

6865 Å является тот факт, что пары не «запоминают» поляризации возбуждающего света в случае использования линии 5460 Å ртутной лампы. Люминесценция 6865 Å при возбуждении ртутной лампой представлена пунктирной линией на рисунке.

Кроме того, нами обнаружено, что линия люминесценции 7542 Å, соответствующая переходу из низшего возбужденного состояния в основное состояние пар 2-го порядка [1], также зависит от поляризации возбуждающего лазерного излучения. Но в этом случае интенсивность люминесценции больше в ориентации $x(yx)y$, чем в $x(zx)y$. Следовательно, люминесценция 6865 Å не находится в тепловом равновесии и с люминесценцией при переходах между другими подуровнями пар 2-го порядка, т. е. является неравновесной.

Тот факт, что люминесценция 6865 Å не зависит от поляризации возбуждающего света 5460 Å, может быть объяснен зависимостью правил отбора для неравновесной люминесценции от частоты возбуждающего света. Так как частота излучения гелий-неонового лазера всего лишь на частоту двух оптических фононов больше, чем частота люминесценции 6865 Å, в запоминание поляризации возбуждающего света может вносить вклад интерференция между неравновесной люминесценцией и резонансным двухфононным рассеянием света [3].

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения о переносе энергии от одиночных ионов хрома к парам второго порядка [4]. Очевидно, что часть люминесценции, находящаяся в тепловом равновесии с люминесценцией H -линией одиночных ионов хрома, не превышает люминесценции 6865 Å в ориентации $x(yx)y$ при возбуждении лазером (см. рисунок). Таким образом, большая часть люминесценции 6865 Å обусловлена поглощением света непосредственно парой, а не переносом энергии от одиночных ионов.

В заключение отметим, что наблюдавшиеся линии люминесценции пар и их зависимость от поляризации возбуждающего света могут быть использованы для исследования свойств пар, обмена энергией между одиночными ионами и парами ионов, а также особенностей неравновесной люминесценции примесных центров в рубине.

Авторы признательны Б. П. Захарчене за обсуждение работы.

Литература

- [1] P. Kisliuk, N. C. Chang, P. L. Scott, M. L. H. Pryce. Phys. Rev., 184, 367, 1969.
- [2] А. А. Каплянский, А. К. Пржеvusкий. ФТТ, 9, 257, 1967.
- [3] К. К. Ребане. Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970.
- [4] G. F. Jmbusch. Phys. Rev., 153, 326, 1967.

Поступило в Редакцию 12 марта 1973 г.

УДК 533.9

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ХАРАКТЕР СВЕЧЕНИЯ ЛИНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

В. Г. Мишаков, П. А. Погорелый и А. М. Шухтин

Ранее в работе [1] нами отмечалось, что добавление водорода в плазму, содержащую смесь паров Na или K с инертными газами, меняет характер свечения спектральных линий щелочных металлов. В настоящее время проведены более систематические исследования свечения спектральных линий щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, также гелия при добавлении водорода в плазму, содержащую указанные элементы. Применение прямоугольного импульса тока с хорошим задним фронтом позволило выявить изменение свечения линий в самом импульсе и после него при добавлении H_2 . Это изменение характеризуется следующими особенностями: 1) значительно усиливается свечение во время разряда (для щелочных металлов, как видно из рисунка, б, свечение присутствует только на переднем фронте импульса, пока не произошла полная ионизация паров металла); 2) исчезает длительное послесвечение, комбинация происходит за 4 мксек.; 3) добавка излучения, связанная с добавлением водорода, нарастает в течение 5 мксек.

Оциллограммы (см. рисунок, б, в) сняты в режиме, характеризующемся следующими параметрами: концентрация электронов $n_e = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (определялась по уширению линии водорода H_β), температура электронов $T_e = 70\,000 \text{ K}$, давление гелия

3 тор, давление водорода 1 тор. Прямоугольный импульс тока от модулятора на жестких лампах длительностью 8 мксек. (ток в импульсе 50 а) пропускался через разрядную трубку диаметром 15 мм, свечение регистрировалось только из осевых частей разрядной трубки. Перечисленные особенности свечения наиболее сильно проявлялись в свечении резонансных и побочных линий Na и K, несколько слабее в Cs, для получения подобного же эффекта в Li приходилось на порядок увеличивать разрядный ток и концентрацию H₂. Заметим, что Na и K являются пока единственными щелочными металлами, на которых наблюдалась генерация излучения в смеси с водородом [2].

