

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Оптические спектры бинарных смесей инертных газов

Г.Н. Герасимов

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований свойств гетероядерных димеров инертных газов. Основное внимание уделено спектрам вакуумной ультрафиолетовой области. Показано, что основная доля энергии возбуждения, запасенная низкотемпературной плазмой бинарных смесей, излучается гетероядерными димерами в узкой полосе спектра вблизи атомных резонансных линий.

PACS numbers: 33.20.Ni, 34.20.-b, 34.50.Gb

Содержание

1. Введение (155).
 2. Эмиссионные спектры гетероядерных ионов (156).
 3. Эмиссионные вакуумные ультрафиолетовые континуумы гетероядерных димеров (159).
 4. Узкополосные эмиссионные вакуумные ультрафиолетовые спектры бинарных смесей инертных газов (161).
 5. Вакуумные ультрафиолетовые спектры поглощения двойных смесей инертных газов (162).
 6. Потенциальные кривые возбужденных состояний гетероядерных двухатомных молекул (163).
 7. Экспериментальные исследования структуры термов возбужденных гетероядерных молекул (164).
 8. Экспериментальные исследования структуры эмиссионных вакуумных ультрафиолетовых спектров смесей инертных газов (166).
 9. Моделирование узкополосных вакуумных ультрафиолетовых спектров гетероядерных молекул (170).
 10. Механизм возбуждения гетероядерных димеров (171).
 11. Перспективы исследований спектров гетероядерных молекул инертных газов (173).
 12. Заключение (174).
- Список литературы (174).

1. Введение

Оптические спектры инертных газов относятся к числу наиболее простых и хорошо исследованных. Изучение структуры и свойств их электронных оболочек сыграло важную роль в становлении и развитии атомной и молекулярной теории [1], помогло разрешить фундаментальные проблемы строения микромира [2] и космоса [3],

стало основой для многочисленных приложений. Стремление объяснить оптический спектр гелия привело выдающегося советского физика В.А. Фока к введению самосогласованного поля в теорию атома, ставшего значительной вехой в развитии современной квантовой теории, а использование спектроскопических свойств инертных газов позволило реализовать целый класс важнейших практических применений.

Представление о спектрах инертных газов в последние годы значительно расширилось благодаря экспериментальным и теоретическим исследованиям их бинарных смесей. Основное содержание настоящего обзора представляет собой рассмотрение работ, посвященных этой тематике.

Исследования спектров смесей инертных газов в значительной степени стимулировались развитием области спектроскопии, связанной с созданием некогерентных и когерентных источников излучения вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра. С первых шагов развития ВУФ-спектроскопии широкое распространение получили лабораторные источники монохроматического ВУФ-излучения, так называемые резонансные лампы, основанные на использовании излучения резонансно-возбужденных атомов инертных газов. Эти излучатели, обладая целым рядом достоинств, имеют принципиальные недостатки. В частности, попытки увеличить мощность монохроматического излучения за счет роста давления рабочего газа приводят к эффекту "пленения" резонансного излучения, уменьшению эффективной вероятности радиационного перехода и, как следствие этого, к падению интенсивности монохроматического излучения. Все большая доля резонансно-возбужденных атомов с ростом давления превращается, в основном за счет процесса трехчастичной конверсии, в возбужденные двухатомные молекулы (димеры) инертного газа. Эффективность этого преобразования высока, она увеличивается пропорционально квадрату давления рабочего газа. Таким образом, энергия резонансно-возбужденных атомов инертных газов становится энергией возбужденных димеров. Как известно, димеры инертных газов относятся к классу молекул, именуемых

Г.Н. Герасимов. Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия 12, Российская Федерация
Тел. (812) 328-46-08 (427)
E-mail: gen@gg13091.spb.edu

Статья поступила 7 мая 2003 г.,
после доработки 29 октября 2003 г.

эксимерами — их основное, невозбужденное состояние является несвязанным. Спектроскопические переходы с верхнего связанного на нижний отталкивательный терм приводят к излучению широких, практически бесструктурных спектров, молекулярных континуумов. Оказалось, что "типично атомные" инертные газы в возбужденном состоянии ведут себя как молекулярные, излучая интенсивные сплошные спектры. Начиная с 30-х годов минувшего столетия источники сплошного излучения ВУФ-области спектра, основанные на коротковолновом излучении эксимерных молекул инертных газов, получили широкое применение. Природа этих спектров, их свойства и основанные на этих свойствах приложения широко обсуждались в литературе [4–11].

В последние годы значительно возрос интерес к спектрам смесей инертных газов. Привлекательность этого интересного объекта вызвана тем, что гетероядерные димеры, образующиеся в низкотемпературной плазме смесей, с высокой эффективностью преобразуют энергию, запасенную гомоядерными димерами, в узкополосное ВУФ-излучение, когда основная доля энергии аккумулируется гомоядерными димерами и затем трансформируется в узкополосное излучение гетероядерных димеров. Изучение этой цепочки процессов представляет значительный научный интерес, выходящий за пределы предмета рассмотрения настоящего обзора. Он связан с необходимостью изучения структуры термов гетероядерных молекул, исследования механизма их рождения, возбуждения и оптимизации параметров излучения.

Помимо чисто научной привлекательности этого объекта, внимание к спектрам смесей объясняется еще и тем, что в большинстве практических приложений инертные газы применяются, как правило, в смесях с другими газами. Авторы работы [12], например, ставят задачу, используя физические свойства плазмы смесей инертных газов, создать наиболее эффективные когерентные и некогерентные источники излучения ВУФ-диапазона. За счет использования излучательных свойств низкотемпературной плазмы смесей инертных газов осуществляется расширение спектральной области излучения ультрафиолетовых континуумов [13]. Разработка плоского телевизионного экрана на основе использования ВУФ-излучения смесей инертных газов в так называемых индикаторных панелях рассматривается в работах [14–16]. Смесей инертных газов применяются также в мощных промышленных озонаторах и высоковольтных коммутаторах [15].

Перечень упомянутых приложений далеко не исчерпывает всех примеров практического использования физических свойств смесей инертных газов, но даже приведенное перечисление демонстрирует разноплановость и оригинальность решаемых проблем. В каждом из рассмотренных случаев используются разнообразные физические свойства смесей инертных газов. Несмотря на широкое применение низкотемпературной плазмы смесей в практических приложениях, основная доля научных публикаций относится к описанию физических свойств плазмы чистых инертных газов. Таким образом, описание свойств низкотемпературной плазмы простых смесей представляет собой задачу, которую нужно решить в первую очередь. Назрела необходимость систематизировать сведения о строении и свойствах гетероядерных димеров инертных газов, без знания которых трудно обойтись как в фундаментальных исследова-

ниях, так и многочисленных практических приложениях.

В настоящем обзоре обсуждаются лишь выполненные в последние десятилетия работы, которые посвящены исследованию структуры термов и спектров бинарных смесей инертных газов. Значительное внимание уделено спектрам ВУФ-диапазона, к изучению которых обращались многие исследователи в надежде создать эффективные источники коротковолнового диапазона, включая и лазеры.

2. Эмиссионные спектры гетероядерных ионов

Эксперименты, в которых изучались спектры возбужденных инертных газов и их смесей, относятся к числу традиционных. Использовались различные методы возбуждения при заполнении исследуемого объема смесями инертных газов различного процентного состава. В ранних исследованиях наиболее интересные и неожиданные результаты получены при изучении смесей, когда концентрации газов в смесях были близки по величине, а общее давление газа колебалось в пределах от нескольких торр до нескольких сотен торр. При этом наилучшие результаты в основном достигались при использовании "жестких" методов возбуждения.

В числе первых систематических и целенаправленных оригинальных публикаций, посвященных изучению необычных эмиссионных спектров смесей, следует отметить работу [17], в которой рассматриваются спектры бинарных смесей гелия и неона в диапазоне длин волн 360–700 нм. Возбуждались очень чистые газы (уровень неконтролируемых примесей по оценке авторов не превышал 10^{-5} %) в прикатодной области тлеющего разряда при давлении 10 торр и силе тока 10 мА. В спектре излучения смеси, наряду с хорошо известными и изученными атомными линиями гелия и неона, молекулярными полосатыми спектрами гелия [18], линиями расплывчатого молибдена (материал катода), были зарегистрированы две достаточно широкие неизвестные полосы. Они располагались в диапазоне длин волн от 427,0 нм до 423,5 нм и от 414,4 нм до 396,4 нм, с максимумами излучения вблизи 423,7 нм и 410,1 нм. Отличительная особенность указанных полос заключалась в невозможности связать их происхождение ни с чистым гелием, ни с чистым неоном. По мнению авторов работы [17], неизвестные полосы могли принадлежать только молекуле, содержащей атомы гелия и неона, вероятнее всего, — гетероядерной двухатомной молекуле HeNe. К сожалению, авторы не смогли указать термы, спектроскопические переходы между которыми дают наблюдавшиеся полосы. Используя ту же методику эксперимента, тем же авторам вскоре удалось зарегистрировать две неизвестные полосы в смеси 50 %Ag с 50 %Xe [19]. Полосы имели резкую длинноволновую границу с максимумами интенсивности, лежащими вблизи 508,1 нм и 496 нм. Как и в предыдущем случае, сделан вывод, что неизвестные полосы принадлежат смешанной молекуле AgXe, хотя термы наблюдаемого спектроскопического перехода тоже не указаны. Рисунок 1 демонстрирует фрагмент денситограммы спектра, полученного в [19]. Эмиссионный спектр представляет собой типичную молекулярную полосу, однако, по заключению авторов работы, природа его происхождения не ясна. Асимпто-

