

тушенных растворах методом сдвига флуорометрической фазы [6].¹ На рисунке показаны полученные значения τ 2-нафтола в присутствии двух эфиров. Из рисунка видно, что уменьшение τ совпадает с падением интенсивности флуоресценции в этих же условиях. Процессы образования комплексов в возбужденном состоянии достаточно быстры, что придает тушению динамический характер. Известно [7], что константы комплексообразования 2-нафтола с эфирами малы (10 л/М) и незначительно отличаются друг от друга. Прямая оценка констант из спектров поглощения для растворов в толуоле невозможна из-за малости изменений спектра, а оценка для 2-нафтола в гексане дала следующие результаты: н.-бутиловый эфир муравьиной кислоты — 3.0 л/М, эфир щавелевой кислоты — 3.5 л/М, уксусный ангидрид — 1.0 л/М. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что для использованных эфиров изменения константы комплексообразования незначительны по сравнению с различиями в эффектах тушения теми же эфирами. Следовательно, различия в тушении флуоресценции 2-нафтола и карбазола определяются процессом дезактивации возбуждения в комплексе. Фактором, определяющим эти различия, является структура тушителя, степень сопряжения карбоксильной группы.

В соответствии с этим все использованные в работе эфиры были разделены по степени сопряжения карбоксильной группы с π -системой молекулы на три типа. К первому типу относятся эфиры сильно тушащие флуоресценцию, карбоксильная группа которых сопряжена через углеродный атом (сопряжение есть, порядок связи $C=O$ — 0.740); второй тип составляют эфиры слабо тушащие флуоресценцию, сопряжение развивается через эфирный кислород (сопряжение затруднено, порядок связи $C=O$ — 0.760—0.775); третий тип составляют алифатические эфиры не тушащие флуоресценцию (сопряжения нет, порядок связи $C=O$ — 0.830).²

Таким образом, не только наличие сопряжения функциональных групп, образующих Н-связь, с π -системами молекул необходимо для тушения, но и степень сопряжения определяет эффективность этого процесса.

В заключение автор приносит сердечную благодарность В. Л. Ермолаеву и А. В. Шабле за постоянное внимание к работе.

Литература

- [1] N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 459, 487, 1958.
- [2] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., **32**, 831, 1972.
- [3] А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Изв. АН СССР, сер. физ., 1972.
- [4] Г. В. Ратовский, Ю. А. Фролов, Л. И. Комарова. Изв. ВУЗов, сер. физ., № 1, 113, 1967.
- [5] А. Вайсбергер, П. Ф. Риддиг, Л. Тупф. Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
- [6] A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao. Appl. Spectr. Rev., **2**, 69, 1968.
- [7] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Ширков. Опт. и спектр., **19**, 79, 1965.
- [8] М. В. Базилевский. Метод МО и реакционная способность. Мир, М., 1969.

Поступило в Редакцию 21 февраля 1972 г.

УДК 539.186.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ Hg II λ 6150 Å ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЕЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ПРОХОДЯЩИМ ЧЕРЕЗ СМЕСЬ ГЕЛИЯ И РТУТИ

И. П. Богданова, В. Д. Марусин и В. Е. Яхонтова

Исследование интенсивностей линий, возбуждаемых при прохождении электронного пучка через газы, дает возможность изучать различные процессы передачи энергии между атомами [1]. В настоящей работе использовалась установка, описанная в [2]. Пучок электронов пропускаться через смесь гелия и ртути. Давление ртути 1.1×10^{-3} тора поддерживалось постоянным, а давление гелия p можно было менять. Газ возбуждался прямоугольными импульсами тока, и измерялась интенсивность линии Hg II ($^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$) λ 6150 Å как функция времени t , отсчитанного от начала (или после конца) импульса. Плотность тока i в импульсе равнялась 0.0016 а/см², энергия электронов — 100 эв.

¹ Автор сердечно благодарит Т. В. Веселову за измерения τ .

² Порядки связей рассчитывались методом МОХ со стандартными параметрами [8].

Установлено, что спад интенсивности I линии после прекращения возбуждения происходит по закону, близкому к экспоненциальному $I=I_0 \exp(-t/\tau_1^{(0)})$, где I_0 и $\tau_1^{(0)}$ — постоянные, зависящие от условий эксперимента. На рисунке 1 показана зависимость $\tau_1^{(0)}$ от длительности импульса T для $p=0.07$ и 0.14 тор.

На рисунке 2 показано увеличение интенсивности линии после начала возбуждения, полученное в эксперименте при $p=0.07$ тор. Интенсивность приведена в относительных единицах, причем за единицу принято ее значение, измеренное в стационарном режиме.

