

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПЕРВОЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В АКТИВНОМ АЗОТЕ

Е. Н. Павловская и А. В. Яковлева

Все основное излучение в послесвечении Льюиса—Релея активного азота принадлежит возбужденным молекулам, образующимся при объемном рекомбинации атомов $N(4S)$. Энергия возбуждения излучающих частиц близка к энергии диссоциации азота 9.76 эв. В частности, в первой положительной системе, которая вносит основной вклад в послесвечение, наиболее усилены полосы с колебательных уровней $v' = 12, 11$ и 10 [1]. Опыты по наблюдению послесвечения при атмосферном давлении показали, что релаксация колебательной энергии у состояния $V^3\Pi_g$ идет медленно и за время его жизни $\sim 10^{-6}$ сек. не может происходить значительного заселения его нижних колебательных уровней [2]. Однако в послесвечении они наблюдаются, причем наиболее усилены переходы с шестого и второго колебательных уровней [3], механизм заселения их требует дополнительных предположений. В работах [4, 5] была указана возможность заселения шестого уровня через триплетное состояние азота $A^3\Sigma_u^+$, которое тоже может образоваться при рекомбинации его атомов, и потенциальная кривая которого соприкасается, а возможно, и пересекается (однако с нарушением запрета $u-g$) с кривой состояния $V^3\Pi_g$ как раз на уровне $v' = 6$ при $r = 1.06 \text{ \AA}$. Как заселяются еще более низкие уровни, остается не выясненным.

В связи с тем, что по интенсивности полос в послесвечении можно судить о вероятности различных процессов заселения отдельных уровней, подробное изучение этого вопроса представляет интерес. Однако, насколько нам известно, до настоящего времени не было проведено сравнения интенсивности отдельных полос первой положительной системы в послесвечении и в разряде.

Мы провели эти измерения в участке длин волн от 500—900 нм. Азот возбуждался в трубке диаметром 15 мм в струе, со скоростью 3 м/сек., при давлении 4 мм рт. ст., высокочастотным разрядом 20 Мгц, 100 вт. Регистрация полос производилась в боковой трубке диаметром 50 мм и длиной 500 мм с помощью спектрометра с разрешением 0.5 нм. Интенсивность определялась по трем основным головам каждой полосы, как среднее из их суммы. Измерения проводились с ФЭУ-28 и ФЭУ-38. Интенсивность полос измерялась сравнением с ленточной лампой СИ-10. В исследованном участке на полосы первой положительной системы могут накладываться полосы других систем азота и некоторых загрязнений. Попытка обнаружить посторонние полосы дала отрицательный результат, их интенсивность оказалась ниже предела чувствительности измерений и они не могут внести существенных искажений в наши результаты, которые представлены на рис. 1, б и в. На рис. 1, а дана для сравнения кривая из работы [6], полученная в равновесном дуговом разряде при 6900° К. Как видно из сравнения рис. 1, б и а, распределение по колебательным уровням в высокочастотном разряде не отличается от равновесного в дуге, несмотря на разницу температур. Отметим, что в приведенной спектральной области в излучении преобладают переходы с высоких колебательных состояний; так, в группе $\Delta v = 5$ максимум приходится на $v' = 11$, для $\Delta v = 4$ на $v' = 9-10$ и в $\Delta v = 3$ на $v' = 6$. Как видно из рис. 1, в и г, наибольшее относительное усиление испытывают полосы с уровней $v' = 11$ и 12. Значительно слабей усиливаются полосы с $v' = 10$. Остальные же полосы, в частности полосы, исходящие с уровня $v' = 6$ и 2, в пределах погрешности измерений совсем не усиливаются.

В ИК области нами были промерены группы $\Delta v = 2$ и 1 (706—890 нм), содержащие полосы, излучаемые с уровней $v' = 1-8$. Никакого сколько-нибудь значительного избирательного усиления переходов с этих уровней не наблюдается. Погрешность наших измерений интенсивности в ИК области $\sim 30\%$, в то время как в видимой она составляла 5%. В этом участке спектра распределение относительной интенсивности в высокочастотном разряде не дает столь хорошего совпадения с данными работы [6].

Нами были еще дополнительно измерены интенсивности полос в группе $\Delta v = 4$ для трех давлений — 0.25, 1.8 и 6 мм рт. ст. при активации азота импульсным разрядом. Установка описана в работе [7]. Общая интенсивность послесвечения растет с повышением давления. На рис. 2 показано, как изменяется интенсивность отдельных полос относительно их интенсивности в высокочастотном разряде. Как видно, в этом случае опять получилось преимущественное усиление переходов с $v' = 12$ и 11, однако первый из них усилен больше, чем второй. Такое равногласие с данными, приведенными выше, можно объяснить влиянием загрязнений азота водородом, выделяющимся из электродов. Его линии действительно наблюдаются во вспышке, а, как было указано в работе [8], водород усиливает полосы с колебательного уровня $v' = 12$. Полосы с уровня $v' = 10$ усиливаются

мало и их относительная интенсивность растет с повышением давления азота.