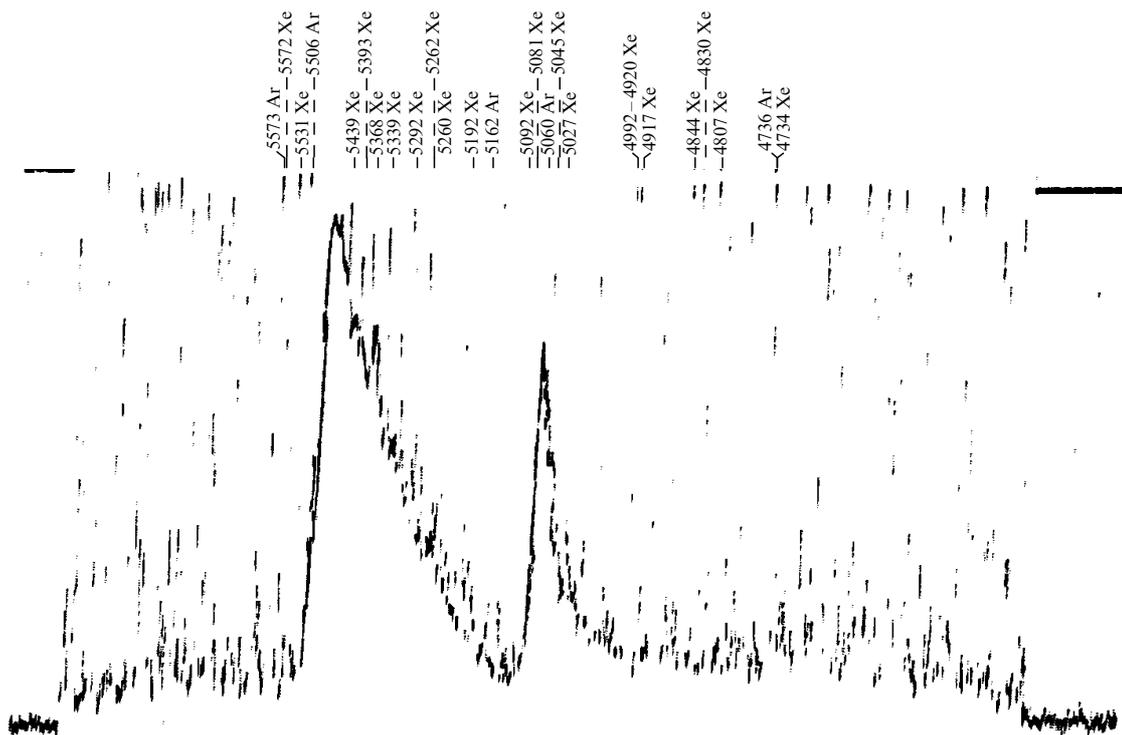


Рис. 1. Фрагмент денситограммы спектра двойной смеси аргона (50 %) и ксенона (50 %), полученного в работе [17]. Две отчетливо наблюдаемые молекулярные полосы, по мнению авторов работы, не могли быть объяснены ни наличием неконтролируемой примеси, ни молекулярными переходами чистого криптона или аргона.

тами термов, формирующими этот спектр, не могли быть ни атомные термы аргона, ни термы ксенона.

В работе [20] были зарегистрированы "загадочные" эмиссионные полосы нескольких газовых смесей, в том числе впервые получены спектры, принадлежавшие бинарным смесям криптона и ксенона. Газовые смеси возбуждались пучком быстрых электронов (50 кэВ). В смеси криптона и ксенона наблюдалась новая интенсивная полоса с резкой длинноволновой границей, лежащей вблизи 495 нм. В той же публикации приведены ранее наблюдавшиеся спектры смеси аргона и ксенона. Зарегистрированы и две новые полосы с максимумами излучения при 550 нм и 510 нм. Используя ту же методику возбуждения смесей, автор работы [21] проанализировал спектры видимого диапазона, излучаемые различными бинарными смесями газов, в том числе и смесями Ar-Xe, Ar-Kr, Kr-Xe. Полученные результаты полностью подтвердили выводы работ [17–20] о наличии новых полос излучения смесей Ar-Xe и Kr-Xe. Помимо этого здесь обнаружены и полосы, принадлежавшие смеси Kr-Ar. На рисунке 2 показаны спектры, полученные в работе [21]. Тщательность, с которой были выполнены эксперименты, позволила авторам работ [17–21] обоснованно утверждать, что все новые полосы излучения принадлежат бинарным гетероядерным молекулам. Показано, что они не могут быть приписаны каким-либо другим молекулам, присутствующим в исследуемом объеме в качестве неконтролируемых примесей. Тем не менее в работе [21], как и в предыдущем случае, еще не были указаны термы, объясняющие происхождение наблюдавшихся новых молекулярных полос.

Качественно новый шаг в изучении спектров гетероядерных молекул видимого диапазона сделан в работе

У. Tanaka с соавторами [22], объяснившей природу возникновения спектров бинарных смесей. Авторы [22] изучили спектры излучения разрядов различного типа: импульсный и непрерывный дуговой разряд, положительный столб и прикатодную область разряда постоянного тока, разряд в полом катоде, микроволновый и высоковольтный разряд Тесла. Установлено, что новые неидентифицированные полосы возникают в основном при высокой температуре электронов в исследуемом объеме, а именно в импульсном дуговом разряде, в прикатодной области тлеющего разряда и в разряде полого катода. Отдельные полосы наблюдались в микроволновом разряде и в разряде Тесла. Новых полос не наблюдалось в дуговом непрерывном разряде и в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока, где температура электронов ниже, чем в других исследованных случаях.

Еще в 1959 г. было сделано предположение [19], что наблюдаемые полосы следует связывать, скорее, с ионами, чем с нейтральными частицами. Наблюдения, выполненные в работе [22], подтвердили это предположение. Проведя систематические измерения положения полос и их структуры, а также сопоставив их со структурой ионных термов, авторы работы [22] сделали следующее заключение о природе возникновения новых молекулярных полос. Обсуждаемые спектры могут быть объяснены переходами между ионизованными гетероядерными молекулами с передачей заряда от одного атома молекулярного иона другому по схеме



здесь A , B и A^+ , B^+ — атомы и ионы инертных газов соответственно; A^+B — молекулярный ион, состоящий

