

броуновских переориентаций молекул в кристалле не представляется возможным по следующей причине. В спектре КР хлороформа (и бромформа) исследованные линии являются частично деполаризованными, однако броуновский вклад для этих линий не является доминирующим [3]. При температуре плавления хлороформа этот вклад не превышает 1 см^{-1} (то же относится и к бромформу).

С другой стороны, на основе механизма флуктуаций плотности указанные изменения ширины линий объясняются естественным образом. Действительно, так как $\delta \sim 1/c$, где c — скорость продольных ультразвуковых волн в среде, поведение δ должно отражать ход скорости звука при фазовом переходе кристалл—жидкость. Последняя в точке перехода резко уменьшается от значения в твердой фазе вещества к значению в жидкости. Оценка ожидаемых скачков ширины линий приблизительно соответствует наблюдаемым.

Таким образом, при изменении уровня флуктуаций плотности среды ширины линий, подверженных влиянию этого механизма уширения, могут существенно меняться. Это отчетливо наблюдается в случае фазового перехода кристалл—жидкость.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [2] А. Ф. Бондарев, А. И. Мардаева. Сб. «Спектроскопия диэлектриков и процессы переноса», 1, 102, Л., 1973.
- [3] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.

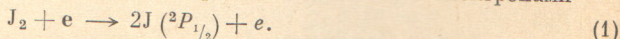
Поступило в Редакцию 5 апреля 1974 г.

УДК 539.186.2

ТУШЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ ИОДА В СОСТОЯНИИ $5p^5 \ ^2P_{1/2}$ МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Ю. А. Толмачев

Наличие отталкивательных термов молекулы J_2 , имеющих своим пределом два метастабильных атома в состоянии $5p^2P_{1/2}$ [1], позволяет предположить, что в газовом разряде возможно возбуждение этого уровня при столкновениях с электронами



Экспериментальным подтверждением эффективности процессов образования метастабильных атомов иода в газоразрядной плазме может служить работа [2], в которой

было наблюдеено свечение линии 1.315 мкм (переход $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$). Эта линия была наиболее яркой среди всех остальных в ближней ИК области спектра, несмотря на то что излучается она в результате магнитно-дипольного перехода и имеет очень малую вероятность [3].

В нашей работе были исследованы процессы тушения метастабильных атомов иода в газоразрядной плазме. С этой целью был поставлен следующий опыт. Разрядная трубка диаметром 20 или 30 мм заполнялась смесью паров иода с гелием. Давление иода могло варьироваться от 10^{-2} до 10^{-1} тор путем изменения температуры отстойка, в котором находились кристаллы перегнанного в вакууме иода. Давление гелия изменялось от 0.5 до 10 тор.

Рис. 1. Свечение линии 1.315 мкм при возбуждении импульсом длительностью 200 мксек.

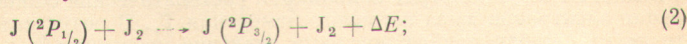
Масштаб осциллограммы: 1 деление — 50 мксек.

В смеси возбуждался тлеющий высокочастотный разряд, для чего на концы трубки были надеты внешние цилиндрические электроды. Помимо этих электродов в трубку были впаяны два внутренних, на которые подавался импульс напряжения приблизительно прямоугольной формы длительностью от 5 до 400 мксек. Задний фронт импульса имел длительность не более 1 мксек. Ток в импульсе составлял $0.1 \div 0.5$ а. С помощью фотоумножителя и фотодиода наблюдалось свечение линий гелия, полос J_2 , а также спектров II и III. Одновременно измерялись электронные параметры плазмы ВЧ разряда.

Зависимость яркости всех линий и полос, за исключением 1.315 мкм, от времени повторяла форму импульса тока. Последействие по длительности не превышало нескольких микросекунд. В то же время линия 1.315 мкм характеризовалась медленным нарастанием яркости и еще более медленным спадом (рис. 1). Скорость распада заселенности состояния $J(^2P_{1/2})$ сильно зависела от наличия или отсутствия ВЧ разряда. При неизменных внешних условиях она возрастала почти в два раза, когда высокочастотный разряд был включен (рис. 2).