Указанные особенности свечения и послесвечения могут быть объяснены, если предположить, что определяющую роль в заселении возбужденных уровней щелочных металлов и гелия в сильноточных разрядах при наличии водорода в плазме играет ион-ионная рекомбинация (ИИР) с отрицательными ионами водорода



Импульсные разряды такого типа исследовались в работах [2, 3], где было показано, что ИИР Na⁺ с H⁻ играет существенную роль в заселении уровня Na 4s²S_{1/2} и может приводить к избирательному заселению уровней металлов и инертных газов. Известно, что ИИР имеет большое сечение при тепловых скоростях ($\sigma_{\text{ИИР}} \sim 10^{-13}$) см² и идет с образованием нейтральных атомов в возбужденном состоянии [4]. Но в большинстве случаев в условиях газового разряда вклад ИИР в заселение возбужденных состояний незначителен по сравнению с вкладом электронного возбуждения. Действительно, заселения какого-либо уровня A* за счет ИИР, равная $n_{H^-} n_{A^+} \langle \sigma_{\text{ИИР}} v_a \rangle$, как правило, много меньше скорости заселения этого уровня за счет электронного возбуждения $n_e n_A \langle \sigma_e v_e \rangle$, так как обычно $n_A \gg n_{H^-}$ и $v_e \gg v_a$.

Однако можно представить тип разряда, когда роль ИИР в заселении уровней становится определяющей. Такие условия осуществляются при сильноточном импульс-



Осциллограммы свечения линий NaI $\lambda=818.3$ нм (б, в) и HeI $\lambda=587.6$ нм (г, д).

a — импульс тока, $t_{\text{имп.}} = 8$ мксек.; б — свечение в смеси Na — He, $p_{\text{He}} = 3$ тор; в — свечения в смеси Na — He — H₂, $p_{\text{H}_2} = 1$ тор; г — свечение в чистом He, $p_{\text{He}} = 3$ тор; д — свечение в смеси He — H₂, $p_{\text{H}_2} = 0.1$ тор.

ном разряде в смесях легкоионизируемой компоненты и электроотрицательного газа с относительно высоким потенциалом ионизации, например, смесь щелочной металл — водород в условиях мощного разряда, обеспечивающего высокую степень ионизации компоненты A. Как показывают интерферометрические наблюдения, в нашем случае при импульсном разряде в смеси Na — H₂ обеспечивается степень ионизации натрия $n_{\text{Na}^+}/n_{\text{Na}} \approx 10^5$ и ИИР Na⁺ + H⁻ является основным механизмом заселения нижних уровней.

Другим таким случаем является, на наш взгляд, разряд в смеси He — H₂. При учете вклада электронного возбуждения в заселение уровней гелия необходимо принимать во внимание, что потенциал возбуждения V_k даже нижних уровней гелия обычно гораздо выше средней энергии электрона eV_e . Более строго заселение за счет электронного возбуждения в таком случае можно записать как $n_e n_{\text{He}} 10^8 V_k^{1.5} \sigma_{\text{max}} F(V_e/V_k)$ [5], где σ_{max} — значение функции возбуждения уровня в максимуме, а $F(V_e/V_k)$ — фактор, который в нашем случае при $V_e/V_k \approx 0.3$ имеет значение порядка 10^{-2} ; при учете этого обстоятельства вклад ИИР в заселенность соответствующих возбужденных уровней гелия становится сравнимым с электронным возбуждением.

Нами наблюдалось свечение линий HeI 706.5, 587.6, 667.8 нм в чистом газе и при добавлении водорода в количествах, которые существенно не сказались на типе разряда ($p_{\text{H}_2} \leq 0.1$ тора). Свечение He на переднем фронте импульса, связанное с электронным возбуждением, практически не менялось.

