

Для оценок $\Delta N/N$ по формуле (1) воспользуемся результатами работы [2]. Примем давление молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ равным 0.12 мм рт. ст. Для этого давления при входной мощности ~ 80 Вт/см² наблюдается поглощение в кювете (длина 1 м, внутренний диаметр 4 мм) около 30 Вт/см². В нашем случае $\Gamma \sim 12$ МГц (с учетом полевого уширения), а $\varphi(\Omega) \approx 0.45$. Величина $\Delta\nu/\nu$ для столкновений молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ с $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ составляет около 10^{-2} [2, 5], поскольку изменение спина ядер молекулы, так же как и изотопическое изменение массы ядер, слабо влияет на межмолекулярные потенциалы. Можно ожидать, что для столкновений орто-парамодификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ $\Delta\nu/\nu \sim 10^{-2}$. Тогда $\Delta N/N \approx 0.18$, а $\beta \approx 0.7$. Такое изменение соотношения концентраций орто-парамодификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ легко измеряется оптическими методами. Наиболее достоверные сведения можно получить из измерений чередования интенсивностей линий перпендикулярных полос, например, ν_4 (~ 3000 см⁻¹) с большим (~ 8 см⁻¹) расщеплением вращательных линий, принадлежащих различным значениям проекции углового момента на ось молекулы.

Достигнуть больших значений β можно, увеличивая длину кюветы и уменьшая соответственно плотность газа.

В расчетах мы полагали, что время конверсии орто-парамодификаций достаточно велико по сравнению с характерным временем задачи — временем диффузионного выравнивания (около 20 с в рассмотренном примере). Если это не так, приходится учитывать конверсию и эффект становится меньше.

Влияние излучения CO_2 -лазера на движение молекул CH_3F связывается в [6] с антисимметричными по частоте (Ω) тепловыми потоками в газе. Более естественное и полное объяснение эксперименты [6] получают в теории СИД и изложенной выше схеме разделения орто-парамодификаций молекул.

В заключение автор выражает благодарность С. Г. Раутиану и А. М. Шалагину за полезные обсуждения затронутых в работе вопросов.

Литература

- [1] Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин. Письма ЖЭТФ, 29, 773, 1979.
- [2] В. Н. Панфилов, В. П. Струнин, П. Л. Чаповский, А. М. Шалагин. Письма ЖЭТФ, 33, 52, 1981.
- [3] S. W. Freund, G. Duxbury, M. Romheld, J. T. Tiedje, T. Oka. J. Mol. Spectr., 52, 38, 1974.
- [4] В. Р. Мироненко, А. М. Шалагин. Изв. АН СССР, сер. физ., 45, 995, 1981.
- [5] P. L. Charovsky, A. M. Shalagin, V. N. Panfilov, V. P. Strunin. Opt. Commun., 40, 129, 1981.
- [6] А. Е. Бакарев, Ю. В. Бржазовский, Л. С. Василенко, Н. Н. Рубцова. Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Ереван, 1982.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1982 г.

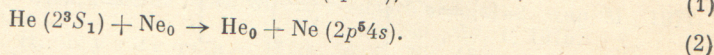
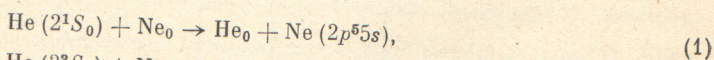
УДК 539.184.546.291

Опт. и спектр., 55, вып. 6, 1983

НЕРЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ $\text{He}(2^1S, 2^3S) + \text{Ne}_0$

Дедариани А. З. и Загребин А. Л.

Приводятся основные результаты теоретического исследования реакций передачи возбуждения



Установлено поведение ряда участвующих в реакциях квазимолекулярных термов, определены основные механизмы переходов и параметры взаимодействий, на основе которых вычислены энергетические зависимости сечений $\sigma(E)$ в диапазоне 0.05—0.1 эВ.