Для того чтобы объяснить наблюдаемое изменение вероятности тушения уровня $J(^2P_{1/2})$, рассмотрим основные механизмы дезактивации метастабильных атомов. В отсутствие ВЧ разряда, как показывают оценки, ими будут:

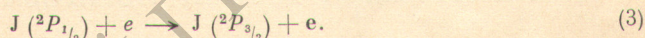
а) столкновения с молекулами пода $[^4]$



б) столкновения со стенками разрядной трубки, на которые возбужденные атомы попадают в результате диффузии. Здесь возможна как просто ударная дезактивация, так и связывание атомарного пода в молекулярные комплексы при взаимодействии с адсорбированными на стенках молекулами.

Вероятность разрушения атомов $J(^2P_{1/2})$ без ВЧ разряда, рассчитанная на основании данных работ $[4, 5]$, отличается от измеренной не более, чем в 1.5 раза, что указывает на правильность предложенной модели.

Включение ВЧ разряда может существенно изменить концентрацию молекул в разрядной трубке из-за нагрева газа и электронной диссоциации. Для контроля концентрации молекул измерялась по поглощению света в области $\lambda=490$ нм. Оказалось, что при $P_{He} \geq 2$ тор количество молекул J_2 изменяется не более, чем на 15–20%. Поскольку в этих же условиях вероятность гибели метастабильных атомов вследствие диффузии (при 100% аккомодации на стенке) не превышает 10% от вероятности тушения при столкновениях с молекулой J_2 , приходится сделать вывод, что в газоразрядной плазме существует добавочный механизм тушения атомов $J(^2P_{1/2})$. Наиболее вероятным является процесс



В отсутствие ВЧ разряда изменение концентрации атомов $J(^2P_{1/2})$ в последействии описывается соотношением

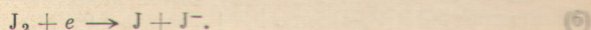
$$N(t) = N(0) e^{-[\alpha^d + N(J_2)k_2]}. \quad (4)$$

Если предположить, что в импульсе концентрация электронов значительно превосходит концентрацию в ВЧ разряде, то можно показать, что возбуждение электронным ударом из состояния $^2P_{1/2}$ и каскадные переходы не сказываются заметным образом на скорости перехода из одного состояния плазмы в другое. В этом случае

$$N'(t) = N'(0) e^{-[\alpha^d + N(J_2)k_2 + n_e k_3]}. \quad (5)$$

Здесь α^d — вероятность гибели метастабильных атомов вследствие диффузии, k_2, k_3 — константы скорости реакций (2) и (3), $N(J_2)$ — концентрация молекул J_2 , n_e — концентрация электронов. Из формул (4) и (5), следует, что произведя два измерения скорости затухания последействия на линии 1.315 мкм, мы можем определить константу $k_3 = \langle \sigma v_e \rangle$.

Распад заселенности состояния $^2P_{1/2}$ будет экспоненциальным только в том случае, если в течение процесса последействия концентрация электронов остается постоянной. Покажем правомочность такого допущения. В отсутствие дополнительного ВЧ поля после окончания импульса тока электронная температура быстро падает до величины порядка комнатной вследствие упругих столкновений с атомами гелия. В этих условиях происходит эффективное связывание свободных электронов в отрицательные ионы при реакции диссоциативного прилипания $[6]$



Оценка вероятности этого процесса в наших условиях дает величину порядка $10^8 - 10^9$ сек.⁻¹. Таким образом, свободные электроны в последействии будут отсутствовать. Отрицательные ионы, в свою очередь, за время $\sim 10^{-5}$ сек. рекомбинируют с положительными. Наиболее вероятным представляется процесс

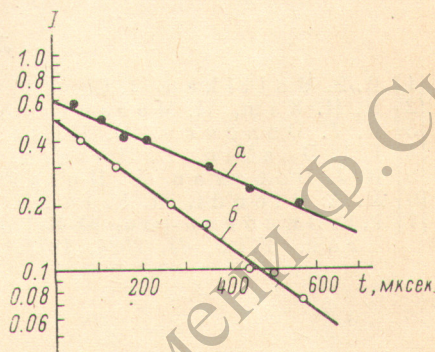
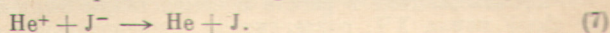


Рис. 2. Изменение яркости линии 1.315 мкм в последействии.

а — без ВЧ поля, б — при наличии дополнительного разряда.

Наложение ВЧ поля изменяет эту картину лишь в том отношении, что концентрация электронов падает не до нуля, а до некоторой величины n_e , характерной для ВЧ разряда. Устранение из объема «лишних» заряженных частиц обеспечивают реакции (6) и (7), так как в первые мгновения после прекращения импульса T_e сильно падает, несмотря на наличие добавочного разряда [7].

