

- [1] F. W. Quell. Appl. Optics, 5, 633, 1966.
 [2] Ю. Н. Белзев, А. М. Киселев, М. А. Новиков. Изв. вузов, радио-физика, 13, 765, 1970.
 [3] Б. В. Жданов, А. И. Ковригин, М. С. Першин. ПТЭ, № 3, 206, 1972.
 [4] И. Б. Ватрищак, Л. Н. Сомс, А. А. Тарасов. ЖТФ, 44, 1055, 1974.
 [5] Р. Дитчберн. Физическая оптика. Изд. «Наука», М., 1965.
 [6] J. W. Evans. J. Opt. Soc. Am., 48, 142, 1958.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1974 г.

УДК 539.196.2

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ

А. З. Девдариани

При создании инверсной заселенности в газовой фазе большую роль может играть диссоциация молекул при столкновениях с возбужденными атомами $A^* + B_2 \rightarrow A + B + B^*$ с образованием атома в возбужденном состоянии [1]. Этот процесс является одним из немногих примеров перехода значительной части энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию атомов.

Оценим сечение процесса для случая столкновения с атомом A^* , находящимся в резонансно возбужденном состоянии. Диссоциацию будем считать следствием оптически разрешенного перехода из основного состояния молекулы на отдельный отталкивательный терм в соответствии с принципом Франка—Кондона. Вероятность диссоциации в единицу времени W при фиксированном расстоянии R между атомом и молекулой есть

$$W(R) = 2\pi |\langle f | V | i \rangle|^2, \quad (1)$$

здесь $|i\rangle$ — волновая функция начального состояния (атом в резонансно возбужденном состоянии с энергией возбуждения ω , молекула в основном), $|f\rangle$ — конечного (атом в основном состоянии, молекула диссоциировала на B и B^* с кинетической энергией относительного движения $\omega - \omega_B$). Считая, что R , ответственные за переход, достаточно велики, для взаимодействия V можно взять диполь-дипольный член в разложении электростатического потенциала взаимодействия между атомом и молекулой, при этом волновые функции $|i\rangle$ и $|f\rangle$ будут являться простым произведением соответствующих атомных и молекулярных. В полученном на основе (1) полном сечении нужно будет еще провести усреднение по начальным и суммирование по конечным состояниям, однако, как следует из рассмотрения Смирновым [2] случая ионизации, результат практически не изменится, если усреднение будет проведено уже в формуле (1). Поэтому, считая произвольной ориентацию дипольных моментов перехода в атоме и молекуле, получим

$$W = \frac{4}{3} \pi \frac{(D_{if}^A)^2 (D_{if}^B)^2}{R^6}, \quad (2)$$

а для сечения диссоциации с основного колебательного уровня в приближении прямолинейного пролета со скоростью v

$$\sigma_{pd}^0 = \pi \Gamma \left(\frac{3}{5} \right) \left[\frac{\pi^2 (D_{if}^A)^2 (D_{if}^B)^2}{2v} \right]^{2/5} = 3.7 \left(\frac{c^2 p_d f}{\omega^2 v} \right)^{2/5}, \quad (3)$$

σ_{pd} — сечение фотодиссоциации молекулы на данный отталкивательный терм, f — сила осциллятора для резонансного перехода в атоме A .

Формула (3) в точности совпадает с полученным в [2] сечением ионизации при столкновении резонансно возбужденного атома с атомом или молекулой. Такое совпадение является следствием одинакового характера взаимодействия, а также формального сходства сечений фотоионизации и фотодиссоциации. Разница по сравнению с атомным случаем в том, что D_{if}^B в (2) содержит фактор Франка—Кондона.

Если ω соответствует энергии перехода в молекуле по принципу Франка—Кондона, то σ_d^0 при тепловых скоростях и характерных f и v много больше газокинетического. Например, при столкновении $\text{Xe} ({}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0) + \text{O}_2 (X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-)$, что соответствует полосе поглощения Шумана—Рунге, по данным [4, 5], получим $\sigma_d^0 \sim 4.3 \times 10^{-15} \text{см}^2$. При этом образуются атомы $\text{O} ({}^1D)$ с кинетической энергией в 0.7 эв.

