

- [1] С. Г. Зейгер, Ю. Л. Климонтович, П. С. Ланда, Е. Г. Ларионцев, Э. Е. Фрадкин. Волновые и флуктуационные процессы в лазерах. Изд. «Наука», М., 1974.
 [2] В. Н. Курятов, П. С. Ланда, Е. Г. Ларионцев. Изв. вузов, радиофизика, 11, 1839, 1968.
 [3] П. С. Ланда, Е. Ф. Слилько. Вестн. МГУ, № 4, 400, 1970.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.

УДК 621.373 : 535

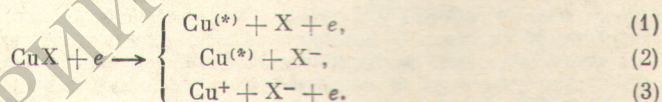
О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ В ЛАЗЕРАХ НА ДИССОЦИАЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ

А. М. Шухтин и Г. А. Федотов

1. Диссоциация молекул галогенидов меди в газовом разряде является эффективным способом получения паров с высокой концентрацией свободных атомов меди [1]. С помощью этого способа, который можно рассматривать как одну из модификаций импульсного введения паров в рабочий объем, созданы лазеры на переходах с резонансного уровня на метастабильный в CuI при использовании в качестве рабочих веществ хлорида [2], йодида [3] и бромида [4] меди. При разряде в парах йодида галлия [5] и хлорида марганца [6] воспроизведены генерации на атомарных переходах T1 и M1.

Интерес к лазерам на диссоциации галогенидов меди (ЛДГМ) обусловлен их преимуществами по сравнению с лазерами, в которых применяется обычный термический способ получения паров меди. К этим преимуществам относятся, во-первых, существенный выигрыш в рабочей температуре лазера (400–600° С вместо 1500° С), а во-вторых, более высокая плотность энергии излучения (в [6] получено рекордное значение 38 мкДж/см² за одну вспышку).

2. Необходимым условием эффективности ЛДГМ является высокая степень диссоциации молекул CuX (где X=Cl, Br, J) в разряде, что действительно наблюдалось в [1]. В связи с этим возникает вопрос о механизме диссоциации молекул галогенидов меди в газоразрядной плазме. В предположении, что диссоциация молекул CuX происходит при столкновении с электроном, учтем следующие возможные каналы диссоциации



X⁻ означает атомарный отрицательный ион галогена, а Cu^(*) — основное или возбужденное (метастабильное или резонансное) состояния атома меди. Процесс CuX + e → Cu⁺ + X + 2e, а также реакции с образованием X* и X⁺ рассматривать не будем, так как они имеют высокие энергетические пороги, превышающие 10 эВ.

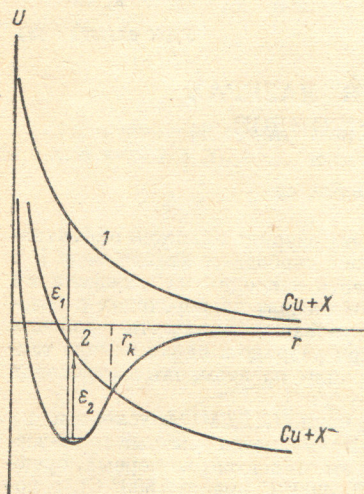
Эффективность данного канала диссоциации определяется величиной сечения соответствующего элементарного процесса и количеством электронов, участвующих в этом процессе, что в свою очередь зависит от характера потенциальных кривых CuX и CuX⁻. Кривые потенциальной энергии молекулы CuX и отрицательного иона CuX⁻ схематически изображены на рисунке. Энергии диссоциации молекул CuX составляют 3.9, 3.4, 3.0 эВ для CuCl, CuBr и CuJ соответственно, а энергии срoдства атомов X к электрону — 3.6, 3.4 и 3.1 эВ для Cl⁻, Br⁻, J⁻ соответственно [7].

