

позволил при степени фотодиссоциации $\alpha = 0.025$ повысить температуру на $\Delta T = 280$ К. Изменение спектра поглощения, измеренное при этой температуре в чистом фторе, рассчитанное по формуле, справедливой при $\alpha \ll 1$,

$$(\Delta\sigma_\lambda)_{\Delta T} = \alpha\sigma_\lambda - \frac{\ln(I''/I')}{l[F_2]}$$

и представленное на рис. 2, как мы видим, удовлетворительно коррелирует с температурными зависимостями изменения спектра, полученными при фотохимическом импульсном нагреве. По-видимому, в последнем случае концентрация FO_2 в момент измерения достаточно мала, чтобы поглощение зондирующего излучения, с ним связанное, не влияло на правильность полученных нами экспериментальных данных в указанном интервале длин волн. В заключение следует отметить: во-первых, что расчет и эксперимент довольно хорошо согласуются друг с другом вблизи максимума спектра поглощения фтора (рис. 2). Наблюдающийся сдвиг расчетных и экспериментальных зависимостей $\Delta\sigma_\lambda$ на величину $\Delta\lambda \approx 10$ нм и заметное отличие их в длинноволновой области спектра, возможно, связано с тем, что в расчете не было учтено влияние вращательного движения молекул. В рамках расчетной модели это осуществить довольно сложно, но оценки показывают, что учет влияния вращения молекул на температурную зависимость спектра фтора приводит к эффектам, соизмеримым с указанными выше рассогласованиями расчетных и экспериментальных зависимостей. Во-вторых, температурные зависимости $\Delta\sigma_\lambda(\Delta T)$ могут быть построены для ряда длин волн зондирующего излучения на основе данных рис. 2 и использованы в спектроскопических измерениях температуры фтора, нагретого как в результате химической реакции, так и при достаточно мощном фотолизе. Причем в первом случае температурно-временная зависимость позволяет судить о кинетике реакции не только по убыли фтора, но и по тепловыделению, что повышает чувствительность измерения. Во втором случае спектроскопический метод по малоинерционности и локальности способен конкурировать с методом определения степени фотодиссоциации фтора по импульсу давления, возникающему в нем из-за нагрева в результате последовательных актов поглощения УФ излучения, рекомбинации атомов фтора и установления теоретического равновесия [9].

Литература

- [1] G. E. Gibson, N. S. Bayliss. Phys. Rev., 44, 188, 193, 1933.
- [2] N. S. Bayliss. Proc. Roy. Soc., A158, 551, 1937.
- [3] P. Sulzer, K. Wieland. Helvetica Phys. Acta, 25, 653, 1952.
- [4] R. K. Steunenbergh, R. C. Vogel. J. Am. Chem. Soc., 78, 901, 1956.
- [5] A. L. G. Rees. J. Chem. Phys., 26, 1567, 1957.
- [6] C. D. Johnson, D. Britton. J. Phys. Chem., 68, 3032, 1964.
- [7] О. М. Батовский. ПТЭ, № 2, 171, 1973.
- [8] П. П. Чергодаев, В. И. Тупиков. ДАН СССР, 210, 647, 1973.
- [9] N. R. Greiner. Chem. Phys. Lett., 16, 314, 1972.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.

УДК 539.184.22 : 546.291

КОНТУР ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕЛИЯ В ПОЛОМ КАТОДЕ

Д. З. Жечев

Контуры линий, излучаемых в разряде с полым катодом, помимо решения чисто аналитических задач, в ряде случаев используются для исследования и измерения параметров плазмы [1], сверхтонкой структуры и изотопического смещения [2, 3], времени жизни некоторых уровней [4] и т. д. Интерпретация результатов часто требует учета в контурах вклада, связанного со спецификой самого источника и иногда называемого «функцией источника». Некоторые сведения в связи с этим содержатся в работе [5]. Данная работа представляет попытку продолжить это исследование.

Эксперимент

Исследовались контуры линий He 492.2 и 501.6 нм. Их оптические функции возбуждения имеют максимум далеко за критическим потенциалом возбуждения [6], что может сказаться существенно при возбуждении их в полном катоде ввиду особенности (наличия длинного «хвоста») его функции распределения электронов по энергии [7].

Сквозной полый катод из алюминия диаметром $2R = 20$ мм и длиной $l = 30$ мм охлаждался проточной водой. Соотношение $2R/l$ выбиралось из соображений стабиль-

ности разряда при низком давлении и отсутствия реабсорбции. Давление гелия в разряде менялось в пределах $2.2 \div 0.2$ тор при разрядном токе $i_p = -5$ мА. Некоторые контрольные измерения проводились при $i_p = 10$ и 15 мА.