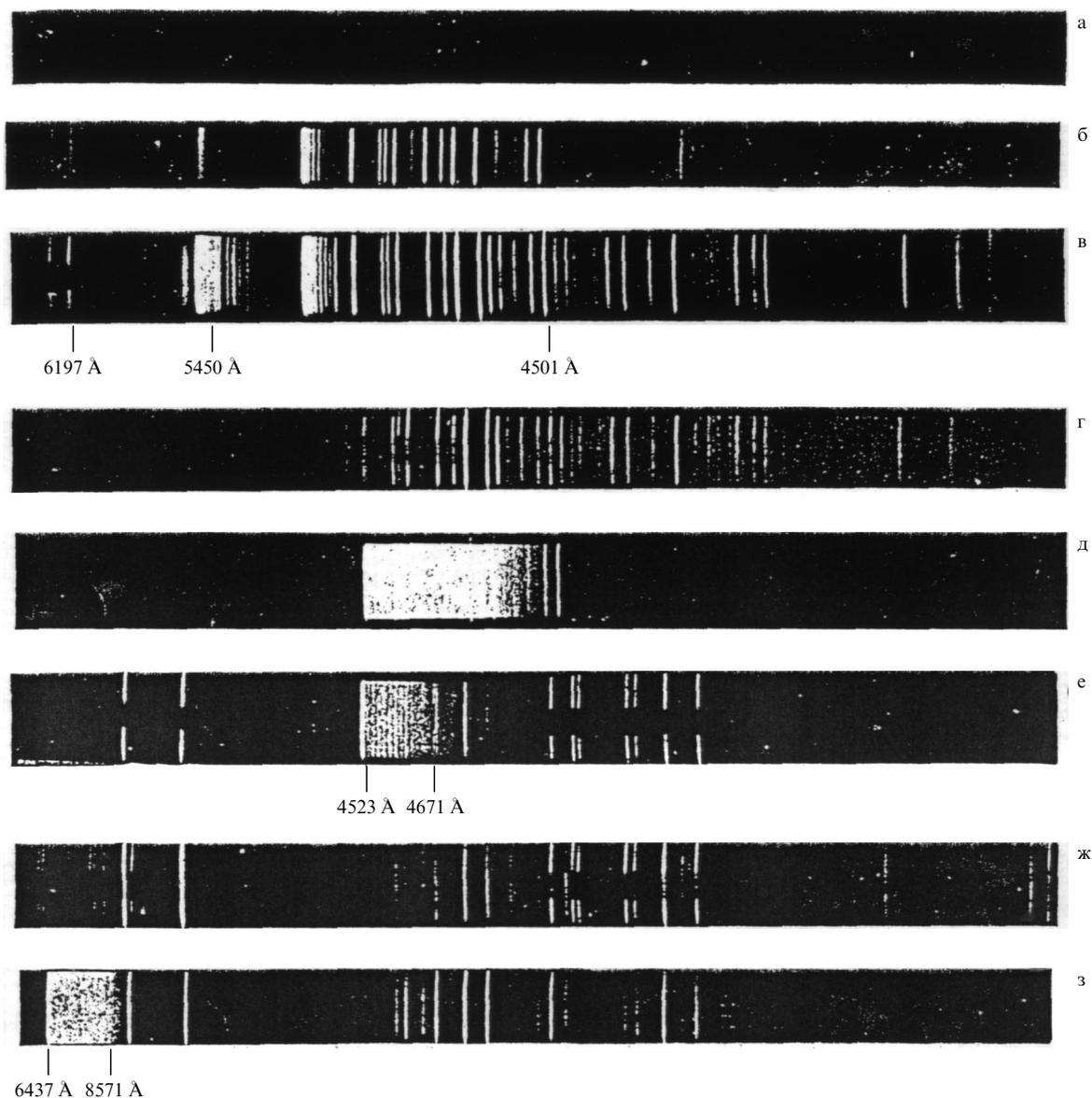


Рис. 2. Спектры аргона, криптона и ксенона и их двойных смесей, полученные в работе [21]: (а) Ar (100 торр); (б) Ar (180 торр) + Xe (20 торр); (в) Ar (20 торр) + Xe (180 торр); (г) Xe (200 торр); (д) Kr (80 торр) + Xe (70 торр) (полоса переэкспонирована); (е) Kr (80 торр) + Xe (70 торр); (ж) Kr (200 торр); (з) Ar (100 торр) + Kr (200 торр). Наблюдаемые на рис. (б, в, д, е, з) молекулярные полосы, по заключению авторов работы, принадлежат гетероядерным димерам. В работе не указаны термы, между которыми происходят молекулярные переходы.

из иона A^+ и атома B ; AB^+ — молекулярный ион, состоящий из атома A и иона B^+ .

На рисунке 3 в качестве примера показаны некоторые термы возбужденных атомов гелия и неона и термы невозбужденных однократных ионов. Здесь же представлена схема возникновения полос, соответствующих переходу



Длины волн, вычисленные из разности энергий между состоянием иона He^+ и двумя состояниями иона Ne^+ , равны 410,15 и 423,73 нм. Положения максимумов излучения соответствующих полос, полученных экспериментально, равны 409,8 и 423,6 нм, что в пределах долей процента совпадает с расчетными величинами. Подобные совпадения получены авторами работы [22] и для

других пар атомов. В таблице, представленной в работе [22], приведены экспериментальные значения длин волн максимумов излучаемых полос для всех исследованных пар инертных газов.

На рисунке 4 схематично показаны основные термы и спектроскопические переходы между ними, объясняющие возникновение новых спектров, наблюдавшихся в работах [17–22]. Из экспериментальных результатов, приведенных в [22], можно видеть, что необычные полосы возникают в различных областях спектра в удивительном соответствии с результатами вычислений, основанных на нахождении разности энергий между ионными состояниями атомов смеси. Результаты вычислений совпадают с наблюдаемыми спектральными областями появления этих полос в пределах нескольких процентов. Помимо этого обращает на себя внимание факт совпадения разности энергий состояний ионов с

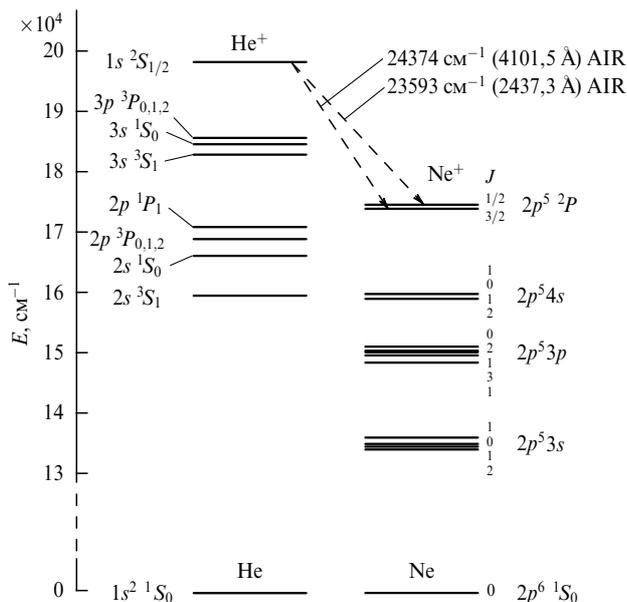


Рис. 3. Термы атомов гелия и неона (самые верхние возбужденные состояния гелия и неона опущены). Авторы работы [22] впервые указали, что исследуемые молекулярные полосы смеси гелия и неона могут быть объяснены переходами типа $AB^+ - BA^+$ между ионизованными гетероядерными молекулами. В предположении, что энергии диссоциации молекулярных ионов He^+Ne и $HeNe^+$ равны, по разности энергий невозбужденных молекулярных ионов He^+ и Ne^+ рассчитаны предполагаемые длины волн переходов между основными состояниями гетероядерных ионов He^+Ne и $HeNe^+$. Расчетные длины волн совпадают с экспериментально наблюдаемыми с погрешностью не более долей процента. E — энергия; J — квантовое число уровня; сверху справа указаны длины волн для воздуха.

разностью энергий полос излучения. Перечисленные совпадения нельзя считать случайными, они подтверждают идею авторов работы [22] о том, что природа полос излучения связана с переходами типа $A^+B \Leftrightarrow AB^+$.

Таким образом, в работе [22] дано аргументированное толкование природы возникновения молекулярных полос, долгое время остававшихся необъясненными. Показано, что происхождение загадочных полос, излучаемых бинарными смесями инертных газов, связано со спектроскопическими переходами между различными состояниями гетероядерных молекулярных ионов. Последующие работы [23–25] подтвердили эти выводы, а также продолжили и развили тезис о происхождении и свойствах описываемых молекулярных полос. Результаты этих работ пока не нашли непосредственного воплощения в практических приложениях, однако их значение для понимания природы излучения смесей, структуры и свойств гетероядерных молекул трудно переоценить.

3. Эмиссионные вакуумные ультрафиолетовые континуумы гетероядерных димеров

Из всех эмиссионных спектров гетероядерных димеров давно известны и достаточно хорошо исследованы широкополосные спектры, излучаемые в ВУФ-области спектра [26–32]. Эти спектры излучаются вблизи атомной резонансной линии более тяжелого атома смеси, с ее длинноволновой стороны. Ширина континуумов гетероядерных молекул составляет несколько нанометров. В работах [26–32] дано объяснение природы возникновения этих спектров. Показано, что спектры обусловлены спектроскопическими переходами из связанного возбужденного состояния гетероядерных молекул на отталкивательную часть основного состояния, подобно тому, как это происходит в гомоядерных димерах (см., например, [5]). На рисунке 5 представлен спектр излучения барьерного разряда в смеси криптона и ксенона из работы [33]. Импульсный барьерный разряд возбуждался в газовой смеси, заполняющей отпаивную разрядную трубку прямоугольного сечения с окном из фтористого магния. Разряд осуществлялся между стенками

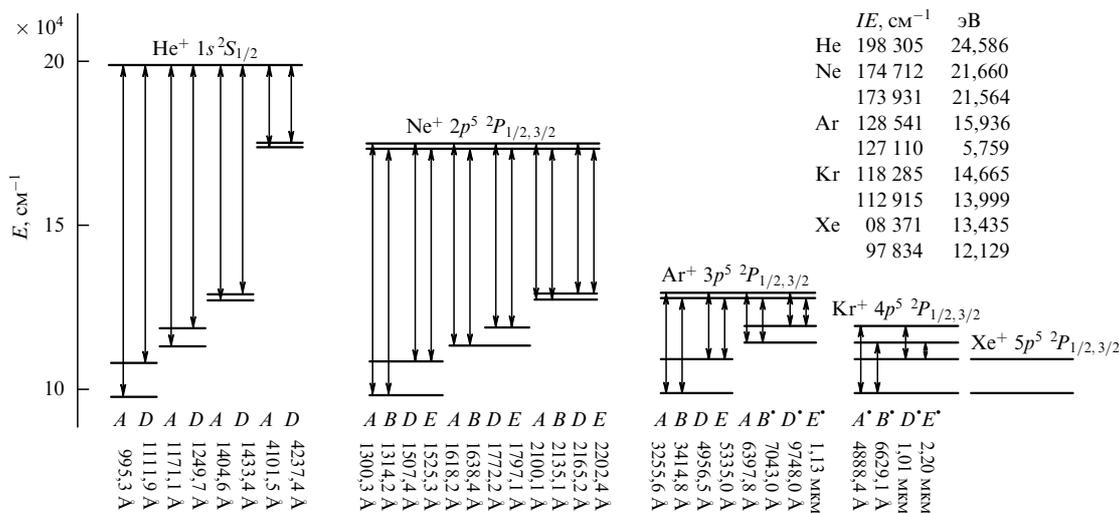


Рис. 4. Диаграмма и таблица значений энергии ионизации IE атомов инертных газов и длины волн, соответствующие разностям энергий ионизации между парами атомов. На схеме указаны все длины волн возможных парных комбинаций ионов инертных газов. A, B, D, E — типы молекулярных полос, введенные авторами работы [22] (черным кружочком помечены полосы, предсказанные авторами, но не полученные ими экспериментально). (Из работы [22]).

