

Существенным экспериментальным результатом, подтверждающим развивающиеся представления о роли ангармоничности колебаний в размене энергии, является тот факт, что $\tau_{\text{дем}}$ Dy³⁺ в ацетонитриле-*d*₃ оказывается не ниже, чем в прочих дейтерированных растворителях. Это свидетельствует об отсутствии заметного вклада в деградацию энергии высокочастотных C≡N-колебаний по сравнению с более низкочастотными SO- и CO-колебаниями.

Таким образом, деградация энергии ионов, обладающих энергетической щелью $\Delta E_{\text{вл.}}$, значительно большей, чем частота колебательных квантов, на которые разменивается энергия возбуждения, осуществляется не на колебаниях ближайших к иону групп CN, а на обладающих той же частотой, но большей ангармоничностью колебаниях CD-групп растворителя.

Литература

- [1] G. W. Robinson, R. P. Frosch. J. Chem. Phys., 37, 1962, 1962.
- [2] B. R. Henry, W. Siebrand. Organic Molecular Photophysics, vol. 1, Ed. J. B. Birks, London, N. Y., 1973.
- [3] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 379, 1971; V. L. Ермолаев, Е. В. Свешникова. Chem. Phys. Lett., 23, 349, 1973.
- [4] Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 36, 340, 1974.
- [5] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, 461. «Наука», М., 1970.
- [6] В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин. Опт. и спектр., 35, 977, 1973.
- [7] Y. Haas, G. Stein, E. Würgzberg. J. Chem. Phys., 60, 258, 1974.
- [8] Б. М. Антипенко, И. М. Батяев, В. Л. Ермолаев, Е. И. Любимов, Т. А. Привалова. Опт. и спектр., 29, 335, 1970.

Поступило в Редакцию 23 сентября 1975 г.

УДК 537.52 : 546.47

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ ЦИНКА В ПАРАХ ЦИНКА

Н. П. Пенкин и Т. П. Редько

В работе [1] исследовалось послесвещение слаботочного разряда в парах цинка. Было показано, что при концентрации электронов $< 10^{10} \text{ см}^{-3}$ перемешивание $4^3P_{0,1,2}$ -уровней электронным ударом не проявляется и атомы в 4^3P_2 -состоянии гибнут за счет диффузии к стенкам разрядной трубки и за счет переходов в состояния $4^3P_{0,1}$ при столкновениях с нормальными атомами цинка. В этих условиях для мгновенной частоты разрушений 4^3P_2 -уровня v_{3P_2} можно написать уравнение [2]

$$v_{3P_2} = - \frac{1}{N_{3P_2}} \frac{\partial N_{3P_2}}{\partial t} = \frac{D_{3P_2}}{\lambda^2 N_0} + \langle \sigma_{3P_2 \rightarrow 0,1} v \rangle, \quad (1)$$

где N_{3P_2} — концентрация метастабильных 4^3P_2 -атомов цинка, D_{3P_2} — коэффициент их диффузии при единичной плотности нормальных атомов цинка, λ — диффузационная длина, N_0 — концентрация нормальных атомов цинка, $\langle \sigma_{3P_2 \rightarrow 0,1} v \rangle$ — константа скорости реакции $Zn(4^3P_2) + Zn(4^1S_0) \rightarrow Zn(4^3P_{0,1}) + Zn(4^1S_0)$.

Умножив обе части уравнения (1) на величину $\lambda^2 N_0$, его можно переписать в виде

$$\frac{v_{3P_2}}{N_0} \lambda^2 N_0 = D_{3P_2} + \langle \sigma_{3P_2 \rightarrow 0,1} v \rangle \lambda^2 N_0^2. \quad (2)$$

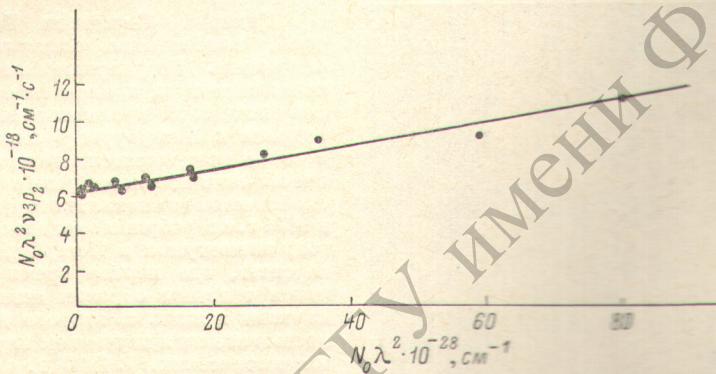
Таким образом, измерив зависимость $v_{3P_2} \lambda^2 N_0$ от $\lambda^2 N_0^2$, можно определить коэффициент диффузии метастабильных 4^3P_2 -атомов и сечение перехода в $4^3P_{0,1}$ -состояния при столкновении с невозбужденными атомами цинка.

В настоящей работе определялась частота разрушений метастабильных 4^3P_2 -атомов цинка в послесвещении слаботочного разряда в парах цинка, когда перемешивание $4^3P_{0,1,2}$ -уровней электронным ударом не имело места ($n_e \leq 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \leq N_0 \leq 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Измерение спада концентрации метастабильных атомов проводилось методом поглощения на линии видимого триплета 481 нм ($5^3S_1 - 4^3P_2$). Экспериментальная установка и методика измерений аналогичны применявшимся в работе [1]. Концентрация нормальных атомов цинка измерялась методом крюков Рождественского. Для фундаментальной диффузионной моды при выбранной геометрии опыта (диаметр цилиндрической разрядной трубы 3.60 см, длина 80 см) $\lambda^2 = 0.55 \text{ см}^2$. Температура атомов принималась равной температуре стенок разрядной трубы и составляла 500° С.

Распад метастабильных 4^3P_2 -атомов во времени после выключения разряда носил чисто экспоненциальный характер. При вычислении частоты разрушений 4^3P_2 -уровня учитывалась конечность времени свободного пролета к стенкам разрядной трубы.

Полученная зависимость $v_{3P_2} N_0 \lambda^2$ от величины $N_0 \lambda^2$ представлена на рисунке.



Зависимость $v\lambda^2 N_0$ от $\lambda^2 N_0^2$ для 4^3P_2 -состояния атома Zn.
Тат. = 500° С, диаметр разрядной трубы 3.60 см.

Линейный характер этой зависимости подтверждает отсутствие в выбранных условиях эксперимента других механизмов тушения метастабильных атомов. Определенный из рисунка по отсекаемому графику отрезку на оси ординат коэффициент диффузии 4^3P_2 -атомов цинка в парах цинка составляет величину $6.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Из наклона графика можно найти величину $\langle c_{3P_2 \rightarrow 0,1} \rangle$. Вычисление из нее значение сечения $c_{3P_2 \rightarrow 0,1}$ имеет величину $9 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что в пределах ошибок измерения совпадает с величиной, найденной ранее [1].

Коэффициент диффузии метастабильных 4^3P_2 -атомов цинка превышает коэффициенты диффузии метастабильных атомов кадмия и ртути аналогичной конфигурации (см. таблицу).

Литература

- [1] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 30, 3, 1971.
- [2] A. V. Phelps. Phys. Rev., 114, 1011, 1959.
- [3] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 22, 699, 1967.
- [4] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 36, 226, 1974.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1975 г.