

Основным вопросом при интерпретации данных по антирезонансу следует считать идентификацию интерферирующих состояний. Из приведенных экспериментальных данных следует, что одним из партнеров взаимодействия являются вибронные состояния центров окраски, характеризующихся полосой с максимумом около 450 нм. Эта полоса, по-видимому, идентична RO -полосе, наблюдавшейся в работе [7] у кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Dy}$, окрашенных γ -лучами, и интерпретированной автором как принадлежащей комплексам из иона Dy^{3+} , компенсированного ионом O^{2-} , и локализованного вблизи дефекта. В этом случае, очевидно, вторым партнером оказывается ион диспрозия, входящий в этот сложный центр. При такой интерпретации, как, впрочем, и при любой другой, привлекающей дискретные состояния иона Dy^{3+} в качестве партнера в антирезонансе, возникает трудность, связанная с необходимостью объяснить резкое ослабление явлений при повышении температуры от 77 до 300° К. Ширина линий поглощения Dy^{3+} при этом меняется незначительно. Избежать этой трудности можно, предполагая, например, что дискретные состояния, участвующие в антирезонансе, принадлежат собственным центрам окраски. Как известно, в спектрах многих центров окраски наблюдаются узкие бесфонные линии, исчезающие при повышении температуры.

Во всяком случае, вопрос о природе дискретных состояний, участвующих в явлениях антирезонанса в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Dy}$, нельзя считать решенным однозначно и для его выяснения необходимы дальнейшие исследования.

Литература

- [1] M. J. Taylor. Phys. Rev. Lett., 23, 405, 1969.
- [2] U. Fano. Phys. Rev., 124, 1866, 1961.
- [3] A. Shibatani. Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, 25, 335, 1968.
- [4] M. D. Sturge. J. Chem. Phys., 51, 1254, 1969.
- [5] И. В. Степанов, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 168, 615, 1956.
- [6] П. П. Феофилов. ДАН СССР, 92, 545, 1953; Г. А. Тищенко, П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 482, 1956.
- [7] F. K. Fong. J. Chem. Phys., 41, 245, 1964.

Поступило в Редакцию 26 января 1970 г.

УДК 535.373.2

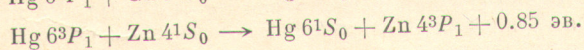
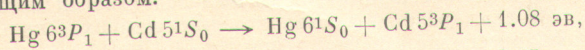
О ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ Hg-Cd И Hg-Zn

Э. К. Краулина, М. Г. Арман, С. Я. Лиена, Ю. А. Силинь и У. В. Янсон

В работах [1, 2] было указано на то, что передача энергии возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Cd и Hg-Zn происходит, вероятно, не за счет атомарных ударов второго рода, а в результате более сложного процесса, связанного с молекулярными образованиями.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований ширины спектральных линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм и дано сравнение длительности послесвечения линии Cd 326.1 нм при резонансной и сенсibilизированной флуоресценции.

Если предположить, что переход в состояния $\text{Cd} 5^3P_1$ и $\text{Zn} 4^3P_1$ при сенсibilизированной флуоресценции смесей Hg-Cd и Hg-Zn происходит за счет чисто атомарных ударов второго рода с $\text{Hg} 3^3P_1$, то такой процесс схематически можно записать следующим образом:



Так как уровень $\text{Hg } 6^3P_1$ лежит соответственно на 1.08 и 0.85 эв выше уровней $\text{Cd } 5^3P_1$ и $\text{Zn } 4^3P_1$, то при переносе энергии возбуждения ударами второго рода избыточная потенциальная энергия должна распределяться между соударяющимися атомами в виде кинетической энергии. При этом должен выполняться закон сохранения энергии и импульса [3]. Таким образом, атомы ртути и кадмия, а также цинка после соударения должны получить дополнительную скорость и спектральные линии Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм в сенсibilизированной флуоресценции должны быть расширены.