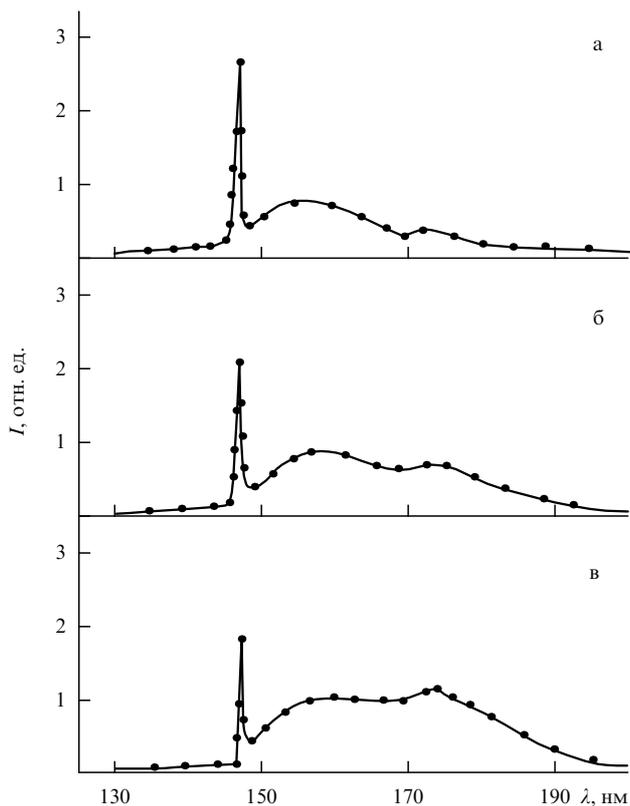


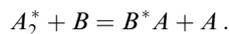
Рис. 5. ВУФ-спектр смеси криптона и ксенона, возбуждаемого в барьерном разряде [33]. Общее давление смеси 400 гПа, концентрация примеси ксенона 0,2 % (а), 0,5 % (б), 1 % (в). Широкополосный спектр смеси состоит из двух перекрывающихся континуумов — с максимумом интенсивности при 150–160 нм, принадлежащего гетероядерной молекуле $KrXe^*$, и с максимумом интенсивности при 170–175 нм, принадлежащего гомоядерной молекуле ксенона Xe_2^* . Возрастание концентрации примеси от 0,2 % до 1 % приводит к "перетеканию" энергии возбуждения, накопленной возбужденным криптоном, через возбужденное состояние гетероядерной молекулы $KrXe^*$ в излучение континуума гомоядерного димера ксенона Xe_2^* .

трубки, к внешней стороне которой плотно прижимались металлические электроды. Электрическое питание подавалось от высоковольтного генератора синусоидального напряжения на частоте 20 кГц. Не останавливаясь на особенностях данного типа разряда, представляющего собой один из наиболее эффективных способов возбуждения эксимерных молекул, отметим следующее. При общем давлении газовой смеси 400 гПа и концентрации ксенона 0,2 % доминирует континуум гетероядерной молекулы $KrXe^*$ (с максимумом интенсивности вблизи 156 нм). Увеличение концентрации примеси от 0,4 % до 1 % приводит к росту интенсивности континуума и одновременно к перераспределению энергии излучения в пользу континуума с максимумом интенсивности в области 172–175 нм. Спектр с максимумом интенсивности в этой области принадлежит гомоядерному димеру ксенона. Следует отметить, что появление широкополосных спектров гетероядерных молекул характерно для любых способов возбуждения смеси при концентрациях примесей более тяжелого инертного газа выше 0,1 % и при полном давлении бинарной смеси более нескольких десятков торр. Процессы, вызывающие появление широкополосных ВУФ-спектров гетероядерных молекул, подробно обсуждались во многих работах (см., например,

[28–34]). Механизм возбуждения этих спектров в низкотемпературной плазме смесей на качественном уровне понятен. Он обусловлен цепочкой элементарных процессов, приводящих на первой стадии к возбуждению атомов основного газа. В результате процессов трехчастичной конверсии на последующих стадиях формируются гомоядерные димеры, излучающие широкие, хорошо известные континуумы. Затем при столкновениях с атомами примеси возбужденные атомы и молекулы основного газа частично теряют энергию возбуждения. На конечной стадии трансформации спектра возбужденные атомы примеси конвертируются в гетероядерную молекулу. Схематически эта последовательность реакций выглядит следующим образом:



Здесь A^* , A , A_2^* — возбужденные атомы, невозбужденные атомы и гомоядерные димеры основного газа соответственно; B^* , B , B^*A — возбужденные атомы, невозбужденные атомы примеси (более тяжелого атома) и гетероядерные димеры соответственно. Вероятно, образование гетероядерных молекул возможно и в реакции



Помимо "очевидной" последовательности реакций (1–3), приводящих к образованию излучающих гетероядерных молекул B^*A , в ряде работ рассматриваются и более сложные цепочки процессов, влияющих на формирование возбужденных гетероядерных молекул. Например, в работе [32] при анализе кинетики процессов, приводящих к излучению широких спектров гетероядерных молекул в смеси $Ar-Kr$, рассматривается свыше 30 элементарных процессов. В схеме кинетических процессов [34], учитывающих динамику возбуждения и девозбуждения ВУФ-спектра барьерного разряда в смеси криптона и ксенона, насчитывается более 100 элементарных процессов. При этом система нестационарных кинетических уравнений баланса для определения плотностей компонент плазмы имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = F_i^+ - F_i^-, \quad (4)$$

где i — число компонент плазмы, а F_i^+ и F_i^- — суммарные потоки заселения и разрушения компонент плазмы. Привлечение большого числа реакций при решении кинетических уравнений, описывающих динамику процессов, протекающих в плазме смеси, дает возможность получить лучшее согласие между расчетом и экспериментом. Однако кажущееся на первый взгляд эффективным использование как можно большего числа элементарных процессов может оказаться неоправданным. Причиной этого является неточность знания констант скоростей элементарных процессов, используемых в расчете. Описываемый подход эффективен, лишь когда известны с необходимой точностью все константы скоростей элементарных процессов, учитываемых в модели. В противном случае результат решения может давать искаженные данные о концентрациях компонент плазмы, и трудности работы с большими системами дифференциальных уравнений оказываются неоправданными.

Таким образом, природа возникновения широкополосных континуумов понятна на качественном уровне и удовлетворительно обосновывается теоретическими расчетами.

4. Узкополосные эмиссионные вакуумные ультрафиолетовые спектры бинарных смесей инертных газов

Переходя от хорошо изученных мощных широкополосных ВУФ-спектров гетероядерных молекул к обсуждению исследованных в последние годы интенсивных узкополосных ВУФ-спектров, прежде всего нужно отметить следующее. Современные представления о природе интенсивных узкополосных эмиссионных ВУФ-спектров, возникающих в возбужденной газовой смеси вблизи резонансных линий инертных газов, складывались в течение последних десятилетий. Начало систематическим исследованиям положено авторами работ [35–37], изучавшими в 70-х годах ВУФ-спектры бинарных смесей инертных газов. Наряду с известными широкополосными спектрами гетероядерных молекул, упоминавшимися в разделе 3, в цитируемых работах обнаружены интересные особенности излучения ВУФ-спектров смесей. Эти особенности зафиксированы в случаях, когда в качестве примеси использовалась малая добавка (менее 0,1 %) более тяжелого газа. Цитируемые работы внесли важный вклад в понимание природы наблюдаемых спектров и положили начало широкомасштабным исследованиям этого интересного явления многими научными группами. Показано, что практически независимо от способа возбуждения (изучалось возбуждение смесей электрическими разрядами, пучками электронов и тяжелых частиц) излучаемый ВУФ-спектр смеси резко отличается от спектра чистого газа, несмотря на низкую концентрацию вводимой в объем примеси более тяжелого газа. Характерный для чистых инертных газов, известный непрерывный ВУФ-спектр, излучаемый гомоядерными молекулами, резко уменьшается в интенсивности. Одновременно с этим вблизи резонансной линии атома примеси возникает интенсивное узкополосное излучение, долгое время принимавшееся за излучение крыльев резонансной линии.

На рисунке 6 представлен один из результатов работы [35] — фрагмент эмиссионного ВУФ-спектра, возбуждаемого в криптоне, содержащем небольшую добавку ксенона. Примесь ксенона (0,25 торр) в криптоне, составлявшая примерно 0,04 %, тем не менее, приводила к значительному изменению спектра излучения. Вместо широкого, практически бесструктурного континуума гомоядерной молекулы криптона, простирающегося от 120 нм до 180 нм, с максимумом интенсивности около 150 нм [29], наблюдается интенсивный пик излучения, локализованный вблизи резонансной линии ксенона 146,96 нм. Интенсивность спектра вблизи 147 нм оказалась настолько высокой по отношению к другим частям ВУФ-спектра, что авторы работы для того, чтобы показать изменение широкополосного спектра гомоядерного димера криптона в широком диапазоне длин волн, вынуждены были использовать насыщенный режим работы системы регистрации в области 147 нм.