Регистрация контуров линий осуществлялась при помощи сканирующего интерферометра Фабри—Перо и фотоэлектрической системой записи. Время записи одного порядка интерференции — 40 мин.

Стабильность интенсивностей во времени контролировалась по сигналу со второго ФЭУ, который освещался светом того же разряда; попеременно вводимые фильтры пропускали на ФЭУ свет соответствующих спектральных диапазонов.

Поворотное зеркало проектировало на входную диафрагму монохроматора разные участки изображения источника. Чтобы устранить влияние какого-либо неконтролируемого сбой интерферометра во время записи, одновременно регистрировались контуры в двух участках R_i и R_k по радиусу полого катода. Для этого при помощи реле, управляемого импульсами, меняло угол поворотное зеркало, проектируя тем самым попеременно участки на входную диафрагму.

Регистрировались контуры линий, излученные плазмой по оси разряда (R_0) и на расстоянии 5 мм (R_5) и 8 мм (R_8) от оси.

Пространственное разрешение, определяемое параметрами осветительной системы и источника, не превышало 1.5 мм, что составляет 15% радиуса катода.

Гауссова ΔG и лорентцова ΔL ширины (ширина контура на высоте $I = (1/2)I_{\max}$) выделялись по методу Баллика [8].

Ошибки обработки контуров по методу Баллика определяются ошибками измерения соотношений $I_{\min}/I_{\max}$ и $\Delta v_{1/2}/\Delta_c$ контура, где $I_{\max}$, $I_{\min}$, $\Delta_{1/2}$ и Δ_c — соответственно интенсивность в максимуме и минимуме порядка интерференции, ширина контура и область свободной дисперсии. Другим источником ошибки может быть рабочая сетка. В работе был выбран масштаб, позволяющий практически исключить эту ошибку. Максимальная ошибка, которая определялась воспроизводимостью результатов в области наименьшего давления газа, составляла $1.9 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹.

Результаты

1. Гауссова ширина ΔG зарегистрированных контуров (см. рисунок) обнаруживает тенденцию увеличения с уменьшением давления газа, причем для $\text{He} \lambda = 492.2$ нм эта зависимость $\Delta G \sim 1/p$ сильнее выражена. Характер радиального распределения $\Delta G_{R_0} > \Delta G_{R_5} > \Delta G_{R_8}$ сохраняется вплоть до $(0.4 \div 0.5)$ тор; дальнейшее уменьшение давления сглаживает зависимость $\Delta G(R)$, несколько увеличивая ΔG в пристеночной области. Контрольные измерения в катоде диаметром $2R = 10$ мм указывают на уменьшение неоднородности $\Delta G(R)$.

Уменьшение давления в разряде сопровождалось увеличением катодного падения ΔU на 70 В. Подробнее изучение корреляции между $\Delta G(p)$ и $\Delta U(p)$ в широких пределах давления указывает на то, что полученную зависимость $\Delta G(p)$ можно объяснить увеличением катодного падения, если принять во внимание предположение о нагревании газа в результате ионно-атомной рекомбинации в области темного катодного пространства (ТКП) [9].

2. Лорентцова ширина не обнаруживает зависимости от разрядного тока i_p в пределах 5, 10, 15 мА (увеличение при этом ширины регистрируемого контура, очевидно, нужно отнести за счет ΔG).

Прослеживается зависимость $\Delta L \sim p$ и она выражена сильнее на линии $\text{He} 492.2$ нм. Общий характер $\Delta L(p)$ при $p < 0.6$ тор по-разному выражен в участках R_0 , R_5 и R_8 . По оси разряда наблюдается монотонный ход $\Delta L_{R_0} \sim p$ и в формировании ΔL_{R_0} прежде всего нужно учитывать влияние эффектов давления; у стенки ΔL_{R_8} теряет эту зависимость, а для линии $\text{He} 501.6$ нм, отмечена тенденция $\Delta L_{R_8} \sim 1/p$. Это приводит к тому, что при давлениях $p \approx 0.2$ тор наблюдается наибольшая разность $\Delta L_{R_8} - \Delta L_{R_0}$.

Можем считать, что ΔL_{R_0} содержит ширину функции Эри, ширину линии, связанную с радиационным временем жизни обоих ее состояний, и уширение, зависящее от давления. Такой взгляд оправдывается результатами работы [4].

