N_2$ system. - "J.C.S.Faraday 2", 1976, vol.72, pp.2082-2087.
- I77. Kielkopf J.F. Excitation transfer, lifetimes and satellite bands in $Cs(7P)-Xe$ collisions. - "J.Chem.Phys.", 1975, vol.62, Nr.12, pp.4809-4814.
- I78. Marek J., Niemax K. The influence of collisions of Xe atoms on the lifetime of atomic states of Cs. - "J.Phys.B:Atom. Molec.Phys.", 1976, vol.9, Nr.16, pp.L483-L488.

179. Gallagher T.F., Cooke W.E., Edelstein S.A. Collisional angular momentum mixing of F states of Na. - "Phys.Rev.", 1978, vol:A 17, Nr.3, pp.904-908.
180. Gallagher T.F., Olson R.E., Cooke W.E., Edelstein S.A., Hill R.M. Collisional angular momentum mixing of highly excited $\text{Na}(n^2D)$ states by N_2 and CO. - "Phys.Rev.", 1977, vol. A 16, Nr.1, pp.441-442.
181. Силиньш Ю.А. Кинетика сенсibilизированной флуоресценции смесей паров металлов. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.2, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1969, с.83-88.
182. Jennings D.A., Braun W., Broida H.P. Vibrational relaxation of hydrogen by direct detection of electronic and vibrational energy with alkali metals. - "J.Chem.Phys.", 1973, vol.59, Nr.8, pp.4305-4308.
183. Мурашов А.А., Янсон М.Л. Сенсibilизированная флуоресценция смеси паров ртути и кадмия с примесями азота при импульсном возбуждении ртути. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.4, Рига, Латв.ГУ, им.П.Стучки, 1973, с.77-82.
184. Импульсные источники света /под редак. И.С.Маршака/, - М., "Энергия", 1978, 472 с.
185. Dodd J.N., Sandle W.J., Zissermann D. Study of resonance fluorescence in cadmium: modulation effects and lifetime measurements. - "Proc.Phys.Soc.", 1967, vol:92, pp.497-504.
186. Jones O.C. Methods of modulating light at extreme frequencies. - "J.Sci.Instrum.", 1964, vol.41, Nr.10, pp.653-661.

187. Мустель Е.Р., Парыгин В.Н. Методы модуляции и сканирования света. - М., "Наука", 1970, 295 с.
188. Янсон У.В., Вилитис О.Е., Гайлис А.К., Эрглис А.Э. Формирование квазипрямоугольных импульсов тока и напряжения для газоразрядного источника света. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.4, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1973, с.127-136.
189. Кувалдин Э.В. Режим работы фотометра с импульсным источником света. - В кн.: Импульсная фотометрия, вып.3, Л., "Машиностроение", 1973, с.50-54.
190. Спигулис Я.А., Арман М.Г. Импульсные лампы ртути и кадмия и возбуждение смеси $Hg-Oa$. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов", вып.4, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1973, с.83-88.
191. Скуиньш Г.А., Эрглис А.Э. Терморегулятор. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып.6, Рига, Латв.ГУ им.П.Стучки, 1977, с.144-149.
192. Podgurski H.H., Davis F.H. Thermal transpiration at low pressures. - "J.Phys.Chem.", 1961, vol.65, Nr.8, pp.1343-1348.
193. Чернявский А.Ф., Бекетов С.В., Потапов А.В. Статистические методы анализа случайных сигналов в ядерно-физическом эксперименте. М., "Атомиздат", 1974, 352 с.
194. Lewis C., Ware W.R., Doemeny L.J., Nemzek T.L. The measurement of short-lived fluorescence decay using the single photon counting method. - "Rev.Sci.Instr.", 1973, vol.44, Nr.2, pp.107-114.