В то время, как спад интенсивности характеризуется временем $\tau_1^{(0)}$ порядка нескольких микросекунд, нарастание ее после начала импульса происходит значительно медленнее, так что за 100 мксек. интенсивность все еще заметно отличается от своего стационарного значения. Ясно, что наблюдаемые процессы спада и нарастания интенсивности не могут вызываться прямым возбуждением уровня $2P_{3/2}$ электронами, т. к. в случае прямого возбуждения время, характеризующее процессы, было бы радиационным временем жизни этого уровня и, следовательно, не зависело бы от условий эксперимента.

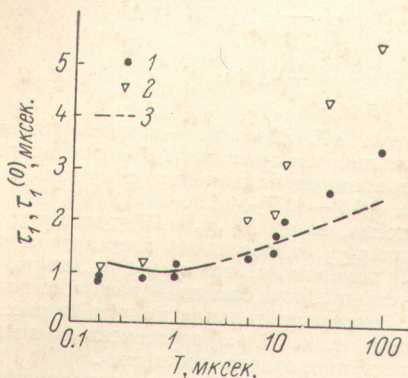


Рис. 1.

Экспериментальные данные: 1 — $p=0.07$; 2 — $p=0.14$ тор; расчет: 3 — $p=0.07$ тор.

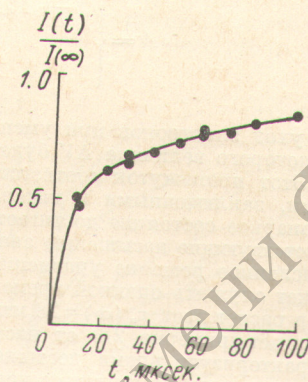
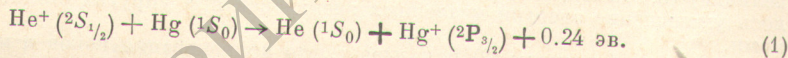


Рис. 2.

Отмеченные особенности поведения интенсивности линии 6150 \AA можно объяснить, если рассмотреть процесс накопления ионов в электронном пучке. Действительно, в присутствии гелия интенсивность линии 6150 \AA усиливается по сравнению с ее значением в чистой ртути [3]. Это усиление обусловлено образованием возбужденных ионов ртути при перезарядке ионов гелия на атомах ртути, происходящей по схеме



При давлении гелия, большем $5 \cdot 10^{-2}$ тора, интенсивность линии 6150 \AA практически полностью определяется процессом (1) и, следовательно, пропорциональна концентрации ионов гелия.

В условиях обсуждаемого эксперимента роль рекомбинации мала, так что концентрация ионов и вторичных электронов определяется скоростью их ухода на электроды в поле, созданном объемными зарядами. При давлениях выше 10^{-2} тора компенсация отрицательного объемного заряда электронов пучка ионами происходит очень быстро за время, меньшее 10^{-7} сек. Затем объемный заряд становится положительным, ионы ускоряются, а электроны захватываются полем и удерживаются в пучке, если их энергия меньше $e\Delta V$, где ΔV — разность потенциалов, характеризующая поле объемных зарядов. Уход захваченных полем электронов из пучка может происходить в результате того, что при обмене энергией в межэлектронных столкновениях образуются более быстрые электроны, энергии которых достаточны для преодоления разности потенциалов ΔV . Кроме того, если эта разность потенциалов в процессе накопления зарядов уменьшается, из пучка уйдут все электроны, энергии которых оказались теперь больше $e\Delta V$.

В соответствии со сказанным, накопление ионов и медленных электронов в пучке можно приближенно описать уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_{i1}}{dt} &= N_{01} \frac{i}{e} Q_1 - \frac{N_{i1}}{\tau_1}, & \frac{dN_{i2}}{dt} &= N_{02} \frac{i}{2} Q_2 - \frac{N_{i2}}{\tau_2}, \\ \frac{dN_e}{dt} &= \left(x_1 N_{01} \frac{i}{e} Q_1 + x_2 N_{02} \frac{i}{2} Q_2 \right) (\Delta V - A) - \frac{N_e}{\tau_e} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

при начальных условиях $N_{i1}|_{t=0} = N_{i2}|_{t=0} = N_e|_{t=0} = 0$. Здесь за начало отсчета времени принят момент, соответствующий $\Delta V=0$. В уравнениях (2) индекс 1 относится