Характер свечения линий гелия (см. рисунок, г, д) при добавлении водорода близок к свечению линий щелочных металлов и характеризуется теми же особенностями. Уменьшение интенсивности свечения линий He в чистом газе в самом импульсе тока, по-видимому, связано с уменьшением электронной температуры. Одинаковый характер свечения атомных линий He и щелочных металлов в разрядах при больших токах качественно можно объяснить следующим образом. Все возбужденные энергетические состояния He группируются в энергетическом интервале порядка 5 эв ниже потенциала ионизации, при этом их расположение близко к расположению термов щелочных металлов. Таким образом, метастабильные и более высоко возбужденные атомы He можно рассматривать как легкоионизируемую добавку к атомам нормального He, при этом отношение концентрации ионизованных атомов He к концентрации возбужденных атомов должно быть того же порядка, что и для щелочных металлов. Эти обстоя-

тельности предопределяют сходный характер процессов, приводящих к заселению возбужденных состояний гелия и щелочных металлов. Так, например, при больших мощностях, вводимых в разряд, удавалось наблюдать генерацию излучения в смеси He—H₂ на линии HeI=706.5 нм ($3^3S_1 \rightarrow 2^3P_{1,2}$) [6], идентичную упомянутым выше генерациям на атомах щелочных металлов.

Отметим также, что вследствие малости $\tau_{\text{НИР}}$ по сравнению с временем диффузии суммарный рекомбинационный поток в послесвечении возрастает при добавлении H₂ в плазму, что хорошо наблюдалось на свечении резонансных линий щелочных металлов.

Все вышеизложенное, по-видимому, применимо к свечению всех инертных газов в смесях с водородом. В этой связи отметим, что ситуацию, благоприятную для наблюдения, влияния ИИР на заселение атомных уровней можно надеяться осуществить и в несколько других условиях, а именно, при разряде с полым катодом. Основными преимуществами полого катода является немаксвелловское распределение электронов по скоростям, обогащенное быстрыми электронами, а также отсутствие радиального поля. Вследствие этого возрастает степень ионизации и увеличивается время жизни положительного иона, что благоприятно для проявления ИИР.

Были проведены наблюдения за свечением линий Ne в смеси Ne—H₂ в полном катоде. Было обнаружено влияние H₂ на интенсивность линий Ne. Интенсивность линий, идущих с уровней 4d и 5d, лежащих в энергетическом резонансе реакций (1), увеличивалась, а интенсивность линий, начинающихся с остальных уровней, падала или оставалась неизменной.

Литература

- [1] В. Г. Мишаков, А. С. Тибилев, А. М. Шухтин. Опт. и спектр., 33, 382, 1972.
- [2] А. С. Тибилев, А. М. Шухтин. Опт. и спектр., 25, 409, 1968.
- [3] П. А. Погорелый, А. С. Тибилев. Опт. и спектр., 25, 542, 1968.
- [4] Б. М. Смирнов. ДАН СССР, 161, 92, 1965.
- [5] С. Э. Фриш. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы». Изд. «Наука», Л., 1970.
- [6] R. M. Pixton, G. R. Fowles. Phys. Letts., A29, 654, 1969.

Поступило в Редакцию 19 марта 1973 г.

УДК 539.194 : 548.0

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ. I

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ЦЕНТРА KCl(Tl)

А. Н. Ермошкин и Р. А. Эварестов

1. В последнее время в теории глубоких примесных уровней в кристаллах используется квазимолекулярная модель: кристалл с примесью заменяется фрагментом, включающим примесь и некоторое число атомов окружения. Расчет электронных состояний квазимолекулы проводится по методу молекулярных орбиталей (МО) в рамках того или иного полуэмпирического варианта. На основе результатов расчета делаются выводы относительно оптических и других свойств примесного центра [1, 2].

При таком подходе кристалл без примеси не рассматривается, как правило, вообще (см., однако, [2]) и не исследуется вопрос о положении примесных уровней относительно зон идеального кристалла, хотя такое исследование необходимо для анализа ряда свойств примесных центров.

Наиболее общим и теоретически последовательным методом расчета зонной структуры примесного кристалла является метод функций Грина [3], примененный для рассмотрения электронных состояний Костером и Слэтером [4]. Недавно метод Костера—Слэтера был переформулирован на базе ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей) [5], что позволило придать физически ясный смысл параметрам теории и провести численные расчеты для примесных центров KCl(Tl) [5] и KCl(Eu) [6]. В этих расчетах удалось получить расположение локальных уровней (примесных, смешанных и индуцированных) относительно зон кристалла KCl.

Поскольку, однако, метод функций Грина весьма сложен в практической реализации (его применение требует расчета зонной структуры матрицы в большом числе точек зоны Бриллюэна), представляет интерес выяснить возможность сравнительно более простой квазимолекулярной модели для решения аналогичной задачи. Такая