Проделанные опыты показали, что в послесвечении азота несомненно усилены переходы с трех колебательных уровней состояния $V^3\Pi_g$, которые испытывают преддиссоциацию [9] и расположены вблизи энергии диссоциации азота 9.76 эв.

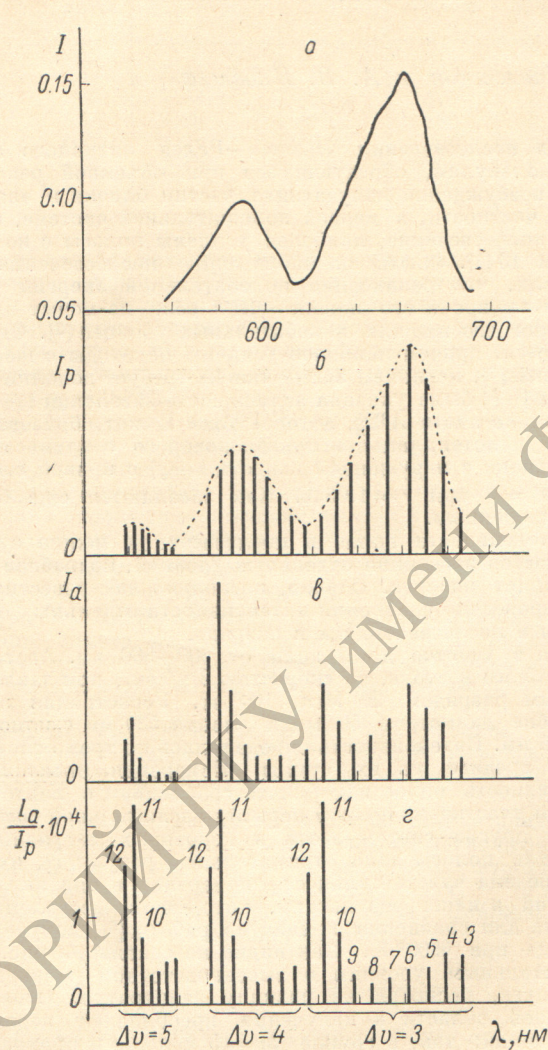


Рис. 1. Распределение интенсивностей в спектре первой положительной системы азота.

a — в излучении дугового разряда при 6900° К и $P_{N_2} = 1$ атм. в вт/см^2 стер. мкм [6]; *b* — в излучении ВЧ разряда при 4 мм рт. ст. и скорости струи 3 м/сек., в относительных произвольных единицах; *c* — в излучении послесвечения, возбуждаемого в условиях *b* (в относительных произвольных единицах) через 0.05 сек. после возбуждения; *z* — отношение интенсивности послесвечения к интенсивности в разряде, увеличенное в 10^4 раз.

Полосы с колебательного уровня $v' = 6$, наблюдаемые в группах $\Delta v = 5$ и 4, очень слабы. В группе $\Delta v = 3$ на полосу $6' - 3''$ приходится максимум и она весьма интенсивна и в равновесном излучении в дуге, и в высокочастотном разряде, и в послесвечении. Это показывает, что уровень $v' = 6$ в активном азоте практически селективно не заселяется; то же можно сказать и про уровень $v' = 2$. Вопрос же о неселективном возбуждении полос первой положительной системы в послесвечении активного азота требует дальнейшего объяснения.

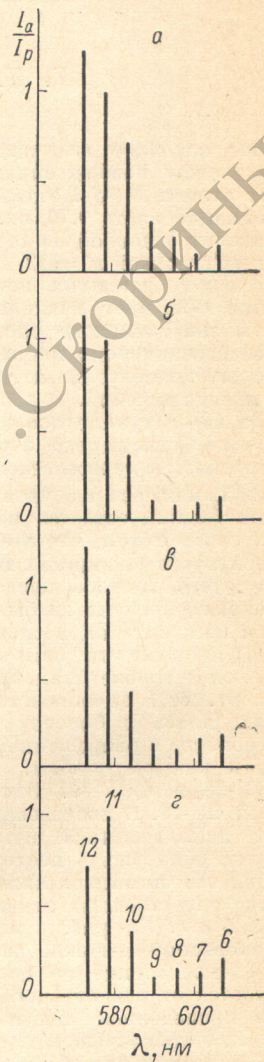


Рис. 2. Отношение интенсивности послесвечения, возбуждаемого в импульсном разряде, к интенсивности в ВЧ разряде при том же давлении и при том же интервале времени.