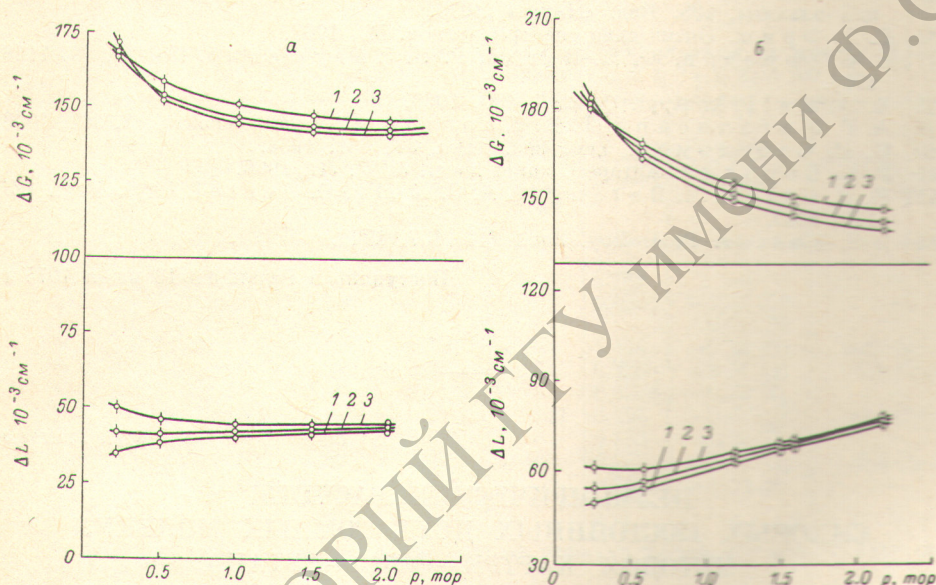
По отношению к $\Delta L_{R_8}(p)$, очевидно, нужно ввести дополнительное уширение лорентцова типа Δv и зависящее от давления примерно как $\Delta v \sim 1/p$.

Как отмечалось, осветительная система позволяла одновременно записывать контуры линий в двух участках по радиусу катода и тем самым следить за относительным расположением ее центра в этих участках. В работе проводилась одновременная запись контуров по оси разряда и в одной из точек R_5 или R_8 ; таким образом, местоположение центра линии в R_5 и R_8 определялось по отношению к ее центру при измерении по оси катода. Проектируемые участки попеременно сменялись на 15 с при постоянной усиления 1.5 с. Некоторая трудность вытекала из сильно отличающихся интенсивностей линии по оси и вблизи стенки катода. Это накладывало ограничение на условия в разряде.

Сдвиг центра линии по радиусу полого катода

He $\lambda = 501.6$ нм			He $\lambda = 492.2$ нм		
p, тор	R	$\delta v, 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	p, тор	R	$\delta v, 10^{-3} \text{ см}^{-1}$
1.0	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array}$	1.2	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array}$
0.5	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0 \\ 3.3 \pm 2.0 \end{array}$	0.6	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0 \\ 3.0 \pm 2.0 \end{array}$
0.2	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 2.4 \pm 2.0 \\ 5.0 \pm 2.0 \end{array}$	0.25	$\left\{ \begin{array}{l} R_5 \\ R_8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 2.2 \pm 2.0 \\ 4.3 \pm 2.0 \end{array}$

Был найден сдвиг центра линий у края катода (см. таблицу). Это смещение проявляется отчетливо лишь при $p \leq 0.5$ тор. Для линии He 501.6 нм сдвиг происходит в коротковолновую сторону, для He $\lambda=492.2$ нм — в длинноволновую. Величина



Зависимость радиального распределения гауссовой $\Delta G(R)$ и лоренцовой $\Delta L(R)$ ширины от давления гелия при $i_p = 5$ мА.

1 — ось катода (R_0), 2 — 5 мм от оси (R_5), 3 — 8 мм от оси (R_8). а — He $\lambda=501.6$ нм, б — He $\lambda=492.2$ нм. Постоянная эталона $\Delta_e = 1 \text{ см}^{-1}$.

сдвига зависела от давления примерно как $\delta v \sim 1/p$. Попытка продвинуться в сторону еще более низких давлений оказалась unsuccessful из-за слабой интенсивности линии в участке R_8 .

Можно оценить вклад в δv соударений возбужденных атомов с заряженными частицами. Согласно [10], ударный сдвиг $\delta v_{\text{уд.}}$ определяется как

$$\delta v_{\text{уд.}} = 1.56 C^2 V^{1/2} N,$$

где C — коэффициент Штарка, V — относительная скорость сталкивающихся частиц, N — концентрация заряженных частиц. Для $V = 1.2 \cdot 10^7 \text{ см/с}$ (что соответствует температуре 400 К) и $N = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ оказалось $\delta v_{\text{уд.}} \approx 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что примерно на порядок меньше измеренного сдвига. Чтобы наблюдаемый сдвиг приписать ударному происхождению, нужно допустить концентрацию заряженных частиц в 10^{13} см^{-3} , что противоречит экспериментальным данным [11]. Поэтому приписать уширение соударениям с заряженными частицами нельзя. Соударения атом—атом тоже не объясняют отмеченные зависимости $\delta v \sim 1/p$, $\Delta L \sim 1/p$ и $\Delta L(R)$.

