

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ВРЕМЕН ЖИЗНИ РЕЗОНАНСНЫХ УРОВНЕЙ Ar II И Kr II

Ф. А. Королев, В. В. Лебедева,
А. Е. Новик и А. И. Одинцов

Времена жизни резонансных уровней ионов инертных газов представляют значительный интерес, обусловленный, в частности, тем, что многие из них играют важную роль в механизме генерации ионных лазеров. Теоретические расчеты времен жизни резонансных уровней Ar II и Kr II выполнены в [1-3] в предположении промежуточной связи без учета взаимодействия конфигураций. Экспериментальное определение времен жизни резонансных уровней ионов инертных газов обычными методами [4, 5] затруднено вследствие того, что линии их высвечивания лежат в области вакуумного ультрафиолета (600÷900 Å), а времена жизни в большинстве случаев составляют доли наносекунд.

В настоящей работе использован метод определения времен жизни по естественной ширине линий, оканчивающихся на данных уровнях, с помощью которого ранее были получены времена жизни уровней $4s^2P_{1/2, 3/2}$ иона аргона [6, 7]. Естественная ширина выделялась из суммарного контура линии, наблюдаемого с помощью интерферометра Фабри—Перо, методом Баллика [8]. Для возбуждения спектров были выбраны источники света с малым уширением линий — разряд в подем катоде, охлаждаемом водой, и высокочастотный разряд. В подем катоде, работающем с охлаждением при малых плотностях тока и давлениях, как и в высокочастотном разряде при низких давле-

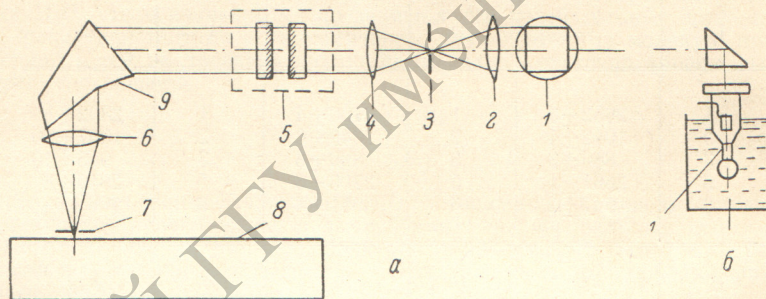


Схема экспериментальной установки для измерений естественных ширин спектральных линий.

а — вид сверху, б — устройство источника света с подем катодом.

ниях, основным уширяющим фактором является доплеровское уширение, которое невелико, так как температура газа в этих источниках близка к комнатной.

Схема экспериментальной установки для регистрации контуров спектральных линий приведена на рисунке, где в качестве источника света изображен подем катод. Рабочая часть полого катода представляла собой коваровую трубку длиной 30 мм диаметром 13 мм с подпаянным к ней снизу подем стеклянным шариком. В случае источника света с высокочастотным разрядом использовалась стеклянная трубка длиной 20 см диаметром 20 мм с внешними электродами, возбуждаемая от генератора мощностью 80 Вт на частоте 10 МГц. Изображение источника света 1 с помощью поворотной призмы 2 проектировалось на диафрагму 3 диаметром 0,5 мм, служившую для обрезания излучения пристеночных областей и уменьшения влияния рассеянного света. Линза 4 ($f=165$ мм) создавала параллельный пучок света, который направлялся на сканирующий интерферометр Фабри—Перо 5. Изменение оптической толщины интерферометра производилось изменением давления. Ахроматичный объектив 6 ($f=300$ мм) проецировал изображение интерференционной картины на входную щель 7 спектрометра 8. В качестве последнего использовалась автоколлимационная камера УФ-90 с дифракционной решеткой 600 штр./мм, позволявшей работать в высоких порядках дифракции с линейной дисперсией до 1,1 Å/мм. Применение спектрометра с большой дисперсией дало возможность снизить влияние фона в источнике на результаты измерений и избежать наложения линий. Предварительная монохроматизация излучения, необходимая для исключения перекрытия спектров при работе в высоких порядках, осуществлялась с помощью призмы Аббе 9. Размер входной диафрагмы на щели спектрометра составлял 0,2÷0,4 мм. Он выбирался таким образом, чтобы охватываемый диафрагмой спектральный интервал не превосходил теоретическую ширину инструментального контура интерферометра. Коэффициент отражения диэлектрических зеркал интерферометра в исследуемой области спектра (4350÷6150 Å) изме-

нялся в пределах $0.87 \div 0.94$. Использовались толщины интерферометра 30 и 45 мм (Ag II) и 45 и 60 мм (Kг II). Сигнал регистрировался с помощью приемно-регистрирующей системы стандартной фотоэлектрической приставки ФЭП-1.