195. Бирко Дж., Манро И. Времена жизни ароматических молекул. - "Усп. физ. наук", 1971, т. 105, вып. 2, с. 251-304.
196. Knight A.E.W., Selinger B.K. Single photon decay spectroscopy. - "Austr. J. Chem.", 1973, vol. 26, Nr. 1, pp. 1-27.
197. Островский Ю.И., Пенкин Н.П. Об измерении абсолютных значений сил осцилляторов в спектрах атомов. I. Натрий. - "Опт. и спектр.", 1961, т. II, вып. I, с. 3-II.
198. Seiwert R. Unelastische Stoßse zwischen angeregten und unangeregten Atomen. - Berlin, Techn. Univ., 1965, S. 359.
199. Армане М.С., Лиенкаула М.А. Определение эффективного сечения столкновений, уширяющих спектральных линий натрия. - В кн.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 6, Рига, Латв. ГУ им. П. Стучки, 1977, с. 61-69.
200. Мурадова О.Н., Мурадов В.Г., Фитман И.С. Определение абсолютной концентрации атомов и упругости пара кадмия методом атомной абсорбции. - "ЖПС", 1971, т. 14, вып. 3, с. 365-368.
201. Wiese W.L., Smith M.W., Miles B.M. Atomic transition probabilities, vol. 2 (Na-Ca). - Washington, NBS, 1969, 268 p.
202. Гуревич М. Введение в фотометрию. - Л., "Энергия", 1968, 244 с.
203. Смолкин М.Н., Бердников Н.Б. Спектральная плотность энергетической яркости водородных и дейтериевых ламп в УФ области спектра. - "Опт. и спектр.", 1963, т. 14, вып. 3, с. 414-417.
204. Ben-Lakhdar-Akrout Z., Butaux J., Lennuier R. Experimental study of the mercury 4047 Å ($6^3P_0-7^3S_1$) absorption profile in the presence of foreign gases. "J. Phys.", 1975,

т. II, № 7-8, pp. 625-629.

205. Пенкин Н.П. Определение сил осцилляторов спектральных линий атомов. - В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы, Л., "Наука", 1970, с. 63-109.
206. Крянев А.В. Итерационный метод решения некорректных задач. - "ЖВМ и МФ", 1974, т. 14, № 1, с. 25-32.
207. Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. Элементарная задача радиационной кинетики с произвольным начальным условиями. - "ПМТФ", 1977, № 2, с. 3-8.
208. Кунц К.С. Численный анализ. Киев, "Техника", 1964, 390 с.
209. Воробьев Н.Н. Числа Фибоначчи М., "Наука", 1964, 71 с.
210. Пенкин Н.П., Редько Т.П. Времена жизни и некоторые эффективные сечения атома кадмия. - "Опт. и спектр.", 1967, т. 22, вып. 5, с. 699-703.
211. Hertel I.V., Hofmann H., Rost K.J. Electronic to vibrational energy transfer in the differential scattering of Na by N_2 molecules. - "Phys. Rev. Lett.", 1976, vol. 36, № 15, pp. 861-863.
212. Аллен Л., Джонс Д. Основы физики газовых лазеров. М., "Наука", 1970, 207 с.

П Р И Л О Ж Е Н И Я

РЕКОМЕНДАЦИИ

об использовании и внедрении полученных результатов

Согласно полученным результатам, рекомендуется более широко применять методику импульсного исследования сенсibilизированной флуоресценции при изучении неупругих столкновений в атомных и атомно-молекулярных смесях. По сравнению с методикой измерения интенсивностей линий флуоресценции при непрерывном возбуждении, импульсная методика открывает новые возможности для проверки физических моделей, количественного учёта пленения резонансного излучения, исследования неупругих процессов с участием метастабильных состояний. Импульсные измерения флуоресценции позволяют выделить во времени процессы разных длительностей, участвующие при заселении уровней и, таким образом, дать более полную характеристику механизма передачи энергии в исследуемых смесях.

При изучении смесей, содержащих пары ртути, рекомендуется предложенный в работе способ определения концентрации не-всбуждённых атомов ртути по измерениям эффективного времени жизни уровня 6^3P_1 . Этот способ детектирования атомов ртути может быть применён не только в физических исследованиях, но и в спектральной аппаратуре широкого применения, например, в флуоресцентных спектрометрах.

Накопленный опыт при работе с высокочастотными безэлектродными лампами в режиме импульсного питания показывает, что

безэлектродные лампы являются перспективными источниками микросекундных импульсов излучения с линейчатым спектром. Режим импульсного питания ВБЛ более экономичен по сравнению с непрерывным режимом, так как требуется меньше затрат электроэнергии и увеличивается долговечность безэлектродных ламп. ВБЛ в качестве импульсного источника оптического возбуждения применимы не только в исследованиях атомных и атомно-молекулярных смесей, но также при изучении кинетики фотопроцессов в твёрдых и жидких ^Атёмных и в биологических объектах. Яркость излучения безэлектродными лампами импульсов резонансных линий, как показано в работе, резко зависит от температуры окружающей среды. Поэтому во избежание нежелательных флуктуаций яркости рекомендуется предложенный в работе способ термостабилизации ВБЛ. С другой стороны, резкая температурная зависимость излучения даёт возможность использовать ВБЛ в качестве индикаторов температуры, например, в устройствах термостабилизации с оптической обратной связью.