Оценим сечение диссоциации σ_d^n с колебательного уровня n при неизменной энергии возбуждения атома. Для оценки D_f^B можно воспользоваться формулой (2) работы [3].¹ В практически важном случае $F/M^{1/2}\omega_0^{3/2} \gg 1$ (F — сила на отталкивательном терме, ω_0 — частота нулевых колебаний) получаем

$$\sigma_d^n = \sigma_d^0 \left[\frac{1}{2^n n!} \left(\frac{4F^2}{M\omega_0^3} \right)^n e^{-2n} \right]^{2/5}. \quad (4)$$

Как следует из (3) и (4), σ_d уменьшается с увеличением энергии возбуждения и повышением колебательной температуры.

Если энергия возбуждения атома близка к потенциалу ионизации молекулы, то диссоциация идет через множество отталкивательных и ридберговских термов, так что в (1) нужно провести суммирование по всем этим термам. Все дальнейшие выкладки остаются теми же, и мы приходим к (3), где, однако, нужно заменить σ_{rad} на сечение фотопоглощения. В этом случае σ_d соответствует безызлучательному тушению A^* с образованием B^* в различных состояниях. Например, для $Ag(1P_1 \rightarrow 1S_0) + O_2$, используя данные из [4, 5], получим $\sigma_d \sim 3.4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Характерная особенность сечения фотопоглощения вблизи порога фотоионизации — немонотонная зависимость от ω , причем расстояние между максимумами порядка энергии колебательного кванта [6]. Эту же немонотонность по (4) будет повторять и σ_d . Поэтому, изменяя колебательную температуру, можно в 4–5 раз изменить и σ_d .

Экспериментальная проверка полученных зависимостей может быть выполнена по методу, использованному в [7] для изучения возбуждения H_2 при столкновении с $Ag(1P_1)$.

Автор благодарен Н. П. Пенкину за предложение темы, Ю. И. Демкову, И. В. Комарову, В. Д. Объякову за обсуждение.

Литература

- [1] В. Р. Беннет. Усп. физ. наук, 81, 119, 1963.
- [2] Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. § 3.5. Атомиздат, М., 1968.
- [3] Л. И. Поддубный. ЖЭТФ, 47, 558, 1964.
- [4] P. G. Wilinon. Can. J. Phys., 45, 1709, 1967.
- [5] K. Watanabe. J. Chem. Phys., 25, 965, 1956.
- [6] М. Мак-Даниель. Процессы столкновений в ионизованных газах, гл. 7. Изд. «Мир», М., 1967.
- [7] E. H. Fink, D. Wallach, C. V. Moore. J. Chem. Phys., 56, 900, 3608, 1972.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.

УДК 535.33 : 548.0

СПОНТАННОЕ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ ФТОРФОСФАТА СВИНЦА

А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, В. А. Федоров и П. П. Феофилов

В работе [1] сообщалось о выращивании и некоторых свойствах монокристаллов ряда фторфосфатов и фторванадатов, в частности фторфосфата свинца $Pb_5(PO_4)_3F$. В настоящей заметке приводятся результаты спектрально-люминесцентного исследования кристаллов $Pb_5(PO_4)_3F$, активированных неодимом, и опытов по получению в них генерации вынужденного излучения.

Кристаллы выращивались путем вытягивания из расплава ($T_{пл.} = 1050^\circ \text{C}$) в инертной атмосфере в установке с индукционным нагревом платиновых тиглей. Номинальная концентрация ионов Nd^{3+} , введенных в шихту в виде окисла, составляла 1.0 мол.%; фактическая концентрация была, по-видимому, существенно ниже.

Как отмечалось в [1], на основании полученных дебаеграмм кристаллы $Pb_5(PO_4)_3F$, выращенные из расплава, не имеют структуры апатита, что не согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования порошков, синтезированных при 600°C [2]. Исследование спектров люминесценции неодима в $Pb_5(PO_4)_3F$, результаты которого приведены на рисунке, также показывает, что они существенно различаются как по характеру штарковского расщепления термов, так и по распределению интенсивности

¹ Формула (2) в [3] приведена неточно. Числовой коэффициент перед вторым членом в экспоненте нужно заменить на единицу.