Как известно, метод Баллика основан на предположении о том, что распределение скоростей излучающих частиц является максвелловским. В таких разрядах, как в полном катоде, где имеется значительный градиент потенциала, возможны отступления от максвелловского распределения скоростей ионов. Другим источником ошибок может явиться штарковское уширение линий. Уменьшение разрядного тока в полном катоде до нуля не устраняет той части штарковского уширения, которая связана с градиентом потенциала. В этом отношении высокочастотный разряд более благоприятен для измерения ширины линий. Однако его недостатком, особенно при измерении слабых линий, является меньшая интенсивность ионного спектра, а также более высокий фон, объясненный своим происхождением возбуждению молекулярных спектров примесей. Поэтому в большинстве измерений использовался полый катод.

Для нахождения оптимальных условий работы полого катода были проведены измерения естественной ширины $\Delta\nu_N$ спектральных линий Ag II 4880, 4765 Å с известными временами жизни уровней [6, 7], а также линий 4806, 4400.9 и 6114.9 Å с долгоживущими и метастабильными нижними уровнями. Найдено, что получаемые методом Баллика значения естественных ширины ионных линий существенно зависят от условий эксперимента (давления газа, силы тока разряда). Эта зависимость наиболее сильно проявляется для узких линий. Лишь при предельно низких давлениях $\sim 10^{-2}$ тор и очень малых токах $5 \div 10$ ма удается получить величины $\Delta\nu_N$ в пределах погрешности эксперимента (± 50 Мгц) совпадающие с ширинами, обусловленными скоростями радиационного распада уровней. Измерения контуров большинства исследованных линий проводились в указанном оптимальном режиме работы полого катода. Для некоторых линий использовалась экстраполяция к нулевым значениям тока и давления. Лишь для самых слабых линий с высокими потенциалами возбуждения измерения проводились при давлении 0.1 тор. В источнике с высокочастотным разрядом ионный спектр достаточной интенсивности возбуждался только при очень малых давлениях (10^{-3} тор). Измерения ширины линий Ag II 4880, 4806 Å и некоторых других интенсивных линий дали результаты, согласующиеся с полученными с полым катодом при оптимальных условиях. В условиях, выбранных для измерений, получаемые значения доплеровских ширины линий соответствовали температурам $320 \div 350^\circ$ К.

Результаты измерений естественных ширины линий Ag II и Kг II приведены в таблице, где сопоставлены аналогичные уровни Ag II и Kг II. Значения естественных ширины получены усреднением по нескольким интерферограммам. В тех случаях, когда измерено несколько линий с общим нижним уровнем, приводится среднее значение ширины этих линий (различием вклада верхних уровней в естественную ширину линий можно пренебречь, так как этот вклад очень мал [4, 11]). Для линий Kг II 4695.7, 4369.7 и 5086.5 Å исследуемые уровни являлись верхними. Вкладом нижних уровней этих линий также можно пренебречь [11]. Экспериментальные значения времен жизни уровней определялись из естественных ширины линий без учета ширины второго уровня линии. Для узких линий ($\Delta\nu_N < 200$ Мгц) экспериментальные величины τ не приводятся, так как эксперимент не обеспечивает достаточной точности их определения. Теоретические величины τ взяты из работ [1-3].

Как видно из приведенных в таблице данных, для уровней $4s^2P_{1/2, 3/2}$ иона аргона получено хорошее совпадение экспериментальных времен жизни с теоретическими. Найденные значения τ этих уровней согласуются с результатами измерений [6-7]. В то же время для ряда уровней конфигурации $3d$ Ag II, а также для большинства измеренных уровней Kг II имеется различие экспериментальных и теоретических величин. Оно особенно велико для уровней Ag II $3d^2D_{3/2, 5/2}$ и $3d^2D_{3/2, 5/2}$, причем характер различия повторяется и на аналогичных уровнях Kг II $4d^2D_{3/2}$ и $4d^2D_{3/2, 5/2}$. По-видимому, метод расчета вероятностей переходов, использованный в [1-3] для Ag II и Kг II, в случае ионов инертных газов недостаточно корректен.

Обращает на себя внимание, что времена жизни измеренных уровней $3d'$ Ag II и $4d'$ Kг II, относящиеся к возбужденному состоянию ионного остатка ($1D$), очень малы (~ 0.1 нсек.), в то время как уровни, принадлежащие к основному состоянию остатка ($3P$), являются значительно более долгоживущими. Среди уровней, принадлежащих остатку ($1S$), измерен один уровень $4d^2D_{3/2}$ Kг II, время жизни которого лишь немного короче, чем уровня $4d^2D_{3/2}$.

Времена жизни уровней $5s^2P_{1/2, 3/2}$ Kг II оказались несколько меньше теоретических, что благоприятно для создания инверсии на основных переходах ионного криптонового лазера. Наоборот, переходы на уровни $4d^2D_{3/2}$, $5s^4P_{3/2}$ и $5s^2D_{3/2}$ менее эффективны, чем это можно было предполагать на основании теоретических данных. Соответствующие линии генерации действительно являются слабыми [12].