Константы скорости неупругих атомных столкновений, полученные в настоящей работе впервые, найдут применение в исследованиях процессов передачи энергии в атомных и атомно-молекулярных смесях. Они могут быть использованы для расчёта скоростей неупругих процессов при разработке новых плазменных и лазерных устройств. При разработке столкновительных лазеров на парах металлов может применяться предложенный в работе способ создания инверсной заселённости на видимых переходах щелочных атомов.

Приложение 2.

Спонтанные времена жизни S и D уровней атомов натрия, калия и цезия (экспериментальные данные)

Натрий

Калий

Уровень	$\tau_{\text{сп}}, 10^{-9} \text{с}$	Лит.
5S	71 (5)	87
	87 (5)	174
6S	151 ^I	86
7S	276 (14)	88
	269 (10)	87
8S	465 (40)	88
	393 (20)	87
9S	713 (76)	88
	618 (43)	87
10S	1024 (49)	87
11S	1270 (130)	88
13S	2270 (170)	88
4D	53,5 (3)	87
5D	120 (14)	88
6D	206 (24)	88
	176 (10)	87
7D	324 (32)	88
	297 (15)	87
8D	502 (39)	88
	449 (50)	87
9D	720 (67)	88
	643 (47)	87
10D	971 (35)	88
12D	1650 (150)	88
13D	2120 (400)	88

Уровень	$\tau_{\text{сп}}, 10^{-9} \text{с}$	Лит.
6S	68 (9)	160
7S	165 (12)	159
8S	260 (14)	—"
9S	441 (38)	—"
10S	600 (130)	—"
11S	910 (120)	—"
5D	610 (90)	—"
6D	890 (60)	—"
7D	1210 (100)	—"
8D	1590 (130)	—"
9D	2040 (300)	—"

^I Теоретический расчёт

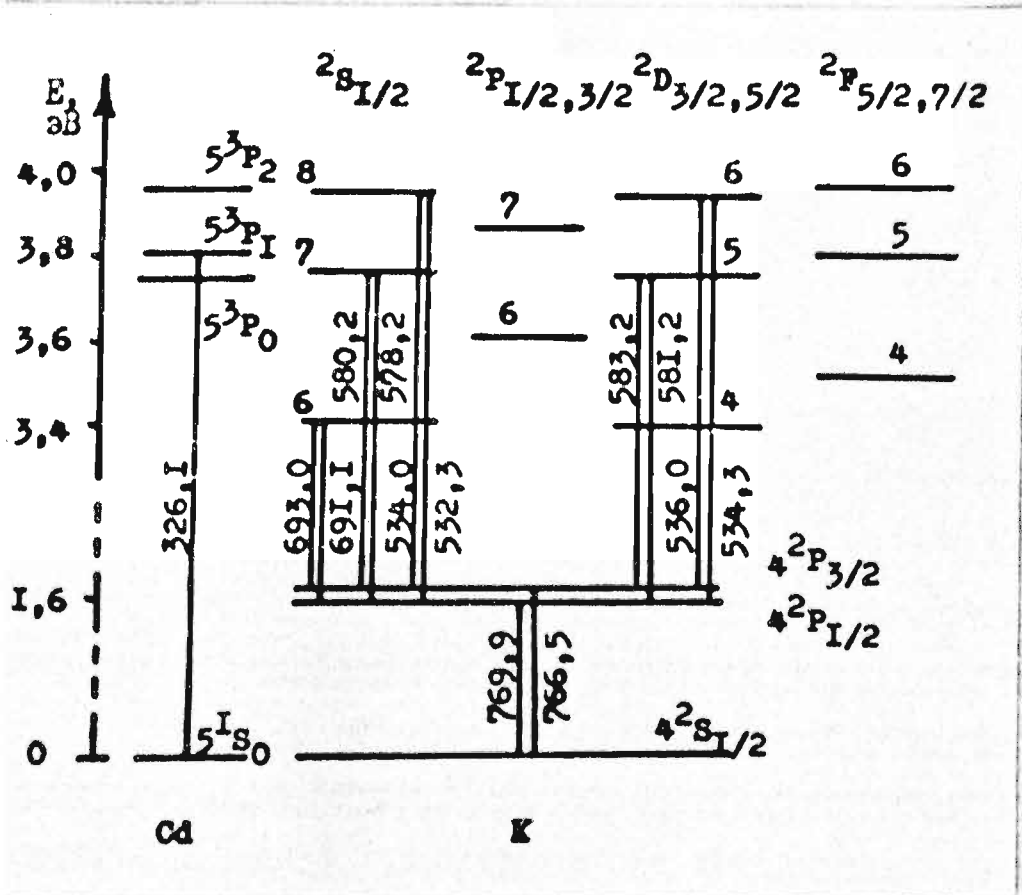
Продолжение приложения 2.

