

распада уровня  $i$ ,  $\bar{Q}_i$  — усредненное по скоростям выше пороговой эффективное сечение возбуждения уровня  $i$

$$\bar{Q}_i \equiv \frac{\int_{v_i}^{\infty} Q_i(v) v f(v) dv}{\int_{v_i}^{\infty} v f(v) dv} = \frac{\langle Q_i(v) v \rangle}{\left(1 + \frac{\Delta E_i}{k_0 T}\right) e^{-\Delta E_i/k_0 T}}. \quad (3)$$

Здесь  $v$  — относительная скорость движения атомов неона и гелия,  $f(v)$  — максвелловская функция распределения атомов по скоростям,  $v_i$  и  $\Delta E_i$  — соответственно пороговая скорость и энергия,  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа, близкая в наших условиях (по оценкам) к 400 К.<sup>1</sup>

Значения  $\bar{Q}_{ik}$ , найденные для 27 наиболее ярких линий  $2p-4d$ , представлены в таблице. Некоторые близкие линии мы разрешить не могли, для них приводятся суммарные значения  $\bar{Q}_{ik}$ .

Суммы по  $k$  всех полученных значений  $\bar{Q}_{ik}$  для данного  $i$ , также приведенные в таблице, дают оценку снизу величин  $Q_i$ . Если пренебречь теми слабыми линиями  $2p-4d$ , для которых  $\bar{Q}_{ik}$  не найдены (их яркость, по нашим измерениям, не превышает 10% от суммарной яркости всех линий для каждого из уровней  $4d$ ), а также принять, что вероятности радиационных переходов  $4d \rightarrow 3p$  ( $\lambda \approx 2.2-3.7$  мкм) и эффективные вероятности переходов из состояний  $4d_2$  и  $4d_5$  в основное состояние малы по сравнению с переходами  $4d \rightarrow 2p$ , то  $\sum_k \bar{Q}_{ik}$  можно считать близкими к  $Q_i$ .

С этими же оговорками величина  $\sum_{i,k} \left(1 + \frac{\Delta E_i}{k_0 T}\right) e^{-\Delta E_i/k_0 T} \bar{Q}_{ik}$ , равная  $1.1 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>, приближенно равна эффективному сечению разрушения уровня гелия  $2^1S_0$  при реакциях (1).

В заключение заметим, что процессы (1) в гелий-неоновой плазме могут играть существенную роль в заселении уровней  $4d$ . В наших условиях около половины числа актов возбуждения их происходило за счет реакций (1).

#### Литература

[1] Ю. З. Ионих, Н. П. Пенкин. Опт. и спектр., 31, 837, 1971.

Поступило в Редакцию 7 июня 1972 г.

УДК 543.422

## К АБСОРБЦИОННОМУ АНАЛИЗУ СИЛЬНО ПОГЛОЩАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

С. Я. Петров и Б. Д. Файнберг

В работах [1, 2] был предложен метод абсорбционного анализа сильно поглощающих веществ с помощью мощного источника излучения, когда зависимость коэффициента поглощения исследуемого вещества от плотности облучающей радиации становится существенной, и показано, что при отсутствии рассеяния в исследуемом образце коэффициент поглощения и параметр нелинейности могут быть легко найдены из результатов измерений с помощью простых формул.

В настоящей работе мы покажем, что путем выбора определенного режима измерений необходимые параметры могут быть получены из результатов измерений сравнительно просто аналитически и в случае наличия рассеяния в исследуемом образце.

Действительно, из системы уравнений (1) работы [1] для величины  $\varepsilon = \rho_v / (k_0 + \rho_v)$  ( $\alpha_v/v$ ) можно получить уравнение

$$F_1 = F_2^\beta, \quad (1)$$

где

$$F_j = \frac{(1 + \varepsilon I_{j+1} T_{j+1})(1 + \varepsilon I_j)}{(1 + \varepsilon I_{j+1})(1 + \varepsilon I_j T_j)} \quad (j = 1, 2), \quad (2)$$

$$\beta = \lg(T_1/T_2) / \lg(T_2/T_3). \quad (3)$$

<sup>1</sup> Сечения  $Q_i$  в статье [1] вводились по-другому:  $Q_i \equiv \langle Q_i(v) v \rangle / \bar{v}$ . Такое же различие между  $\bar{Q}_{ik}$  данной работы и  $Q_{ik}$  работы [1].