Авторы выражают благодарность Ж. М. Алексеевой, Т. В. Гюндель и Л. Е. Папиной, принимавшим участие в измерениях.

¹ Классификация уровней приведена в соответствии с таблицами [9], для Kг II учтены исправления, сделанные в работе [10].

Результаты измерений естественных ширин линий Ag II и Kг II и времена жизни резонансных уровней

Ag II					Kг II				
уровень	$\lambda, \text{Å}$	эксперимент			уровень	$\lambda, \text{Å}$	эксперимент		
		$\Delta\nu_N$, МГц	τ , нсек.	$\tau_{\text{теор.}}$, нсек.			$\Delta\nu_N$, МГц	τ , нсек.	$\tau_{\text{теор.}}$, нсек.
$4s \ ^2P_{1/2}$	4764.9	500	0.32	0.35	$5s \ ^2P_{1/2}$	{ 4762.4 4825.2	470	0.34	0.44
$4s \ ^2P_{3/2}$	4879.9	500	0.32	0.36	$5s \ ^2P_{3/2}$	{ 4619.2 4615.3 4846.6	470	0.34	0.52
$4s \ ^4P_{1/2}$	5062.0	100		90	$5s \ ^4P_{1/2}$	4436.8	100		9.6
$4s \ ^4P_{3/2}$	4847.8	120		27	$5s \ ^4P_{3/2}$	4765.7	400	0.40	0.18
$4s \ ^4P_{5/2}$	4806.0	60		460	$5s \ ^4P_{5/2}$	{ 4658.9 4739.0	200	0.80	48
$4s' \ D_{3/2}$	4589.9	60			$5s' \ D_{3/2}$	{ 4422.7 4633.9	300	0.35	0.084
$4s' \ D_{5/2}$	4609.5	70			$5s' \ D_{5/2}$	4475.0	300	0.53	0.94
$3d \ D_{1/2}$	4420.9	160		120	$4d \ ^4D_{1/2}$	4857.2	300	0.53	5.8
$3d \ D_{3/2}$	4400.1	150		150					
$3d \ D_{5/2}$	4371.3	70		460					
$3d \ D_{7/2}$	4400.9	70		∞					
$3d \ ^2D_{3/2}$	4474.7	330	0.48	0.066	$4d \ ^2D_{3/2}$	5690.4	350	0.45	0.08
$3d \ ^2D_{5/2}$	4481.8	300	0.53	0.060					
$3d' \ ^2D_{3/2}$	5141.8	1300*	0.12	0.44	$4d' \ ^2D_{3/2}$	5468.2	1600*	0.10	1.2
$3d' \ ^2D_{5/2}$	5125.8	1400*	0.11	1.2	$4d' \ ^2D_{5/2}$	5333.4	1700*	0.09	0.72
$3d' \ P_{3/2}$	5090.5	2000*	0.08	0.10	$4d' \ ^2P_{3/2}$	{ 4773.0 4573.3	1900*	0.08	0.013
$3d \ ^2F_{5/2}$	4563.8	60		3.7					
$3d' \ ^2G_{9/2}$	4904.7	60		∞	$4d \ ^4P_{3/2}$	5187.0	330	0.49	2.4
	6114.9	60			$4d'' \ ^2D_{3/2}$	4695.7	500	0.32	
					$6s' \ ^2D_{3/2}$	4369.7	470	0.34	
					$6s' \ ^2D_{5/2}$	5086.5	370	0.43	

Примечание. Точность измерений $\Delta\nu_N$, отмеченных звездочкой, $\pm 10\%$, остальных ± 50 МГц.

Литература

- [1] H. Statz, F. A. Horrigan, S. H. Kooszekanani, C. L. Tang, G. F. Koster. J. Appl. Phys., 36, 2278, 1965; H. Statz, F. A. Horrigan, C. L. Tang. J. Appl. Phys., 39, 4045, 1968.
- [2] H. Marantz. Thesis Cornell University, 1968.
- [3] H. Marantz, R. I. Rudko, C. L. Tang. IEEE, J. Q. El., 5, 38, 1969.
- [4] W. R. Bennett, P. J. Kindlmann, G. N. Mercer, J. Sunderland. Appl. Phys. Lett., 5, 158, 1964; W. R. Bennett, P. J. Kindlmann, G. N. Mercer. Appl. Opt. Suppl., 2, 34, 1965.
- [5] G. M. Lawrence. Phys. Rev., 179, 134, 1969.
- [6] C. E. Webb, R. C. Miller, C. L. Tang. IEEE J. Q. El., 4, 357, 1968.
- [7] Ф. А. Королев, В. В. Лебедева, А. И. Одинцов, В. М. Салимов. Радиотехника и электроника, 14, 1519, 1969.
- [8] E. A. Ballik. Appl. Opt., 5, 170, 1966.
- [9] А. Р. Стриганов, Н. С. Свентицкий. Таблицы спектральных линий. Атомиздат, М., 1966.
- [10] L. Minnhagen, H. Strihed, B. Petersson. Ark. Fys., 39, 471, 1969.