Экспериментально измерялась ширина спектральных линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм при сенсibilизированной флуоресценции и сравнивалась с шириной тех же линий при резонансной флуоресценции в идентичных условиях. Контуры линий флуоресценции были получены при помощи эталона Фабри—Перо. В работе использовались зеркала с диэлектрическими покрытиями. Коэффициент отражения для Zn 307.6 нм 84% и для Cd 326.1 нм 92%. Так как интенсивности линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм при сенсibilизированной флуоресценции очень малы, то в качестве дополнительного спектрального прибора использовался светосильный монохроматор ЗМР-3, приспособленный для фотографирования. Фотографирование осуществлялось на фотопластинках ORWO ZU-1, которые характеризуются высокой чувствительностью при больших экспозициях. Для исключения компонент сверхтонкой структуры линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм использовались четные изотопы Cd^{114} и Zn^{64} .

Ширина линии Cd 326.1 нм при сенсibilизированной флуоресценции оказалась равной 0.0013 ± 0.0003 нм. Измеренная ширина линии Cd 326.1 нм при резонансной флуоресценции в тех же условиях также составляла 0.0013 ± 0.0003 нм. Небольшая тенденция уширения линии при сенсibilизированной флуоресценции если и существует, то лежит в пределах ошибок измерений. Ожидаемое значительное уширение линий сенсibilизированной флуоресценции (в несколько раз по сравнению с резонансной флуоресценцией) в случае атомарных ударов второго рода при разности энергии 1.08 эв явно отсутствует.

Подобные результаты получены при измерении ширины резонансной линии Zn 307.6 нм при сенсibilизированной флуоресценции Hg—Zn и при резонансной флуоресценции паров цинка. Экспериментально измеренная величина ширины линии Zn 307.6 нм при сенсibilизированной флуоресценции составляет 0.0016 ± 0.0005 нм. Ширина этой же линии при резонансной флуоресценции в таких же условиях, как и при сенсibilизированной флуоресценции, имеет величину тоже 0.0016 ± 0.0004 нм. Никакого уширения линии Zn 307.6 нм в сенсibilизированной флуоресценции по сравнению с резонансной флуоресценцией в пределах ошибок измерений не получено. Эксперименты проводились при таких концентрациях невозбужденных атомов N_0 (Cd) и N_0 (Zn), когда для состояний $Cd\ 5^3P_1$ и $Zn\ 4^3P_1$ время между соударениями больше времени излучения. В этих условиях возбужденные атомы $Cd\ 5^3P_1$ и $Zn\ 4^3P_1$ быстрее излучают, чем сталкиваются с другими атомами. Это выполняется при рабочих концентрациях N_0 (Cd) $< 2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ и N_0 (Zn) $< 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. Кроме того, при таких концентрациях и сравнительно малых силах осцилляторов для линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм [4] практически не должна сказываться и реабсорбция. Отсутствие возможного искажения контура линии за счет реабсорбции было проверено экспериментально. С этой целью использовались два варианта возбуждения флуоресценции. В первом случае возбуждение осуществлялось вблизи стенки сосуда, через которую велась регистрация флуоресценции. Во втором случае заведомо был создан слой оптически невозбужденных атомов, через который проходила регистрируемая флуоресценция. В обоих случаях контур оставался одним и тем же, как по форме, так и по ширине.

Ширина аппаратной функции определялась по коэффициенту отражения зеркал [5]. Она определялась также экспериментально, путем фотографирования узких линий с тонкими кольцами между зеркалами. Оба метода получили результаты, хорошо согласующиеся между собой. Аппаратная ширина линии Zn 307.6 нм составляла 0.0003 нм и для линии Cd 326.1, 0.0002 нм. Истинная ширина линии была получена с помощью таблицы для контура Фойгхта [6].

Таким образом, наши опыты показывают, что отсутствует заметное уширение линий Cd 326.1 нм и Zn 307.6 нм при сенсibilизированной флуоресценции по сравнению с резонансной флуоресценцией в условиях, когда возбужденные атомы кадмия или цинка имеют малую вероятность отдать при столкновениях свою добавочную кинетическую энергию до высвечивания. Отсюда естественно предположить, что атомы $Cd\ 5^3P_1$ и $Zn\ 4^3P_1$ большой дополнительной кинетической энергией вообще не приобретают.