Можно считать, что наблюдаемые эффекты для δv и ΔL в пристеночной области обязаны электрическому полю. Явных противоречий этой гипотезы в экспериментальных данных не содержится. С другой стороны, напряженность поля в ТКП в по-

лом катоде составляет около 3 кВ/см в области давления около 0.2 тор (падение напряжения на разрядной трубке $U \approx 400$ В, область катодного падения составляет $\approx 0.12 \div 0.14$ см).

Действительно, воспользовавшись коэффициентом Штарка для He $\lambda = 501.6$ нм [12], получим, что смещение $\delta\nu = 5.1 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$ соответствует напряженности $E = 3.7$ кВ/см. Аналогичную оценку, но с меньшей точностью, можно сделать и по сдвигу линии He 492.2 нм. В связи с наличием близлежащего сверху терма $4F$ сдвиг происходит в красную сторону. Воспользовавшись данными работы [13] для оценки штарковского коэффициента, мы получили для напряженности электрического поля значение $E = 4.6$ кВ/см, что можно считать в удовлетворительном согласии с предыдущим результатом.

Автор благодарен М. П. Чайке и В. Н. Григорьевой за обсуждения.

Литература

- [1] W. C. Kreue, E. L. Roesler. J. Opt. Soc. Am., 60, 1100, 1970.
- [2] Н. И. Калитеевский, Э. Е. Фрадкин, М. П. Чайка. ЖЭТФ, 39, 954, 1960.
- [3] Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка. ДАН СССР, 126, 57, 1959.
- [4] Ф. А. Королев, В. В. Лебедева, А. Е. Новик, А. И. Одинцова. Опт. и спектр., 33, 788, 1972.
- [5] Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы», 195. Изд. «Наука», 1970.
- [6] С. Э. Фриш. Оптические спектры атомов. М., 1963.
- [7] В. С. Бородин, Ю. М. Каган, Р. И. Лягушенко. ЖЭТФ, 36, 1198, 1966.
- [8] E. A. Ballik. Appl. Opt., 5, 170, 1966.
- [9] А. Г. Жиглинский, Т. Н. Хлопина. Ж. прикл. спектр., 8, 562, 1968.
- [10] И. И. Собельман. Усп. физ. наук, 54, 551, 1954.
- [11] В. С. Бородин. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, Л., 1966.
- [12] H. R. Griem, M. Baranger, A. C. Kolb, G. Oertel. Phys. Rev., 125, 177, 1962.
- [13] I. S. Foster. Proc. Roy. Soc., 117, 137, 1928.

Поступило в Редакцию 13 июня 1975 г.

УДК 539.194.01

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ХАРТРИ—ФОКА—РУТАНА С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ОЦЕНКОЙ ИНТЕГРАЛОВ

В. И. Перевозчиков и Л. А. Грибов

В предыдущем сообщении [1] излагались результаты расчета силовых постоянных молекул Li_2 , B_2 , CO , N_2 методом МО ЛКАО ССП в однодетерминантном приближении в минимальном базисе с неэмпирической приближенной оценкой интегралов [2] (метод I) и вариацией слэтеровского параметра в процессе изменения межатомного расстояния по сравнению с равновесным. Было показано, что такой прием приводит к удовлетворительным значениям силовых постоянных, являясь одновременно не очень громоздким.

В настоящем сообщении, развивающем идеи работы [1], приводятся данные по расчету силовых постоянных ряда 2-х атомных молекул с несколько иной оценкой. Напомним, что в работе [1] была применена следующая оценка квантовохимических интегралов: одноэлектронные и двухэлектронные одноцентровые интегралы вычислялись точно, одноэлектронные резонансные интегралы определялись по формуле Каша, двухцентровые двухэлектронные кулоновские интегралы оценивались по формуле Оно, двухцентровые и многоцентровые обменные интегралы вычислялись по формуле Малликена. В настоящей работе использовались две новые программы. В первой из них (метод II) все одноэлектронные интегралы и интегралы перекрывания вычислялись с помощью приема, описанного в работе [3] и основанного на аппроксимации радиальной части слэтеровских функций и кулоновского оператора суммой соответственно 5 и 7 гауссовых экспонент. Это обеспечивает точность расчета интегралов не хуже чем 5%. Заметим, что при этом существенной является лишь ошибка замены истинного кулоновского потенциала псевдопотенциалом в форме суммы гауссовых экспонент. Базисные функции, в которых используется аппроксимация радиальных