Интерес к процессам (1), (2) возник с созданием первого газового лазера. В настоящее время реакции (1), (2) являются одними из наиболее полно экспериментально исследованных процессов нерезонансной передачи возбуждения [1, 2], поэтому представляет интерес вопрос о механизме этих реакций. Характер термов квазимолекулы $\text{Ne}(2p^5ns)\text{--He}_0$, $n=4, 5$ на существенных для реакций (1), (2) расстояниях $R < 10a_0$ обусловлен главным образом ион-

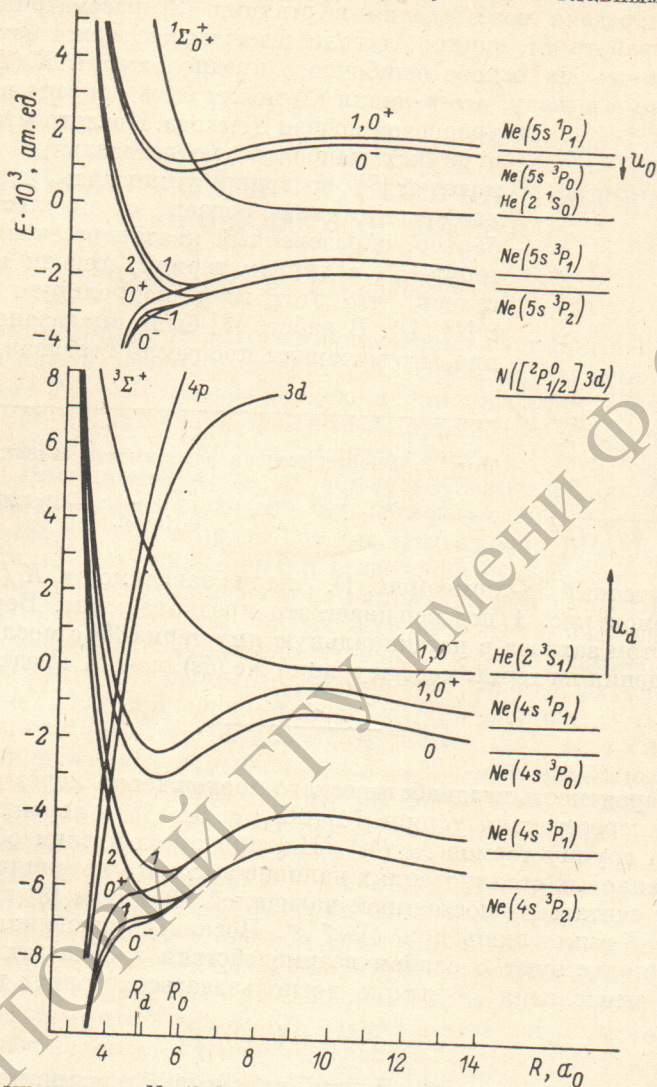


Рис. 1. Термы квазимолекулы $\text{Ne}(2p^5ns)\text{--He}_0$, $n=4, 5$. Для обеих групп термов энергия отсчитывается от исходного состояния реакций (1), (2). На рисунке приводятся также ряд других термов, участвующих в процессах (1), (2).

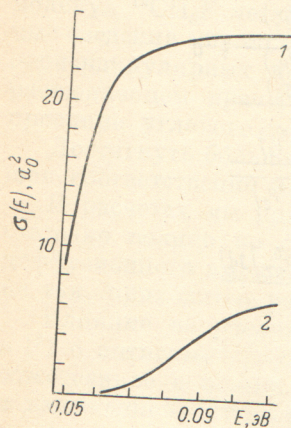
Термы $^3F^+(2^3S_1)$, $^1G^+(2^1S_0)$ получены в [3, 10] из обработки данных по рассеянию. Термы $3d$, $(4p)$ [10] представляют собой группы близких термов, коррелирующих с состояниями $\text{Ne}(2p^5[2P^0_{1/2}]3d(4p))$.

Взаимодействием $\text{Ne}^+\text{--He}$ [3], которое определено на основании термов $X^2\Sigma^+$ и $A_2^2\Pi_{1/2}$ из работы [4]. Влияние слабо связанного электрона учитывалось методом, развитым в работе [5]. Результат расчета термов квазимолекулы $\text{Ne}(2p^5ns)\text{--He}_0$ представлен на рис. 1.