Величина сечения реакции (2) зависит от вероятности перехода молекулы на отгалькивательный терм 2 и от вероятности оставаться на этом терме в течение времени, необходимого для разлета ядер на расстояние, превышающее критическое межъядерное расстояние r_к. В пользу того, что сечение реакции (2) может быть сравнимым по величине с сечением реакции (1), свидетельствуют два обстоятельства. а. Молекула CuX должна хорошо захватывать электроны с образованием CuX⁻, так как галогены являются наиболее ярко выраженными электроотрицательными элементами. б. Область межъядерных расстояний, при которых возможен переход из неустойчивого состояния обратно в устойчивое, имеет для процесса (2) меньшие размеры, чем для (1).

Важную роль в конкуренции каналов (1) и (2) могут играть энергетические соотношения. Так большие энергии срoдства атомов X к электрону и их близость к энергиям диссоциации молекул CuX приводят к тому, что энергетический порог реакции (2) лежит существенно ниже (на 3–4 эВ), чем у реакции (1), и находится в области малых энергий электронов. При этом необходимо учитывать ширину терма CuX⁻ и

тот факт, что в (2) могут участвовать только электроны с энергиями, лежащими в некотором интервале в окрестности ϵ_2 (см. рисунок), в то время как в (1) могут участвовать все электроны с энергиями, превышающими ϵ_1 .

Возможность заметной роли процесса (3) следует из типично ионного характера связи в молекулах CuX и сильнейшей электроотрицательности атомов галогенов. Отметим, что образование пары Cu^+ и X^- может являться также промежуточным этапом при диссоциации по каналу с образованием нейтральных продуктов $\text{Cu}^{(*)}$ и X . Самостоятельный интерес представляет вопрос о распределении атомов меди, образующихся при диссоциации, по возбужденным состояниям. Известно [2-4], что при использовании паров CuI генерация имеет место в первом же импульсе тока, а в случае CuBr и CuCl для генерации необходимы два импульса, задержанные друг относительно друга на определенное время. Это можно объяснить тем, что при диссоциации молекул иодида отношение $(I_0 + I_P)/I_M$ более благоприятно для генерации, чем при диссоциации хлорида и бромида. I_0 , I_P и I_M — потоки на основной, резонансный и метастабиль-



Схематический вид кривых потенциальной энергии молекул CuX и CuX^- .

может отрицательно влиять на работу ЛДГМ. Вероятно, именно с целью уменьшения концентрации молекул Cu_2 была организована прокачка буферного газа через рабочий объем лазера в работе [2]. Возможен и другой способ снижения плотности паров молекулярного галогена — вымораживание X_2 на концах разрядной трубки, охлаждаемых жидким азотом. Вследствие различной летучести галогенов этот способ наиболее эффективен для иода и наименее эффективен для хлора.

4. Особо отметим возможное влияние ион-ионной рекомбинации



на работу ЛДГМ. Отрицательные ионы X^- могут возникать в плазме при диссоциативном прилипании электронов к молекулам CuX и X_2 . Укажем на две возможности. 1. При тепловых энергиях рекомбинирующих ионов в результате реакции (4) могут заселяться только основное, метастабильные и резонансные состояния атома меди. Резонансные уровни наиболее близки к энергетическому резонансу (4), положение которого определяется энергией ионизации атома Cu и энергией сродства атома X к электрону. Можно предполагать, что процесс (4), заселяя верхний лазерный уровень, будет играть положительную роль в работе ЛДГМ. 2. Ион-ионная рекомбинация, конкурируя с диффузией ионов Cu^+ к стенке, способствует сохранению высоких концентраций свободных атомов меди на оси разрядной трубки, что может оказывать положительное влияние на работу ЛДГМ в режиме двоянных импульсов и в соответствующем частотном режиме.

Литература

- [1] А. М. Шухтин, В. Г. Мишаков, Г. А. Федотов, А. А. Ганеев. Опт. и спектр., 39, в. 4, 1975.
- [2] C. I. Chen, N. Nerheim, G. Russel. Appl. Phys. Lett., 23, 514, 1973.
- [3] I. Liberman, R. V. Babcock, C. S. Liu, T. V. George, L. A. Weaver. Appl. Phys. Lett., 25, 334, 1974.
- [4] А. М. Шухтин, Г. А. Федотов, В. Г. Мишаков. Опт. и спектр., 39, в. 6, 1975.
- [5] А. А. Исаев, Г. Г. Петраш. Письма в ЖЭТФ, 7, 204, 1968.