Спектры излучения других инертных газов с примесью ксенона дают похожий результат [32], а именно, континуум основных газов смеси практически отсут-

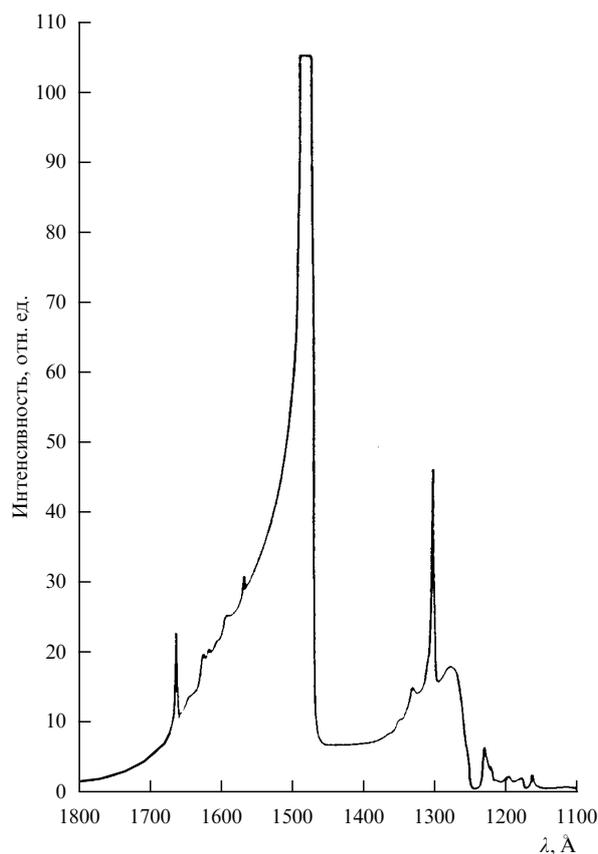


Рис. 6. Спектр смеси криптона и ксенона [35]. Общее давление смеси 600 торр, концентрация примеси ксенона 0,04 %. Рисунок демонстрирует радикальные изменения в спектре криптона при добавлении малой примеси ксенона. Вместо непрерывного бесструктурного континуума в спектре доминирует узкополосное излучение, принимавшееся авторами за излучение резонансных линий ксенона.

ствует, в то время как максимум интенсивности вблизи 147 нм доминирует. Детальные исследования ВУФ-спектров излучения других смесей инертных газов [32–38] подтвердили обнаруженную закономерность. Континуумы гомоядерных молекул основного газа с малыми добавками более тяжелых газов затухают, в то время как узкополосные спектры, локализованные вблизи резонансных линий атомов примеси, увеличивают свою интенсивность. Авторы работ [35–37] предположили, что в исследованных смесях происходит передача энергии возбуждения от атомов и молекул основного газа атомам примеси более тяжелого газа. При этом энергия излучения смеси трансформируется из широкополосного излучения гомоядерной молекулы основного газа в узкополосное излучение, локализованное в крыльях резонансной линии атома примеси. Эффективное сечение процесса передачи энергии возбуждения, найденное на основании анализа экспериментальных данных, оказалось равным $10^{-14} - 10^{-13} \text{ см}^2$ (т.е. на 2–3 порядка величины больше сечения обычного газокинетического процесса).

Понимание научной и прикладной важности наблюдаемого явления привлекло к его изучению большое число исследователей. Целью последовавших вскоре работ [38–41] являлось детальное изучение механизма передачи энергии возбуждения от атомов и молекул основного газа атомам примеси. В отличие от пионер-

ских работ [35–37] здесь не только анализировался вид спектра смесей, но и проводились кинетические исследования, позволявшие вычислять вероятность передачи энергии из анализа динамики изменения концентраций различных компонент плазмы. В целом эти работы подтвердили основные выводы о высокой эффективности дезактивации основного газа при добавлении в него малых концентраций более тяжелого инертного газа.

Из всего многообразия полученных данных наиболее привлекательным фактом оказывается высокая эффективность трансформации энергии, запасенной гомоядерными молекулами в узкую полосу, что дает основание использовать ее при создании эффективных источников ВУФ-излучения, включая лазеры. Решение последней задачи стало в последние годы предметом исследования многих научных групп.

5. Вакуумные ультрафиолетовые спектры поглощения двойных смесей инертных газов

Практически одновременно с изучением узкополосных эмиссионных спектров (с отставанием примерно в 5 лет) были зарегистрированы абсорбционные ВУФ-спектры бинарных смесей с рекордно высоким на тот момент времени спектральным разрешением. Спектры поглощения исследовались группами Y. Tanaka и M. Castex [42–48]. Многочисленные и тщательные эксперименты, описываемые в этих публикациях, охватывают все возможные парные комбинации инертных газов. В результате проведенных исследований в ВУФ-спектрах поглощения наряду с другими особенностями обнаружены узкие полосы, локализованные вблизи резонансных линий. Высокое качество полученных спектров (использовались классические ВУФ-спектрометры с дифракционными решетками со спектральным разрешением на уровне $\sim 0,01 \text{ \AA}$), сопоставление полученных абсорбционных спектров бинарных смесей со спектрами поглощения чистых газов и тщательный анализ экспериментальных результатов позволили авторам обоснованно сделать следующее важное утверждение. Все узкополосные структуры вблизи резонансных линий принадлежат гетероядерным димерам — двухатомным молекулам, состоящим из атомов разных инертных газов. На рисунке 7 в качестве примера представлены ВУФ-спектры поглощения бинарных смесей ксенона с гелием, неоном и аргоном [44]. Здесь приведены лишь спектры, лежащие вблизи первой резонансной линии ксенона $\lambda = 129,559 \text{ нм}$, давление ксенона в поглощающей ячейке длиной 20 см равнялось 0,1 торр, а давление других газов составляло 6, 162 и 486 торр. Использование техники высокого разрешения в сочетании с измерениями спектров при разных длинах и температурах поглощающих сред позволило обнаружить и зафиксировать тонкую структуру узких полос поглощения, появляющихся в спектрах смесей инертных газов вблизи их резонансных линий.

Наблюдавшиеся узкополосные спектры поглощения бинарных смесей в течение значительного времени не отождествлялись с какими-то конкретными спектроскопическими переходами гетероядерных молекул из-за отсутствия надежных данных о возбужденных состояниях этих молекул. Попытки представить вид потенциальных кривых, объясняющих наблюдаемые узкополосные спектры, предпринимались в работах [45–48].

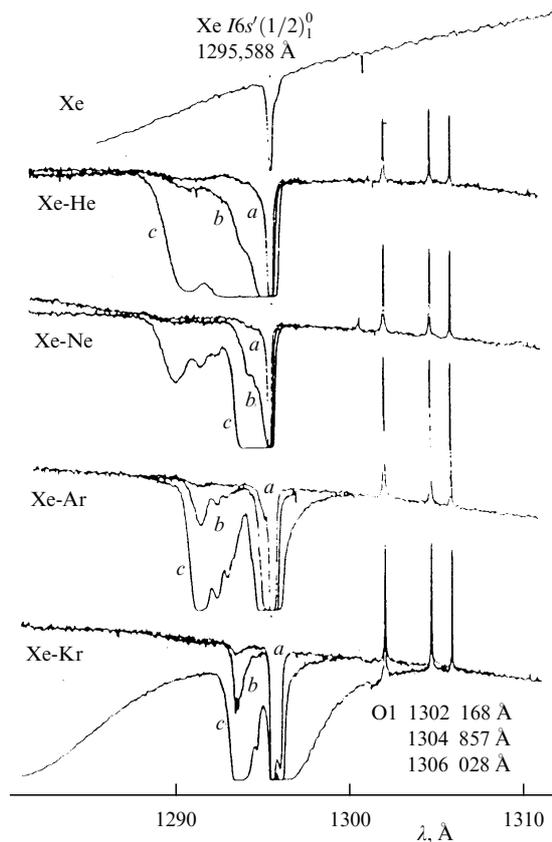


Рис. 7. Спектры поглощения смеси ксенона с гелием, неоном, аргоном и криптоном [44]. Наблюдаемые вблизи резонансной линии ксенона $1295,588 \text{ \AA}$ ($\text{Xe } 16s'(1/2)_1^0$) структуры обусловлены поглощением гетероядерных молекул из основного слабосвязанного состояния. Давление ксенона в смесях составляло 0,1 торр, а давление гелия, неона, аргона и криптона — 2, 162, 486 торр (кривые *a*, *b*, *c* соответственно). На спектре виден известный триплет кислорода O1 1302,168 Å, 1304,857 Å, 1306,028 Å.

Как известно, вид молекулярной полосы определяется потенциальными кривыми верхнего и нижнего состояния. Наличие узких полос в спектрах поглощения двойных смесей означает, что соответствующие спектроскопические переходы должны осуществляться между двумя связанными состояниями, обладающими малой энергией диссоциации. Локализация спектров вблизи резонансной линии и их малая ширина позволяет сделать и другой вывод, а именно такие особенности спектра могут объясняться тем, что асимптотами молекулярных состояний на больших межъядерных расстояниях должны быть резонансные атомные состояния. К моменту появления работ [46–48] уже были известны публикации, например, [49, 50], содержащие надежные данные о потенциальных кривых возбужденных и основных состояний гомоядерных димеров инертных газов. Что касается потенциальных кривых гетероядерных димеров инертных газов, позволяющих объяснить наблюдаемые узкополосные ВУФ-спектры поглощения, то ко времени появления работы [48] информация о таких кривых практически отсутствовала. Лишь в единственной, незадолго до того опубликованной работе [51] приводились потенциальные кривые основных состояний гетероядерных димеров. Отличительная особенность этих кривых состоит в том, что наряду с отталкивательной частью на

малых межъядерных расстояниях, они обладают неглубоким минимумом на больших межъядерных расстояниях. Глубина этого минимума достигает 150 см^{-1} для димера KrXe и не превышает 100 см^{-1} для димеров, в которых одним из атомов является гелий или неон. При этом основное состояние молекулы KrXe содержит около десятка колебательных уровней, в то время как минимум на потенциале взаимодействия гелия с неоном столь мал, что не имеет колебательных уровней. К сожалению, информация о потенциальных кривых возбужденных состояний гетероядерных димеров, которые могли бы быть использованы для объяснения экспериментальных спектров поглощения, в то время отсутствовала.