- [11] U. Fink, S. Bashkin, W. S. Bickel. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 10, 1241, 1970; G. E. Assousa, L. Brown, W. K. Ford. Nucl. Instr. Meth., 90, 51, 1970.
- [12] W. B. Bridges, A. N. Chester. IEEE J. Q. El., 1, 66, 1965; W. B. Bridges, A. S. Halstead. IEEE J. Q. El., 2, 84, 1966; E. F. Labuda, A. M. Johnson. IEEE J. Q. El., 2, 700, 1966.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.

УДК 535.373.3

О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 2-НАФТОЛА И КАРБАЗОЛА В КОМПЛЕКСЕ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ. III

А. А. Крашенинников

Одним из основных результатов, полученных при изучении влияния водородной связи (Н-связи) на дезактивацию возбужденных электронных состояний ароматических молекул, был вывод о необходимости сопряжения обеих функциональных групп, образующих межмолекулярную Н-связь, с π -системами молекул [1-3]. Вопрос об эффективности дезактивации в комплексе и ее связи со степенью сопряжения не был решен.

Для выяснения этого вопроса нами было изучено влияние ряда сложных эфиров с различной степенью сопряжения карбоксильной группы на флуоресценцию 2-нафтола и карбазола и их алкилзамещенных (этиловый эфир 2-нафтола, N-метилкарбазол).

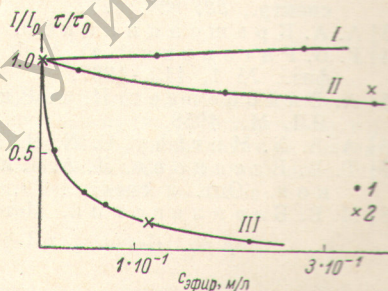
Известно, что карбоксильная группа в эфирах обладает π -электронной системой, которая может вступать в сопряжение с π -системой остальной части молекулы либо через эфирный кислородный, либо через углеродный атомы. В первом случае взаимодействие слабее, чем во втором [4].

В качестве тушителей были использованы эфиры с сопряженной карбоксильной группой (диноилловый эфир щавелевой кислоты, метиловый эфир метакриловой кислоты, дифениловый эфир угольной кислоты, уксусный ангидрид), а также несопряженные алифатические эфиры (изоамиловый эфир масляной кислоты, н.-бутиловый эфир муравьиной кислоты). Измерялась зависимость интенсивности флуоресценции растворов в толуоле при комнатной температуре от концентрации эфиров. Используемые тушители и растворитель очищались стандартными методами [5]. В области возбуждения поглощение тушителей отсутствовало.

Было обнаружено, что эфиры, в которых карбоксильная группа сопряжена с двойной связью (эфир метакриловой кислоты) или другой карбоксильной группой (эфир щавелевой кислоты) через углеродный атом, сильно тушат флуоресценцию при концентрации $< 10^{-1}$ М/л. При образовании комплексов с эфирами, в которых сопряжение через эфирный кислород слабее (дифениловый эфир угольной кислоты, уксусный ангидрид), наблюдается умеренное тушение при концентрации $> 10^{-1}$ м/л. Алифатические эфиры, в которых сопряжение карбоксильной группы отсутствует, не тушат флуоресценцию (см. рисунок). Эффекты тушения отсутствуют также в случае N-метилкарбазола и этилового эфира 2-нафтола.

Тушение, наблюдаемое на опыте, обязано своим происхождением двум процессам, приводящим к дезактивации. Это процесс комплексобразования и собственно процесс дезактивации возбужденного синглетного состояния в комплексе.

Процесс комплексобразования может протекать как в основном, так и в возбужденном состоянии. Незначительность вклада процесса, происходящего в основном состоянии, была установлена с помощью сравнения величины падения интенсивности флуоресценции (I/I_0) и изменения времени жизни возбужденного состояния (τ/τ_0) в по-



Влияние сложных эфиров на флуоресценцию и время жизни возбужденного состояния 2-нафтола ($c = 2 \cdot 10^{-4}$ М/л; $\tau_0 = 6.8$ нсек.) в толуоле при 298° К.

I — н.-бутиловый эфир муравьиной кислоты, II — уксусный ангидрид, III — диноилловый эфир щавелевой кислоты; 1 — величина тушения (I/I_0), 2 — сокращение времени жизни (τ/τ_0).