Цезий

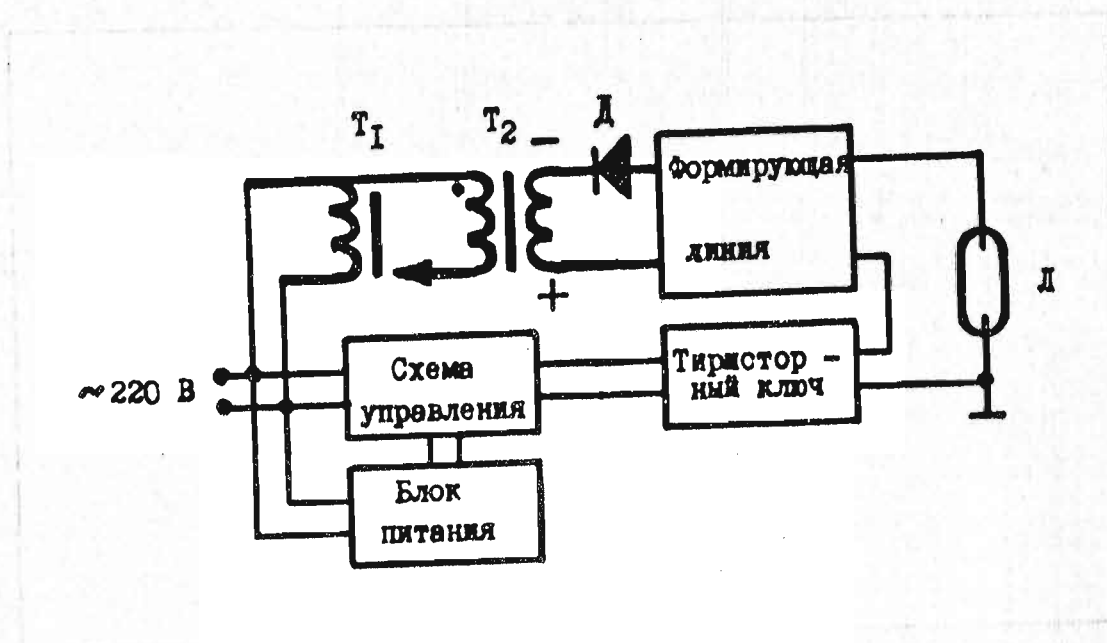
Уровень	$\tau_{\text{сп}}, 10^{-9} \text{с}$	Лит.
8S	73 (5)	I56
	96 (14)	I60
	87 (9)	I55
9S	23I (35)	I60
	I67 (3)	90
	I47 (15)	I55
10S	260 (12)	I58
	270 (5)	90
11S	343 (22)	I58
	4II (8)	90
12S	545 (30)	I58
	57I (15)	90
13S	754 (35)	90
14S	959 (50)	90

Уровень	$\tau_{\text{сп}}, 10^{-9} \text{с}$	Лит.
$7^2D_{3/2}$	98 (10)	I55
$7^2D_{5/2}$	88 (9)	"-
$8^2D_{3/2}$	I52 (3)	90
$9^2D_{3/2}$	2I8 (4)	"-
$10^2D_{3/2}$	3II (6I)	"-
$11^2D_{3/2}$	428 (I2)	"-
$12^2D_{3/2}$	56I (I8)	"-
$13^2D_{3/2}$	74I (22)	"-
$14^2D_{3/2}$	980 (30)	"-

Приложение 3.



Упрощённая схема уровней атомов кадмия и калия.