Автор работы [48] на основании анализа абсорбционных спектров, полученных экспериментально, предложил для верхнего возбужденного состояния, участвующего в формировании узкополосного спектра, такой вид потенциальной кривой, который в принципе мог бы объяснить наблюдавшиеся спектры. Согласно оценке, приведенной в работе [48], это состояние для молекул ArXe^* и KrXe^* должно обладать энергией диссоциации порядка 70 см^{-1} и 120 см^{-1} соответственно и тем же равновесным межъядерным расстоянием, что и невозбужденное состояние. Полученная в работе [48] оценка нуждалась в подтверждении независимыми экспериментами или теоретическими расчетами.

Эксперименты с ВУФ-спектрами поглощения бинарных смесей инертных газов сыграли важную роль в понимании природы гетероядерных молекул, впоследствии они оказались одними из ключевых в объяснении природы эмиссионных узкополосных структур.

6. Потенциальные кривые возбужденных состояний гетероядерных двухатомных молекул

Абсорбционные эксперименты с бинарными смесями инертных газов позволили предположить, что среди потенциальных кривых возбужденных гетероядерных димеров должны существовать слабосвязанные состояния с большими межъядерными равновесными расстояниями. Однако точный расчет потенциалов парных взаимодействий инертных газов (особенно тяжелых) представляет собой трудоемкую задачу из-за сложности строения электронной оболочки взаимодействующих атомов. Этот расчет ограничивался мощностью вычислительных машин. По этой причине решение поставленной задачи до определенного времени было возможно только на основе использования приближенных методов расчета. Результаты приближенных методов вычисления потенциалов взаимодействия, полученные в ранних работах, позволили объяснить природу возникновения широкополосных ВУФ-спектров, однако они не смогли объяснить механизм появления узкополосной структуры ВУФ-спектров бинарных смесей инертных газов. Ответ на этот вопрос получен с помощью метода эффективного оператора, предложенного в работах [52–54] и адаптированного для случая инертных газов в [55–65]. Рассматривались состояния тяжелых инертных газов (именуемых в [55–65] квазимолекулярными) $X[np^5(n+1)^{1,3}P_j] - Y(^1S_0)$, где $X, Y = \text{Ar, Kr, Xe}$. Наиболее интересными представляются два атомных состояния, являющихся асимптотами молекулярных

термов при бесконечном удалении атомов. Прежде всего речь идет о резонансном атомном состоянии 3P_1 , служащим основой молекулярного резонансного состояния $\Omega = 0^+(^3P_1)$ (0_u^+ для гомоядерных молекул при $X = Y$), и метастабильном атомном состоянии 3P_2 , формирующим молекулярное метастабильное состояние $1(^3P_2)$ (1_u для гомоядерных молекул при $X = Y$). Для связанных состояний 0_u^+ , 1_u гомоядерных молекул Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* найдены величины энергии диссоциации, примерно равные $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$. Для гетероядерных молекул 0^+ и 1 они заметно меньше и составляют порядка $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ для пары $(\text{Xe}^* - \text{Ar})$ и $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ для пары $(\text{Xe}^* - \text{Kr})$.

На рисунке 8 показаны фрагменты потенциальных кривых взаимодействия атомов $\text{Kr}(4^1S_0)$ и $\text{Xe}(6^3P_1, 6^3P_2)$, а также $\text{Kr}(4^1S_0)$ и $\text{Xe}(5^1S_0)$. При построении кривых использовались параметры из [49–51, 64]. Отличительной особенностью приведенных на рис. 8 результатов в сравнении с результатами предшествующих работ является наличие неглубокой ямы на молекулярном состоянии 1 . Положение минимума этого состояния практически совпадает с положением минимума основного состояния молекулы KrXe (4^1S_0 и 5^1S_0). По мнению авторов работы [63], эти кривые можно считать подобными для всех парных комбинаций тяжелых инертных газов $X[np^{3,4,5}(n+1)^3P_1] - Y(^1S_0)$ и $X[np^{3,4,5}(n+1)^3P_2] - Y(^1S_0)$ с тем отличием, что энер-

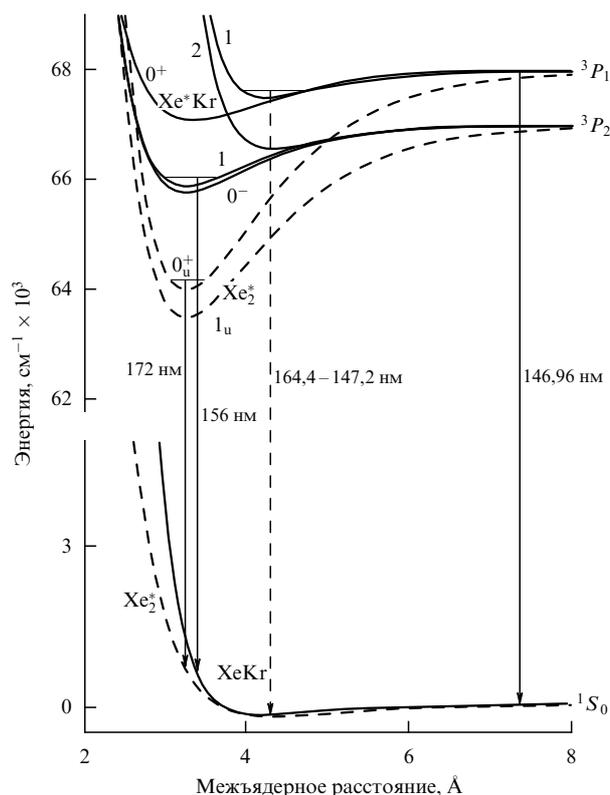


Рис. 8. Фрагмент потенциальных кривых взаимодействия криптона и ксенона, построенных с использованием параметров из работ [49–51, 64]. Штриховыми кривыми показаны термы гомоядерного димера Xe_2^* ; $0, 0^+, 0^-, 0_u^+, 1, 1_u$ и 2 — возбужденные состояния молекул; $^3P_1, ^3P_2, ^1S_0$ — состояния атома ксенона. Спектроскопические переходы между слабосвязанными возбужденным состоянием 1 и основным состоянием 0^+ объясняют узкополосную структуру вблизи резонансной линии атомарного ксенона $146,961 \text{ нм}$.

гия диссоциации имеет меньшую величину для более легких молекул.

Спектроскопические переходы гетероядерных молекул между возбужденными состояниями $0^+(^3P_1)$, $1(^3P_2)$ и основным состоянием 0^+ дают уже упоминавшиеся в разделе 3 широкие континуумы. Появление широких бесструктурных спектров обусловлено тем, что переходы из связанного верхнего состояния осуществляются на расталкивательную часть нижнего состояния. Обычно в эксперименте наблюдаются одновременно два налагающихся друг на друга континуума — континуумы гомоядерного и гетероядерного димера. Оба континуума лежат со стороны длинноволнового крыла резонансной линии более тяжелого газа смеси. Например, для гетероядерной молекулы Xe^*Kr непрерывный спектр лежит со стороны длинноволнового крыла резонансной линии ксенона 146,96 нм и имеет пологий максимум излучения примерно при 153–156 нм [31, 32], континуум излучения гомоядерного димера ксенона имеет максимум примерно при 172–174 нм [4, 5] (см. рис. 5).

Как отмечалось выше, особенность потенциалов, изображенных на рис. 8, состоит в том, что состояния $1(^3P_1)$ и $2(^3P_2)$ имеют очень мелкую яму с большим равновесным расстоянием по сравнению с состояниями $0^+(^3P_1)$ и $1(^3P_2)$. Спектроскопические переходы из состояния $1(^3P_1)$ и $2(^3P_2)$ на основной уровень 0^+ должны давать значительно более узкий спектр, чем спектр, соответствующий переходу из $0^+(^3P_1)$ в состояние $1(^3P_2)$. В данном случае минимумы состояний $1(^3P_1)$ и $2(^3P_2)$ проецируются точно на связывающую часть основного слабосвязанного состояния 0^+ , что и обуславливает узость спектра, лежащего вблизи резонансной линии. Для корректной идентификации наблюдаемых узких эмиссионных ВУФ-спектров гетероядерных молекул необходимо достаточно точно знать потенциалы состояний, переходы между которыми формируют спектр. Наиболее надежно известны потенциалы основных состояний гетероядерных димеров [50, 51]. Для возбужденных состояний надежность имеющихся литературных данных не столь высока. Впервые информация об ориентировочных параметрах возбужденных слабосвязанных состояний (см. раздел 5) приведена в работе [48]. Этот результат получен из анализа собственных абсорбционных экспериментов. В работе [66] некоторые данные получены на основании анализа эмиссионных ВУФ-спектров. Впервые теоретические расчеты, показавшие существование слабосвязанных возбужденных состояний с относительно большими равновесными расстояниями (примерно совпадающими с равновесными расстояниями основных состояний), выполнены в большом цикле расчетных работ [55–65]. До последнего времени получение надежных данных о потенциальных кривых тормозилось ограниченной точностью теоретических вычислений. Это связано с тем, что типичные значения энергий диссоциации таких состояний составляют 50–150 см^{-1} ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$ для молекулы Xe^*Kr), в то время как абсолютные значения энергии термов достигают 10^5 см^{-1} ($\sim 70000 \text{ см}^{-1}$ для молекулы Xe^*Kr). Иначе говоря, погрешность расчета потенциалов возбужденных состояний не должна превышать 0,1 % от величины энергии рассчитываемого терма. Значительный прогресс в точности прямого расчета слабосвязанных состояний достигнут в последние годы в работах [67–69]. Бесспорным достоинством этих работ является получение

слабосвязанных состояний в результате чисто теоретических вычислений в отличие от предыдущих работ.