Механизм передачи возбуждения в реакции (1), который приводит в основном к заселению уровня $\text{Ne}(5s^1P_1)$, связан с квазипересечением термов $0^+(2^1S_0)$ и $0^+(5s^1P_1)$ при $R_0=5.8a_0$, $U_0=6 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. Терм $0^+(5s^1P_1)$ имеет характер притяжения при $R > R_0$, что согласуется с выводом, сделанным в [3] на основе анализа экспериментальных данных по температурной зависимости константы скорости $K(T)$. Взаимодействие с другими термами оказывает не-

существенным. Обработка экспериментальных данных по $K(T)$ реакции (1) с помощью формулы, которая учитывает орбитирование в потенциале $0^+(5s^1P_1)$ [6], позволила установить величину матричного элемента взаимодействия $\langle 0^+(2^1S_0) | V | 0^+(5s^1P_1) \rangle |_{R=R_0} = 2 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. Рассчитанная с полученными параметрами зависимость сечения $\sigma(E)$ возбуждения $Ne(5s^1P_1)$ представлена на рис. 2.

Механизм передачи возбуждения в реакции (2) рассматривался в работах [2, 7, 8]. В работе [2], видимо, лучшие в настоящее время измерения $K(T)$ интерпретировались на основе ошибочного предположения $K(T) = \bar{v} \sigma(E=T)$, которое привело к выводу, что реакция (2) может быть описана в рамках двух-



уровневой модели Демкова. Последовательный анализ в рамках наиболее употребительных двухтермовых моделей [7] позволил установить, однако, что механизм реакции связан с прохождением через барьер, образованный квазипересечением исходного термина $^3\Sigma^+$ с другим термом, причем в [7] предполагалось, что этот терм коррелирует при $R \rightarrow \infty$ с $Ne(4s)$. В работе [8] было высказано предположение, что механизм процесса (2) связан с переходами

Рис. 2. Энергетическая зависимость сечений передачи возбуждения.

1 — $Ne(2^1S_0) + Ne_0 \rightarrow He_0 + Ne(5s^1P_1)$, 2 — $Ne(2^3S_1) + Ne_0 \rightarrow He_0 + Ne(4s)$.

через промежуточный $3d$ -терм 1 (рис. 1). Анализ зависимости $K(T)$ реакции (2) на основе термов рис. 1 подтверждает это предположение. Вероятность процесса (2) с учетом захвата в потенциальную яму термина $3d$ с последующей передачей возбуждения на термы конфигурации $Ne(4s)$ можно представить в виде

$$W = \frac{\mathcal{T}\mathcal{P}}{\mathcal{T} + \mathcal{P} - \mathcal{T}\mathcal{P}} \quad (3)$$

Здесь \mathcal{T} — вероятность неадиабатического прохождения через барьер, образованный квазипересечением термов $^3\Sigma(2^3S_1)$ и $3d$; \mathcal{P} — вероятность перехода с термина $3d$ на группу термов $Ne(4s) - He_0$ при прохождении области $R < R_d$, причем при тепловых столкновениях наличие высокого потенциального барьера U_d позволяет считать \mathcal{P} постоянной величиной. Формула (3) такова, что конкретный вид \mathcal{T} важен лишь при $\mathcal{T} < \mathcal{P}$. Поскольку эксперименты по рассеянию [8] свидетельствуют о слабом взаимодействии в областях квазипересечений, то для вычисления \mathcal{T} можно воспользоваться теорией возмущений [9].

$$\mathcal{T} = \pi^2 \beta^{3/4} |A_i(-\varepsilon \beta^{1/2})|^2 \quad (4)$$

ε, β — безразмерные параметры. Первый характеризует кинетическую энергию, второй — матричный элемент взаимодействия.

Обработка экспериментальных данных [2] по тушению $Ne(2^3S_1)$ на основе (3), (4) позволила установить $\mathcal{P} = 0.25$, $\langle ^3\Sigma^+ | V | 3d \rangle = 4 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. Сечение реакции (2), рассчитанное с найденными параметрами, приведено на рис. 2.

Литература

- [1] В. А. Костенко, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 47, 1050, 1979.
- [2] Р. А. Житников, В. А. Картошкин, Г. В. Клементьев, В. Д. Мельников. ЖЭТФ, 80, 992, 1981.
- [3] А. К. Беляев, А. З. Девдариани, В. А. Костенко, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 49, 633, 1980.
- [4] I. Dabrowski, G. Herzberg. J. Mol. Spectr., 73, 183, 1978.
- [5] Г. К. Иванов. ТЭХ, 14, 610, 1978.