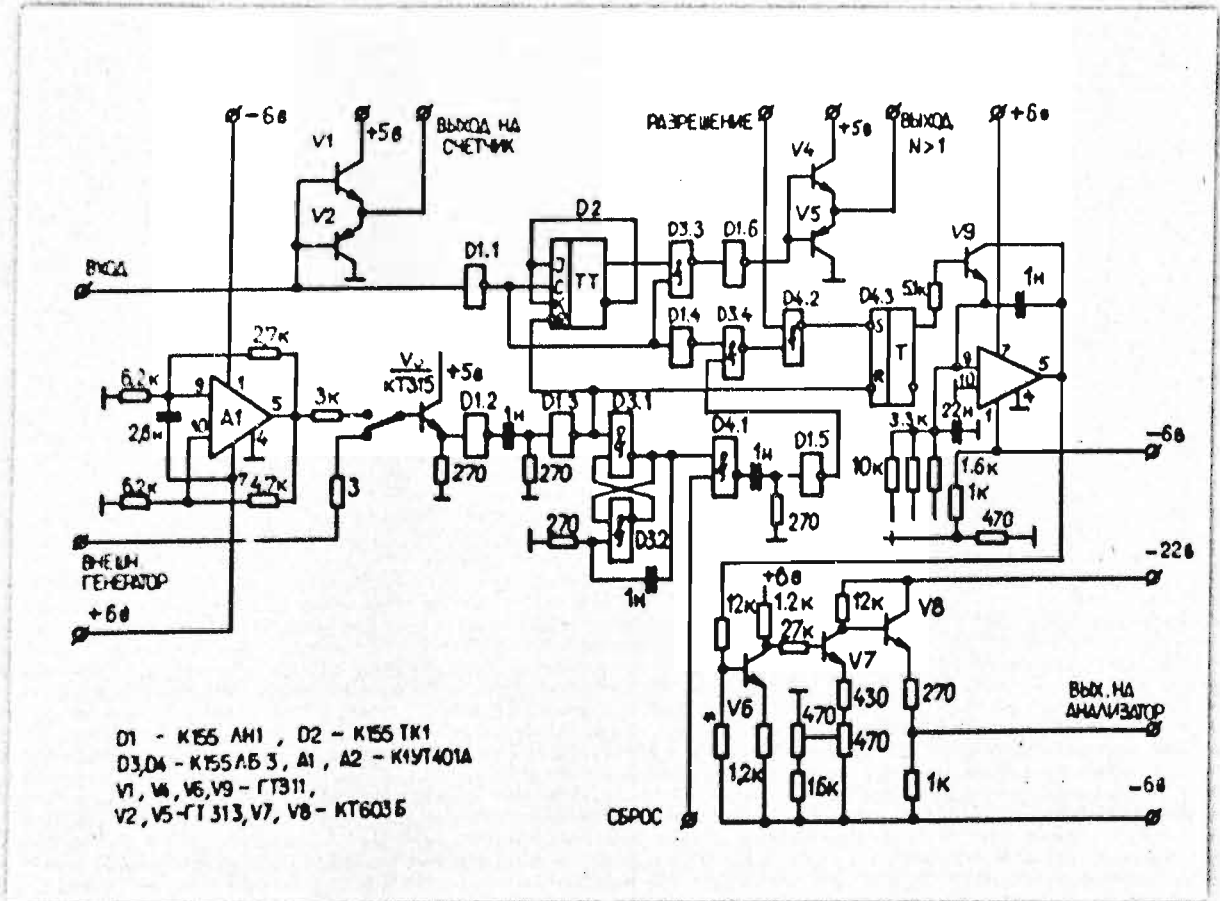


Блок-схема экспериментального генератора высоковольтных квазипрямоугольных импульсов.

- T_1 - автотрансформатор
- T_2 - повышающий трансформатор
- D - диод
- L - газоразрядная лампа.

Приложение 5.

Схема время-амплитудного преобразователя



Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность научному руководителю профессору Эльзе Карловне Краулине за постоянное внимание к работе и полезное обсуждение результатов. Я также искренне признателен доценту Марису Людвиговичу Янсону, Дайнису Альфредовичу Озолиньшу и всем другим сотрудникам Проблемной лаборатории спектроскопии ЛГУ им. П.Стучки за оказанную помощь при выполнении диссертационной работы.