P_{N_2} , мм рт. ст.: *a* — 6.2, *b* — 1.8, *c* — 0.2.

z — отношение интенсивности послесвечения, возбуждаемого в ВЧ разряде, к интенсивности самого разряда (отношения приведены к единице для колебательного уровня $v' = 11$).

- [1] A. N. Write, C. A. Winkler. Active Nitrogen. 1968. New York—London Acad. Press.
 [2] J. C. Noxon. J. Chem. Phys., 36, 926, 1962.
 [3] K. D. Bayes, G. B. Kistiakowsky. J. Chem. Phys., 32, 992, 1960.
 [4] H. Hamada. Phil. Mag., 23, 25, 1937.
 [5] B. A. Thrush. Proc. Roy. Soc., 296, 201, 1967.
 [6] Е. Б. Куприянова, В. Н. Колесников, Н. Н. Соболев. J. Q. S. R. T., 8, 1851, 1968.
 [7] В. Чирков, А. Яковлева. Опт. и спектр., 28, 441, 1970.
 [8] R. J. Oldman, H. P. Broida. J. Chem. Phys., 51, 2254, 1969.
 [9] A. Van der Ziel. Physica, 1, 353, 1934.

Поступило в Редакцию 15 мая 1970 г.

УДК 539. 186

ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ В СЛАБОМ ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В. Н. Ребане и Т. К. Ребане

В настоящей статье рассматривается релаксация матрицы плотности возбужденных атомов в слабом однородном магнитном поле под действием изотропных столкновений, приводящая к взаимопревращению различных типов поляризации. В частности, будет показано, что при наличии сверхтонкой структуры или узких мультиплетов тонкой структуры флуоресценция, возбуждаемая линейно-поляризованным светом, частично поляризована по кругу.

Рассмотрим ансамбль атомов с ядерным спином I , находящихся в возбужденном состоянии с электронным моментом количества движения J . Состояние ансамбля описывается матрицей плотности $\sigma_{mm'}^{FF'}$, где F и F' обозначают сверхтонкие уровни: $|J - I| \leq F, F' \leq (J + I)$, а m и m' — соответствующие зеемановские подуровни: $-F \leq m \leq F, -F' \leq m' \leq F'$.

Ортогональным преобразованием элементов матрицы с составим величины [1, 2], относящиеся к определенным неприводимым представлениям группы вращений

$$\rho_q^{x; FF'} = \sum_{m, m'} (-1)^{F-m} \begin{bmatrix} F & F' & x \\ -m & m' & q \end{bmatrix} \sigma_{mm'}^{FF'} \quad (1)$$

Индекс x , изменяющийся в пределах от $|F - F'|$ до $F + F'$, определяет размерность $(2x + 1)$ неприводимого представления, а индекс q нумерует строки неприводимого представления и принимает значения $-x, -x + 1, \dots, x - 1, x$. Квадратные скобки в формуле (1) обозначают коэффициенты Клебша—Гордана [3]. Из свойств последних следует, что в сумме отличны от нуля лишь члены, для которых $m' - m = q$.

Будем считать, что расстояния между уровнями с различными F велики по сравнению с естественной шириной линии. Тогда оптическое возбуждение «заселяет» лишь диагональные по F элементы матрицы плотности, которые и определяют все поляризационные характеристики флуоресценции. Круговая поляризация света, испускаемого с данного сверхтонкого уровня F , определяется тремя величинами $\rho_q^{1; FF}$, которые являются круговыми компонентами аксиального вектора (вектора «ориентации»), а линейная поляризация — пятью величинами $\rho_q^{2; FF}$, образующими сферический тензор второго ранга «тензор выстраивания» [4-6, 13].

Если все направления относительных скоростей сталкивающихся атомов равновероятны, то в силу изотропности пространства матрица Γ , описывающая релаксацию величин $\rho_q^{x; FF'}$ под действием столкновений, диагональна по индексам x и q . Однако Γ недиагональна по индексам F и F' , так как во время столкновения сверхтонкая связь разрывается [6-8]. Поэтому вклад изотропных столкновений в изменение матрицы плотности ρ описывается уравнениями

$$\left(\frac{d}{dt} \rho_q^{x; FF'} \right)_{\text{столкн.}} = \sum_{F_1, F_1'} \Gamma_{x; F_1 F_1'}^{x; F_1 F_1'} \rho_q^{x; F_1 F_1'}. \quad (2)$$

Элементы матрицы релаксации Γ не зависят от индекса q . Формула (2) показывает, что при изотропных столкновениях сохраняются ранг x и индекс q у ком-