Таким образом, теоретически вычисленные потенциалы возбужденных состояний гетероядерных димеров инертных газов подтвердили принципиальную возможность существования слабосвязанных состояний, ответственных за возникновение узкополосных ВУФ-спектров вблизи атомных резонансных линий.

7. Экспериментальные исследования структуры термов возбужденных гетероядерных молекул

Одновременно с развитием теоретических методов расчета в последние годы достигнут значительный прогресс в экспериментальном исследовании термов возбужденных состояний гетероядерных димеров. Знание потенциалов возбужденных молекулярных димеров инертных газов служит основой создания простых физических моделей, описывающих эти связанные состояния [70–73], а также необходимо для понимания физики процессов, протекающих в плазме смесей инертных газов и, в частности, в плазме эксимерных лазеров. По этой причине экспериментальное определение потенциалов взаимодействия гетероядерных димеров (как и гомоядерных димеров) инертных газов в возбужденных электронных состояниях представляет особый интерес.

Разнообразные модификации методов лазерной спектроскопии [74–82] послужили основой для создания оригинальных методов исследования структуры термов атомов и молекул инертных газов. К числу наиболее эффективных следует отнести методы фотоионизационной спектроскопии, метод многофотонной лазерной спектроскопии, метод лазерно-индуцированной флуоресценции. Именно лазерно-индуцированная флуоресценция дала возможность получить в последние годы ценные данные о потенциалах возбужденных гетероядерных димеров. В основе метода лежит анализ спектров, возникающих при возбуждении гетероядерных молекул в газодинамической струе газовой смеси, охлаждающейся за счет ее адиабатического расширения при прохождении через сверхзвуковое сопло. Суть метода и основные результаты исследования, изложенные в работах [75–78], вкратце состоят в следующем. Импульсный молекулярный пучок смеси инертных газов возбуждался перестраиваемым источником ВУФ-излучения. Импульсный газодинамический поток смеси охлаждался в сверхзвуковом течении за счет адиабатического расширения газа до криогенных температур, что приводило к эффективному образованию слабосвязанных гетероядерных молекул в основном состоянии, на самых нижних колебательных термах. Источник перестраиваемого коротковолнового излучения, возбуждающий гетероядерные молекулы из основного состояния, был основан на четырехволновом смешении излучения перестраиваемых лазеров. Неопределенность в частоте сканирующего возбуждающего излучения составляла менее $0,3–0,5 \text{ см}^{-1}$, что позволяло исследовать структуры термов со спектральным разрешением, превышающим возможности классических ВУФ-спектрометров. Высокое спектральное разрешение метода лазерно-индуцированной флуоресценции все же является недостаточным для наблюдения вращательных компонент спектров тяжелых молекул (для молекулы XeKr вращательная кон-

станта $B = 0,018 \text{ см}^{-1}$), но используемый метод позволял уверенно регистрировать электронно-колебательные структуры спектров. Точность сканирования обеспечивала не только разрешение колебательной структуры слабосвязанных молекул, но и давала возможность различать вклады наиболее интенсивных изотопических компонент. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку эксперименты проводились с естественными изотопическими смесями чистых инертных газов.

В работе [77] описываемым методом исследовалась молекула XeKr. Смесь гелия, криптона и ксенона в отношении 95:5:0,1 подавалась в камеру высокого давления (5–6 атм). Истечение газа через сопло с диаметром критического сечения 0,2 мм обеспечивало его охлаждение. Гетероядерная молекула XeKr, формирующаяся при истечении смеси газов через сверхзвуковое сопло, из-за низкой температуры газа находилась в нулевом колебательном состоянии. Глубина потенциальной ямы основного состояния молекулы XeKr известна из спектроскопических экспериментов работы [75], она равна $150,5 (2) \text{ см}^{-1}$.

Под воздействием сканирующего возбуждающего лазерного ВУФ-излучения возникала люминесценция исследуемой молекулы на частотах возбуждения, совпадающих с ее энергетической структурой. На рисунке 9 показан экспериментально полученный ВУФ-спектр лазерно-индуцированной флуоресценции гетероядерной молекулы XeKr. Энергетическая шкала дана в см^{-1} , за нулевую точку отсчета принята энергия резонансного перехода $\text{Xe } 6s[3/2]_1^0 - {}^1S_0$, равная $68045,663 \text{ см}^{-1}$. Спектр состоит из двух систем полос, лежащих в диапазоне от -50 до 200 см^{-1} , соответствующих возбуждению гетероядерной молекулы с ее нулевого колебательного уровня основного состояния 0^+ на колебательные уровни возбужденных состояний 0^+ и 1. Система полос, лежащая в интервале от -50 см^{-1} до 100 см^{-1} , отождествляется авторами со спектроскопическими переходами с возбужденных состояний 0^+ , а спектр, лежащий выше 100 см^{-1} , по их мнению, соответствует переходам с возбужденного состояния 1. Резонансное атомное излучение и молекулярный континуум, лежащий в области частот выше 150 см^{-1} , ослаблены из-за реабсорбции

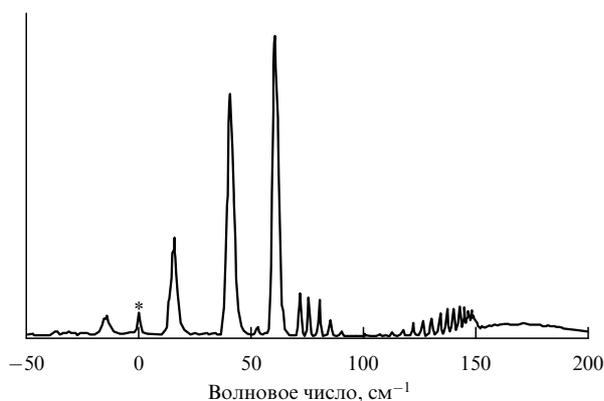


Рис. 9. Экспериментально полученный ВУФ-спектр индуцированной флуоресценции [76]. Шкала волновых чисел приведена относительно положения атомного резонансного перехода $\text{Xe } 6s[3/2]_1^0 - {}^1S_0$ (68045 см^{-1}); положение резонансного перехода обозначено звездочкой. Наблюдение двух типов полос свидетельствует, по мнению авторов [76], о наличии двух различных видов потенциала верхнего возбужденного состояния гетероядерной молекулы KrXe*.

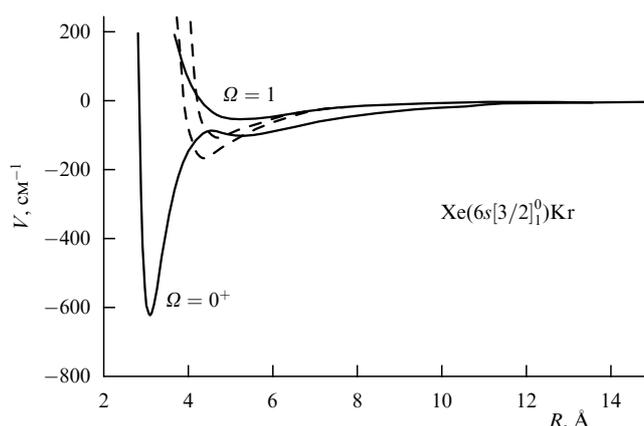


Рис. 10. Потенциалы, полученные из анализа эмиссионных спектров индуцированной флуоресценции [76]. Сплошной кривой показаны потенциалы, построенные на основании анализа экспериментальных результатов, полученных в [76] методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Штриховые кривые соответствуют потенциалам, предложенным в работе [44] на основании анализа спектров поглощения смеси криптона и ксенона.

перестраиваемого ВУФ-излучения, возбуждающего люминесценцию.

Анализ спектра, изображенного на рис. 9, позволил авторам работы сделать заключение о природе спектра люминесценции и построить предполагаемые потенциальные кривые возбужденных состояний гетероядерной молекулы XeKr*. Рисунок 10 демонстрирует потенциалы (сплошные кривые) для состояний $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 1$ молекулы $\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)\text{Kr}$, полученные в работе [78] из соображений наилучшего объяснения экспериментально наблюдавшихся лазерно-индуцированных спектров флуоресценции. Потенциал состояния $\Omega = 0^+$ имеет двойной минимум, в то время как потенциал состояния $\Omega = 1$ имеет только один неглубокий минимум на больших межъядерных расстояниях. Здесь же приведены потенциалы (параметр Ω не определен), построенные в [48] (две штриховые кривые для разных параметров C_6 , использовавшихся в работе). Нужно подчеркнуть, что ни чисто теоретические расчеты [55–65], ни расчеты, проводившиеся в работах [67–69], не дают потенциалов с двумя минимумами, подобных полученным в [78]. Следует отметить также, что спектроскопические исследования работ [48] отличались от метода, использовавшегося в [78], несколько худшим спектральным разрешением, не позволявшим столь же детально изучать структуру электронно-колебательных спектров гетероядерных молекул инертных газов, как в работе [78]. Тем не менее результат работы [48] нам представляется более реалистичным по сравнению с результатом работы [78]. Причина возможной ошибки может скрываться в неверной интерпретации результатов, полученных методом лазерно-индуцированной флуоресценции. В частности, предположение авторов работы [78] о том, что гелий, составляющий 95 % изучаемой смеси, является буферным газом, не влияющим на молекулярный состав возбуждаемой струи, может быть подвергнуто сомнению. Как будет видно из раздела 8, эмиссионные спектры смеси тяжелых инертных газов с более легкими газами (в том числе и с гелием) дают узкие полосы, которые могут быть интерпретированы как излучение гетероядерных молекул.