Нами получено значение константы скорости процесса тушения метастабильного состояния электронами $k_3 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек.}^{-1}$, что соответствует эффективному сечению 10^{-16} см^2 . Значение константы получено для средней энергии электронов $6-8 \text{ эв}$.

Случайные ошибки определения k_3 обусловлены в основном плохой воспроизводимостью условий возбуждения и погрешностями определения n_e . Кроме того, в связи с наличием бегущих страт появляются систематические ошибки определения концентрации электронов из-за неточного измерения T_e . В результате действия этих систематических ошибок полученное нами значение константы k_3 может быть завышено по сравнению с истинным в 1.2—1.5 раза.

В заключение автор приносит свою благодарность С. Э. Фришу за постоянное внимание к работе, а также Н. П. Пенкину за полезную дискуссию.

Литература

- [1] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 55, 288, 1971.
- [2] H. H. Kim, H. Marantz. Appl. Opt., 9, 359, 1970.
- [3] R. J. Donovan, D. Husain. Progr. Chem., 468, 423, 1971.
- [4] I. J. Deakin, D. Husain. J. Chem. Soc. Farad. Trans II 68, 1603, 1972.
- [5] R. J. Donovan, D. Husain. Adv. Photochem., 8, 1, 1971.
- [6] M. A. Biondi, R. E. Fox. Phys. Rev., 109, 2012, 1958.
- [7] Г. К. Виноградов, Ю. Б. Голубовский, В. А. Иванов, Ю. М. Каган. ЖТФ, 43, 2584, 1973.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1974 г.

УДК 548.0 : 535

ОКОЛОАКТИВАТОРНЫЕ V_K -ЦЕНТРЫ В ГАЛОГЕНИДАХ КАЛИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

А. Ф. Нечаев, В. П. Авдонин и Б. Т. Плаченов

Основными радиационными дефектами в монокристаллах KCl-Ag и KBr-Ag при 78° К являются V_K - и Ag^0 -центры [1-3]. При прогреве предварительно возбужденных ионизирующим излучением кристаллов происходит делокализация аксиальнорелаксированных дырок, которые в процессе миграции могут захватываться ионами серебра с образованием Ag^{++} -центров [4-7]. Нами было показано [8], что генерация Ag^{++} -центров в основном происходит не в области делокализации V_K -центров, а при более высоких температурах, что указывает на наличие неких эффективных центров перезахвата дырок (ЦПД).

Для выяснения природы ЦПД исследовалась зависимость накопления Ag^{++} - (в KCl-Ag и KBr-Ag) и ЦПД (в KBr-Ag) от температуры частичного отжига кристаллов, облученных β -частицами ($Sr^{90} + Y^{90}$) при 78° К (методику эксперимента см. в [9]). Концентрация дырочных центров определялась по интенсивности вспышки характерной люминесценции ($\sim 4.5 \text{ эв}$ в KCl-Ag, ~ 4.4 и 2.3 эв [8] в KBr-Ag).

На рисунке (кривые 1а и 1б) хорошо видно, что при температурах делокализации V_K -центров увеличение концентрации дважды ионизированных ионов серебра сравнительно невелико. Вторая стадия пересадки дырок, характеризующаяся возрастанием Ag^{++} -центров более чем на порядок, наблюдается в температурном интервале 270÷300° К в KCl-Ag и 220÷260° К в KBr-Ag.

Напротив, ЦПД эффективно образуются при температурах делокализации релаксированных дырок (кривая 3а), а разрушение этих центров (280° К в KCl-Ag и 225° К в KBr-Ag) приводит к созданию избыточной концентрации Ag^{++} -центров.

Хорошая корреляция полученных зависимостей с кривыми неизотермической релаксации ЭПР V_K -центров [10] (кривые 2а и 2б) позволяет предположить, что центром перезахвата является V_K -центр, имеющий в ближайшем окружении точечный дефект кристаллической решетки (на изменение окружения указывает уширение линий спектра ЭПР [10]). Такими дефектами, в принципе, могут быть примесные ионы или катионные вакансии.

Использованные в работе монокристаллы выращивались по методу Стокбаргера из солей марки ХЧ, подвергнутых дополнительной очистке [11, 12], и содержали не