Чтобы судить о наличии или отсутствии роли долгоживущих состояний при передаче энергии возбуждения при сенсibilизированной флуоресценции, была сделана попытка провести непосредственные экспериментальные измерения длительности послеислучения линий при сенсibilизированной флуоресценции и сравнить их с такими же измерениями при резонансной флуоресценции при тех же условиях.

Для получения интенсивных световых импульсов в ультрафиолетовой области спектра (возбуждающих флуоресценцию) нами был использован метод электрической модуляции высокочастотного разряда в безэлектродных лампах. Для возбуждения сенсibilизированной флуоресценции смесей паров Hg—Cd и Hg—Zn применялись ртутные лампы. Для возбуждения резонансной флуоресценции Cd и Zn использовались кадмиевые и цинковые лампы.

Так как флуоресценция возбуждалась модулированным излучением, то была возможность экспериментально наблюдать формы как возбуждающих, так и флуоресцентных световых импульсов. Регистрирующая часть установки состояла из фотоэлектронного умножителя с катодным повторителем и осциллографа, на экране которого наблюдалась форма светового импульса. Амплитуды наблюдаемых световых импульсов были очень различны. Наименьшую амплитуду имели сигналы сенсibilизированной флуоресценции. Амплитуды сигналов резонансной флуоресценции и самих источников возбуждения выбирались равными амплитуде сенсibilизированной флуоресценции. Это достигалось изменением чувствительности регистратора.

У всех импульсов возрастающие фронты были близки между собой. Основные различия наблюдались в убывающей части импульса. Электрическая схема обеспечивала измерение длительностей убывающей части импульса порядка 0.1 мксек. Длительность же всех световых импульсов значительно больше. Так как длительность послесвечения светового импульса линии Hg 253.7 нм в самой лампе в наших условиях достаточно велика (~10 мксек.), то при сенсibilизированной флуоресценции, возбуждаемой этими лампочками, нет возможности наблюдать импульсы с меньшей длительностью послесвечения. Большая длительность послесвечения для линии Hg 253.7 нм в ртутных лампах объясняется, очевидно, процессами перемешивания возбужденных атомов по уровням Hg $6^3P_{0,1,2}$ и возможным пленением резонансного излучения. Экспериментально полученная длительность светового импульса для линии Cd 326.1 нм при сенсibilизированной флуоресценции больше, чем длительность возбуждающего светового импульса линии Hg 253.7 нм. Она больше также длительности того же импульса, как в кадмиевых лампах, так и при резонансной флуоресценции паров кадмия в тех же условиях. Из этого следует, что задержка излучения при сенсibilизированной флуоресценции происходит, вероятно, за счет процесса передачи энергии возбуждения от ртути к кадмию. Если это так, то при передаче энергии возбуждения от ртути к кадмию участвуют долгоживущие образования.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что передача энергии возбуждения от уровня Hg 6^3P_1 к уровню Cd 5^3P_1 происходит не за счет прямых ударов второго рода, а за счет долгоживущих промежуточных состояний, которые находятся в энергетическом резонансе с уровнем Cd 5^3P_1 . Таким промежуточным состоянием может быть метастабильная молекула Hg₂ (3O_u) [7].

Подобные выводы, вероятно, можно отнести и к передаче энергии возбуждения от Hg 6^3P_1 к Zn 4^3P_1 , что подтверждает измерения ширины линии Zn 307.6 нм. Длительность послесвечения линии Zn 307.6 нм из-за ее очень малой интенсивности при сенсibilизированной флуоресценции определить пока не удалось.

Литература

- [1] Э. К. Краулина, М. Г. Арман. *Опт. и спектр.*, 26, 511, 1969.
- [2] М. Г. Арман. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, сб. II, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1969.
- [3] А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы. ОНТИ, М.—Л., 1937.
- [4] С. Э. Фриш. *Оптические спектры атомов*. М.—Л., 1963.
- [5] С. Толанский. *Спектроскопия высокой разрешающей силы*. ИЛ, 1955.
- [6] F. Tudor Davies, J. M. Vaughan. *Astroph. J.*, 137, 1302, 1963.
- [7] McCoubrey. *Phys. Rev.*, 93, 1247, 1954.

Поступило в Редакцию 18 февраля 1970 г.