к гелию, а индекс 2 — ко ртути; $N_{i1,2}$ и N_e — средние концентрации ионов и медленных электронов в объеме пучка; $N_{01,2}$ — концентрации невозбужденных атомов; $Q_{1,2}$ — эффективные сечения ионизации; e — заряд электрона; $\kappa_{1,2} \Delta V$ — отношение числа электронов, энергия которых меньше $e\Delta V$, ко всем электронам, образующимся при ионизации; $\tau_{1,2}$ и τ_e — среднее время пребывания в пучке ионов и медленных электронов ($\tau_{1,2} = L/v_{1,2}$, где $v_{1,2}$ — дрейфовая скорость иона в поле объемных зарядов, а L —

средний путь дрейфа иона к электроду; $\tau_e = \frac{\tau_{ee}}{\Delta N_e/N_e}$, где τ_{ee} — время передачи энергии при межэлектронных соударениях [4], а $\Delta N_e/N_e$ — доля электронов с энергией, превышающей $e\Delta V$, образовавшихся в результате таких столкновений).

Поле ΔV можно приближенно определить как разность потенциалов между центром пучка и электродами. Если считать пучок цилиндром с радиусом R и длиной $2L$, равномерно заряженным с объемной плотностью $\rho = e(N_{i1} + N_{i2} - N_e - N_n)$, то $\Delta V = \pi R^2 \rho [1/2 + \ln(L/R)]$, где N_n — концентрация электронов пучка.

В уравнениях (2) член

$$A = \begin{cases} \left| \frac{d}{dt} \Delta V \right| \Delta t & \text{при } \frac{d}{dt} \Delta V < 0 \\ 0 & \text{при } \frac{d}{dt} \Delta V \geq 0 \end{cases}$$

учитывает уход электронов при уменьшении ΔV . Здесь Δt — промежуток времени, в течение которого величина ΔV будет больше, чем значение ΔV в рассматриваемый момент t . Этот промежуток соответствует времени накопления в пучке электронов с энергиями, заключенными в интервале $e(\Delta V - d\Delta V) \div e\Delta V$.

Стационарное состояние достигается тогда, когда $N_{i1,2}$ и N_e достигнут насыщения. Соответствующие насыщению значения $\tau_{1,2}$, τ_e обозначим посредством $\tau_{1,2}(\infty)$, $\tau_e(\infty)$. Численное решение уравнений (2) показывает, что $\tau_{1,2} < \tau_e$, следовательно, $\tau_e(\infty)$ может служить оценкой времени установления стационарного состояния. Для $p = 0.07$ тор расчет дает $\tau_e(\infty) = 28$ мсек. Экспериментальная кривая на рис. 2 за это время достигает примерно 2/3 от насыщения, т. е. $\tau_e(\infty)$ действительно в некотором смысле характеризует время достижения стационарного состояния.

После прекращения импульса ионы уходят из пучка. Так как в эксперименте спад интенсивности, а значит и уменьшение концентрации ионов происходит по экспоненциальному закону, то $\tau_1^{(10)}$ постоянно и равно $\tau_1(T)$, т. е. времени жизни иона в момент обрыва импульса. На рисунке 1 показана зависимость $\tau_1(T)$, рассчитанная для $p = 0.07$ тор. Сплошная часть линии получена численным интегрированием уравнений (2), а штриховая — экстраполяцией вычисленной кривой к величине $\tau_1(\infty) = 2.5$ мсек, также найденной из системы (2).

При увеличении давления время τ_1 увеличивается из-за уменьшения подвижности ионов. В эксперименте (рис. 1) также получено увеличение времени $\tau_1^{(10)}$ от давления. Для $p = 0.14$ тор расчет дает $\tau_1(\infty) = 3.0$ мсек. Из измерений мы получаем большую величину (5.4 мсек). Это расхождение можно объяснить тем, что в расчете не учитывалось уменьшение энергии медленных электронов при упругих столкновениях с атомами.

Расчет по формулам (2) показывает, что концентрация ионов и медленных электронов может значительно превышать концентрацию электронов пучка. Так, при $p = 0.07$ тор в стационарном состоянии получаем $N_{i1} + N_{i2} = N_e = 3.1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, в то время как $N_n = 1.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Авторы благодарят С. Э. Фриша за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] И. П. Богданова, С. Э. Фриш. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы» «Наука», Л., 1970.
- [2] И. П. Богданова, В. Д. Марусин. Опт. и спектр., 20, 209, 1966.
- [3] В. С. Алейников. Опт. и спектр., 28, 31, 1970.
- [4] Ю. М. Каган. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы», «Наука», Л., 1970.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.