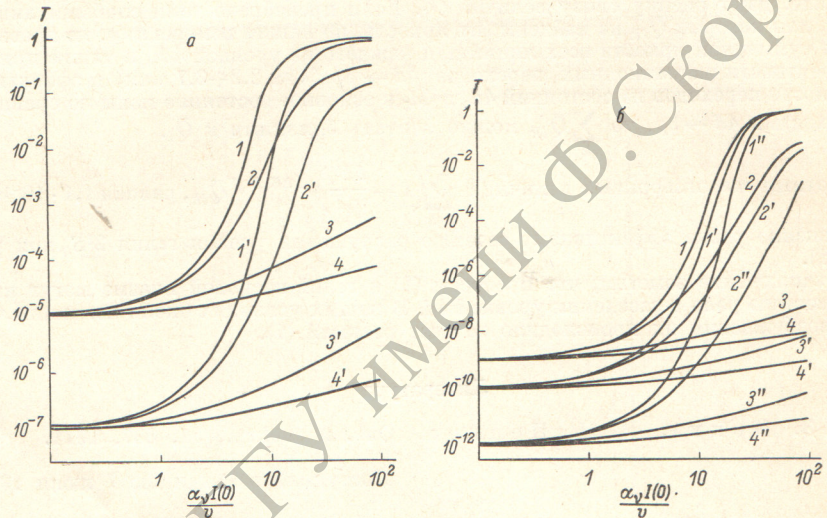
Здесь  $\rho_\nu$  — коэффициент, учитывающий рассеяние и другие вредные потери на частоте  $\nu$ ,  $k_{0\nu}$  — коэффициент поглощения при отсутствии нелинейности,  $\alpha_\nu$  — параметр нелинейности,  $\nu$  — скорость света в исследуемом веществе,  $I_i \equiv I_i(0)$  — интенсивность излучения до взаимодействия с веществом при  $i$ -том измерении ( $i = 1, 2, 3$ ),  $T_i$  — измеренный коэффициент пропускания исследуемого слоя.

Найдя из уравнения (1) величину  $\varepsilon$ , легко получить значения неизвестных  $x = \rho_\nu/k_{0\nu}$ ,  $T_0$  (коэффициент пропускания при отсутствии нелинейности) и  $\alpha_\nu$ , входящих в уравнение (1) работы [1]

$$x = \lg F_j / \lg \frac{T_j}{T_{j+1}}, \quad (4)$$

$$\alpha_\nu = \varepsilon \nu \left( \frac{1}{x} + 1 \right), \quad (5)$$

$$T_0 = T_i \sqrt{\frac{1 + \varepsilon I_i T_i}{1 + \varepsilon I_i}}. \quad (6)$$



Зависимость пропускания  $T$  поглощающего слоя от  $\alpha_\nu I(0)/\nu$  при различных значениях  $\rho_\nu$  ( $\rho_\nu = \rho_\nu + k_{0\nu}$ ).

1, 1', 1'' — 0; 2, 2', 2'' — 0.1; 3, 3', 3'' — 0.5; 4, 4', 4'' — 0.7. а — цифры без штрихов соответствуют  $T_0 = 10^{-5}$ , со штрихом  $T_0 = 10^{-7}$ . б — цифры без штрихов соответствуют  $T_0 = 10^{-5}$ , со штрихом  $T_0 = 10^{-7}$ , с двумя штрихами  $T_0 = 10^{-9}$ .

Если для вычисления неизвестных (4)–(6) использовать результаты измерений, при которых

$$T_1/T_2 = T_2/T_3, \quad (7)$$

то для  $\varepsilon$  мы получаем квадратное уравнение

$$a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c = 0, \quad (8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= I_2 [2I_1 I_3 T_2 (1 - T_2) - I_1 I_2 T_1 (1 - T_3) - I_2 I_3 T_3 (1 - T_1)], \\ b &= (1 - T_1 T_3) (I_1 I_3 - I_2^2) + 2I_1 I_2 (T_2 - T_1) - 2I_2 I_3 (T_3 - T_2), \\ c &= I_1 (1 - T_1) + I_3 (1 - T_3) - 2I_2 (1 - T_2). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Очевидно, что измерения надо производить таким образом, чтобы полученные  $T_i$  отличались друг от друга на величину, значительно превышающую ошибки измерений. С этой целью на рисунке приведены зависимости  $T$  от  $\alpha_\nu I_i/\nu$  при различных значениях коэффициента рассеяния для случая больших начальных поглощений  $T_0$  (при небольших  $T_0$  соответствующие зависимости приведены в [5]). Ввиду сравнительно легкого достижения нелинейности коэффициента поглощения в длинноволновом диапазоне [3] предложенный метод может найти предпочтительное применение именно в этой области спектра.