¹ Терм $3d$ и близкий к нему терм $4p$ ниже не различаются.

- [6] А. З. Девдариани. *Опт. и спектр.*, 47, 106, 1979.
 [7] А. К. Беляев, А. З. Девдариани. *Опт. и спектр.*, 53, 610, 1982.
 [8] M. Haberland, O. Oesterlin. *Z. Phys.*, A304, 11, 1982.
 [9] Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский. *Недиабатические переходы при медленных атомных столкновениях*. Атомиздат, М., 1979.

Поступило в Редакцию 3 декабря 1982 г.

УДК 535.373

Опт. и спектр., 55, вып. 6, 1983

ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТОВ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Яковлев М. Д. и Рапопорт В. Л.

Известно, что молекулы красителей в некоторых растворителях при высоких концентрациях и (или) низких температурах образуют различного рода агрегаты (ассоциаты) [1, 2]. Классическим примером являются акридиновые красители, такие как акридиновый оранжевый (катион) (АО), который в этаноле при низких температурах дает при разных концентрациях несколько типов агрегатов [3-5]. Влияние агрегации на синглетные состояния молекул подробно изучено. В спектрах поглощения [3, 6, 7] и возбуждения флуоресценции [8] возникают полосы по обе стороны от испытывающей гипохромный эффект полосы мономерных молекул. Попытки разделения суммарного спектра показали, что спектры поглощения агрегатов, например, димера имеют как «синие», так и «красные» полосы [4, 9]. В спектре флуоресценции появляются уширенные полосы, смещенные в «красную» сторону [3, 4, 8]. Квантовый выход (φ) падает, а время жизни (τ) растет [5]. Суммарный спектр флуоресценции был разделен нами на полосу мономерных молекул ($\lambda_{\text{макс}}=508$ нм, $\tau=6$ нс) и полосы различных агрегатов (535 нм, 12 нс; 572 нм, 24 нс; 605 нм, 42 нс; 645 нм, 33 и 25 нс) [8]. Обнаруженные изменения спектральных и временных характеристик, а также φ были объяснены в рамках экситонной теории Давыдова—Каши [10] расщеплением S_1 -уровня у агрегатов и изменением геометрии агрегата с ростом числа молекул в нем [8].

Менее полно изучено влияние агрегации на триплетное состояние T_1 [4, 5, 11, 12]. Малое количество экспериментальных данных о триплетных агрегатах объясняется тем, что в простом первом варианте теории они почти не должны отличаться от триплета мономеров, что и наблюдали авторы работ [4, 11] (небольшой «красный» сдвиг спектра флуоресценции, неизменность τ). В этой работе мы показываем, что в некоторых случаях (большие агрегаты) агрегация приводит к существенным изменениям свойств T_1 -состояния.

На рис. 1 приведены полученные нами спектры флуоресценции концентрированного ($2 \cdot 10^{-2}$ М) раствора АО в этаноле при 77 К. Все представленные в работе спектры откорректированы [8]. Видно, что при переходе от возбуждения в основной полосе поглощения (максимум 490 нм, плечо 460 нм) к ее длинноволновому краю, где, как показывают спектры возбуждения флуоресценции (рис. 2), поглощают только большие агрегаты, спектр претерпевает значительные изменения. Вместо флуоресценции малых агрегатов с $\lambda_{\text{макс}}=615$ нм (спектры 2, 3), незначительно сдвинутой относительно мономерной флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}}=600$ нм (спектр 8), при $\lambda_{\text{возб.}}=570$ нм появляется полоса флуоресценции с максимумом около 680 нм, которую мы приписываем большим агрегатам (сдвиг максимума относительно максимума полосы мономеров на 1960 см^{-1}). Эта полоса флуоресценции наблюдалась ранее в виде плеча [4]. В спектре флуоресценции полученного нами твердого слоя АО (испарение раствора) она проявляется как основная уже при любой длине волны возбуждения, что говорит, на наш взгляд, о том, что в таком слое высока концентрация больших агрегатов. Квантовый выход этой флуоресценции равен 5.5%, а $\tau=0.3$ с ($\tau_0=5.5$ с),