[6] С. У. Chen. Appl. Phys. Lett., 24, 499, 1974.

[7] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, под редакцией акад. В. Н. Кондратьева. Изд. «Наука», М., 1974.

[8] Краткая химическая энциклопедия, М., 1961.

[9] Сборник физических констант (под ред. проф. С. Э. Фриша). ОНТИ, М., 1937.

Поступило в Редакцию 25 марта 1975 г.

УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ПРИВЕДЕННОГО ЭФФЕКТИВНОГО ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТониАНА МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

П. И. Гаев

Обратная спектроскопическая задача (задача определения значений молекулярных параметров через экспериментально измеряемые величины) первым своим этапом имеет определение значений эффективных вращательных и центробежных постоянных. Определение значений этих постоянных имеет также значение для теоретического определения вращательного энергетического спектра молекул в тех участках, где он не измерен, и вычисления собственных волновых функций эффективного вращательного гамильтониана.

В работе Уотсона [1] показано, что из экспериментальных данных по вращательным уровням энергии молекулы типа асимметричного волчка нельзя определить все центробежные постоянные, а можно определить лишь вполне определенные их комбинации (параметры «приведенного» гамильтониана), причем последний гамильтониан можно в любом приближении выбрать таким образом, чтобы в базисе функций Ванга (собственных функций гамильтониана жесткого симметричного волчка) он представлялся трехдиагональной матрицей.

Во время как принципы решения обратной задачи известны, при практической их реализации приходится сталкиваться с задачей минимизации функции нескольких переменных на ЭВМ, успешное решение которой зависит от выбора начальных значений параметров, вопрос о выборе которых нетривиален.

Предлагаемая заметка ставит своей целью обратить внимание на тот факт, что в случае выбора «приведенного» гамильтониана H в трехдиагональном (в базисе функций Ванга) виде диагональные элементы его матрицы в этом базисе, а также квадраты недиагональных элементов могут быть однозначно определены по известным из эксперимента значениям вращательных уровней энергии, что фактически дает возможность определить все собственные функции гамильтониана.

Как известно, функции Ванга по свойствам симметрии по отношению к преобразованиям группы D_2 разбиваются на 4 группы, матрица гамильтониана в базисе этих функций на 4 подматрицы: E^+ , E^- , O^+ , O^- и для вычисления значений энергии каждую подматрицу следует диагонализировать отдельно [2].

В силу инвариантности шпура матрицы по отношению к ее унитарному преобразованию при любом натуральном n справедливы соотношения

$$\left. \begin{aligned} \text{Sp } H^n(E^+) - \text{Sp } H^n(E^-) &= \sum_i E_i^+ - \sum_i E_i^- \\ \text{Sp } H^n(O^+) - \text{Sp } H^n(O^-) &= \sum_i E_i^+ - \sum_i E_i^- \end{aligned} \right\} (1)$$

в левой части которых стоят шпуры вышеупомянутых подматриц оператора H^n , в правой — суммы соответствующих степеней значений уровней энергии. Будем считать правые части известными из эксперимента.

Рассмотрим первое из соотношений (1). Обозначим k_i диагональные, а b_i недиагональные матричные элементы «приведенного» гамильтониана в подматрице E^+ (матрица E^- получается из E^+ вычеркиванием первой строки и первого столбца, т. е. не содержит k_1 и b_1)

$$k_1 = H_{00}, k_2 = H_{22}, \sqrt{2} b_1 = \sqrt{2} H_{02}, b_2 = H_{24} \text{ и т. д.}$$

(используем обозначения работы [2]).

Левая часть (1) может быть записана в виде

$$\text{Sp } H^n(E^+) - \text{Sp } H^n(E^-) = (H^n)_{00} + 2(H^n)_{-2, 2} + \dots + 2(H^n)_{-i, i} \quad (2)$$