Заметим, что данный метод лишен ряда недостатков, присущих известным [4], из которых наибольшее применение нашли методы, основанные на измерениях коэффициентов отражения. Он не требует полировки поверхности исследуемого образца, в результате которого в наружном слое появляются посторонние включения, искажаю-

щие спектр отражения, а также вместо сложной математической обработки результатов измерений, требующей использования ЭВМ и снижающей их точность, предлагает использование простых формул.

В заключение нам хотелось бы выразить глубокую благодарность В. В. Городецкому за помощь при производстве вычислений и Б. А. Киселеву за полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] Б. Д. Файнберг, Б. А. Киселев. Опт. и спектр., 30, 168, 1974.
- [2] Б. А. Киселев, Б. Д. Файнберг. VII Уральская конф. по спектр., вып. 2, молек. спектр., Свердловск, 1974.
- [3] Б. А. Киселев, Б. Д. Файнберг. Опт. и спектр., 31, 1011, 1974.
- [4] Е. В. Смирнова. Автореф. канд. дисс., Л., 1968.
- [5] Э. П. Зега, А. П. Иванов. Опт. и спектр., 17, 87, 1964.

Поступило в Редакцию 20 июня 1972 г.

УДК 535.34+535.37

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ АНТРАХИНОНА В ГЕКСАНЕ

Н. И. Лицов, Л. А. Негиевич и А. А. Качан

В литературе имеется достаточно много работ [1-5], в которых исследованы в растворах поведение и механизм дезактивации фотовозбужденного состояния антрахинона и его производных. В основном применялись полярные растворители (спирты), образующие с хиноном водородную связь [4]. Показано [1, 2], что триплетное состояние антрахинона является фотореактивным, а энергия возбуждения расходуется главным образом на отрыв атома водорода от молекул растворителя. Квантовый выход такой фотохимической реакции в спиртах близок к единице.

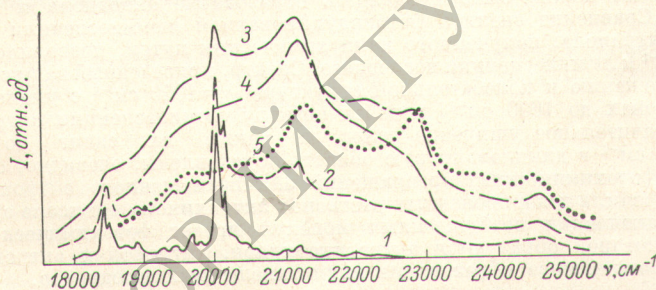


Рис. 1. Спектры люминесценции ( $T=77^\circ\text{K}$ ) раствора антрахинона в н.-гексане ( $C=5\cdot 10^{-5}$  моль л $^{-1}$ ).

1 — до облучения; после облучения: 2 — 1.5, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15 мин.

В настоящей работе исследованы изменения в спектрах поглощения и люминесценции при УФ облучении антрахинона в инертном растворителе — гексане. Представляло интерес установить, какой путь — фотофизический или фотохимический — является преобладающим при дезактивации возбужденного состояния молекул, а также идентифицировать продукты превращения антрахинона. В опытах применялся сухой н.-гексан. Химически чистый антрахинон перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Растворы антрахинона в гексане (концентрации  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль л $^{-1}$ ) деаэрировали в вакууме  $1\cdot 10^{-3}$  тор и при комнатной температуре облучали УФ светом лампы ПРК-2 в плоскопараллельных кюветах. Для выяснения вопроса, какое возбуждение ( $n \rightarrow \pi^*$  или  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) в наших условиях вызывает фотохимическую реакцию, использовали светофильтры УФС-6, ФС-1, 366, а также лампу БУВ-60 (80% 254 нм). Спектры поглощения снимали при комнатной температуре на спектрофотометре «Spectord UV VIS», спектры люминесценции — на спектрометре ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Так как антрахинон и некоторые продукты его фотохимических превращений в н.-углеродах при комнатной температуре не люминесцируют, спектры испускания регистрировали при  $77^\circ\text{K}$ .

В н.-гексане при  $77^\circ\text{K}$  антрахинон и ряд его производных [6] дают квазилинейчатый спектр испускания с тонкой колебательной структурой (рис. 1, кривая 1). Облу-