Метод лазерно-индуцированной ВУФ-флуоресценции, получивший дальнейшее развитие в работах [79–82] и использовавшийся для исследования гомоядерных димеров инертных газов, позволил исследовать их бинарные смеси. Установлено, что наряду с известными связанными возбужденными состояниями $\Omega = 0^+$, ответственными за излучение континуумов гетероядерных молекул, существуют слабосвязанные возбужденные состояния $\Omega = 1$, обусловленные дисперсионными силами. Равновесные межъядерные расстояния таких термов заметно превосходят равновесные расстояния состояний $\Omega = 0^+$. Впервые исследована колебательная структура этих состояний и наблюдаены их изотопические компоненты. Наряду с единичными исследованными структуры термов, выполненными методом классической абсорбционной ВУФ-спектроскопии [44–48] и методом эмиссионной спектроскопии [83], метод лазерно-индуцированной ВУФ-флуоресценции [79–82] убедительно показал существование слабосвязанных состояний и, несмотря на дискуссионный характер некоторых выводов цитируемых работ, стал новым мощным методом экспериментального исследования возбужденных слабосвязанных состояний гетероядерных димеров.

8. Экспериментальные исследования структуры эмиссионных вакуумных ультрафиолетовых спектров смесей инертных газов

Эффект трансформации широкополосных ВУФ-спектров гомоядерных димеров при добавлении в излучающую плазму малых примесей более тяжелого инертного газа, как указывалось в разделе 4, обнаружен и детально исследован в работах [35–41]. Основное внимание в этих публикациях уделяется получению в результате обработки экспериментальных данных константы скорости передачи возбуждения от возбужденного молекулярного газа атомам примеси более тяжелого инертного газа. При анализе процесса передачи возбуждения в этих работах предполагалось, что интенсивное узкополосное ВУФ-излучение, локализованное вблизи резонансных линий атомов примеси, принадлежит этим атомам и является обычным резонансным атомным излучением. Лишь в работе [83] было высказано предположение, что наблюдаемое интенсивное узкополосное ВУФ-излучение обусловлено не атомными переходами, а спектроскопическими переходами гетероядерной молекулы. Однако высказанная идея не получила своего развития, вероятно, из-за отсутствия ко времени публикации цитируемой работы расчетных работ, в которых были бы получены необходимые потенциальные кривые.

В работах [84–91] исследована структура узкополосного интенсивного ВУФ-излучения, возникающего в тлеющем и барьерном разряде, в бинарной смеси криптона и ксенона вблизи резонансной линии ксенона 146,96 нм. Показано, что наблюдаемое узкополосное излучение представляет собой смесь двух типов излучений: атомного и молекулярного. Атомное излучение принадлежит резонансному переходу ксенона, а молекулярное — гетероядерной молекуле XeKr^* . Причем в широком интервале экспериментальных условий энергии, излучаемая в молекулярной полосе, превосходит атомное излучение. На рисунке 11 показан эмиссионный спектр (кривая 1) смеси криптона и ксенона, полученный

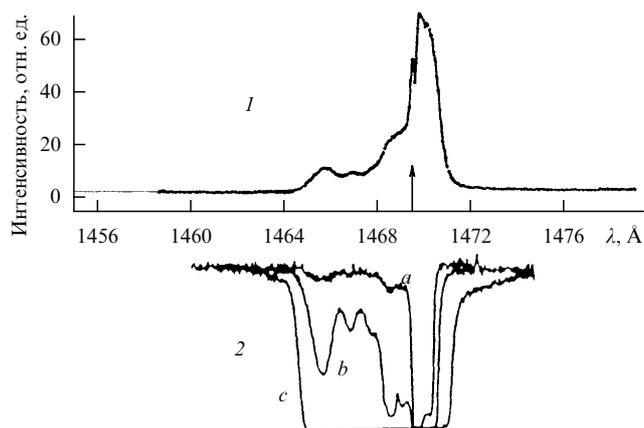


Рис. 11. Эмиссионный спектр и спектры поглощения смеси криптона и ксенона [44, 85]. Положение основных особенностей спектра поглощения воспроизводится на эмиссионном спектре. Давление ксенона на спектре поглощения 0,1 торр, давление криптона — 2, 162, 486 торр (кривые *a*, *b*, *c* соответственно).

в капиллярном разряде [85] постоянного тока, и абсорбционные спектры (кривые *a*, *b*, *c*) из работы [44]. Идентичность спектров испускания и поглощения подтверждает вывод об одинаковой природе их возникновение, сделанный в работах [84–92]. В то же время в работе [44] убедительно доказано, что наблюдаемые узкополосные спектры не могут принадлежать ни одному отдельно взятому газу смеси, но появляются лишь в смеси газов и принадлежат гетероядерным молекулам.

В работах [89–92] в диапазоне 115–200 нм изучались ВУФ-спектры смесей типа Xe-X и Kr-Y , где $X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$, а $Y = \text{He, Ne, Ar}$. Здесь наблюдалось 14 узких интенсивных полос излучения, локализованных вблизи четырех резонансных линий криптона и ксенона. Результаты расчетов [55–65] и абсорбционных экспериментов [42–48] в сочетании с экспериментально полученными в [84–93] эмиссионными спектрами со спектральным разрешением, обеспечивающим частичное наблюдение структуры полосы, дали основания для идентификации наблюдаемых узкополосных ВУФ-спектров излучения. Наблюдаемое подобие спектров испускания и поглощения (см. рис. 11) для всех исследованных парных комбинаций смесей газов по сути и является основным аргументом в пользу принадлежности узких эмиссионных ВУФ-полос гетероядерным димерам. Другой принципиальный вопрос состоит в понимании наиболее вероятных физических процессов возбуждения узкополосного излучения гетероядерных димеров, обеспечивающих перекачку основной доли запасенной энергии возбуждения в эти полосы. Для выяснения этого необходимо сопоставить физические условия возбуждения узкополосного ВУФ-излучения в различных смесях. В связи с этим остановимся подробнее на результатах работ [84–93], где экспериментально исследовались ВУФ-спектры капиллярного тлеющего разряда постоянного тока и барьерного разряда при заполнении межэлектродного промежутка смесями газов. Конструкция разрядной трубки, использовавшейся в экспериментах с разрядом постоянного тока, показана на рис. 12. Излучение выводилось через окна (MgF_2), установленные перпендикулярно оси разрядной трубки на расстоянии ~ 5 – 7 мм от разрядного капилляра. Разрядные

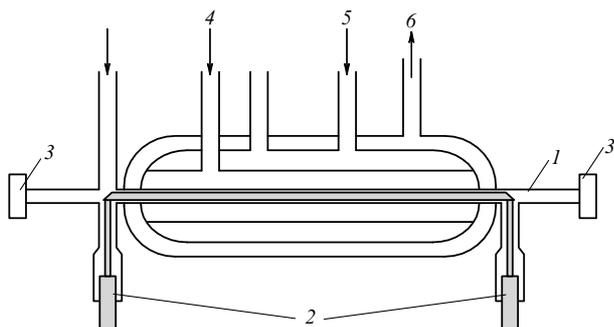


Рис. 12. Схематический вид экспериментальной разрядной трубки, использовавшейся для получения эмиссионных ВУФ-спектров разряда постоянного тока. 1 — разрядный капилляр (диаметр 1,5 мм); 2 — вольфрамовые холодные катоды; 3 — прозрачные в ВУФ-области спектра окна (фтористый магний); 4 — теплопроводящий газовый объем, предотвращающий быстрое вымораживание тяжелых инертных газов при заливке жидкого азота; 5 — объем для заливки жидкого азота; 6 — откачиваемый объем, предотвращающий быстрое выкипание жидкого азота.

трубки с внутренним диаметром капилляра 1,5 мм были изготовлены из кварца. Спектр регистрировался в диапазоне длин волн 115–200 нм на метровом вакуумном спектрометре нормального падения с дисперсией $0,83 \text{ нм мм}^{-1}$. Спектральное разрешение достигало $0,015 \text{ нм}$. В спектре помимо молекулярных континуумов инертных газов и их смесей наблюдались атомные резонансные линии криптона ($\lambda = 116,5, 123,6 \text{ нм}$) и ксенона ($\lambda = 129,5, 146,96 \text{ нм}$). В спектре регистрировались также линии примесей водорода ($\lambda = 121,6 \text{ нм}$) и углерода ($\lambda = 156,1, 165,7 \text{ нм}$).

Основное содержание публикаций [33, 84–93] состоит в демонстрации полос излучения двойных смесей инерт-

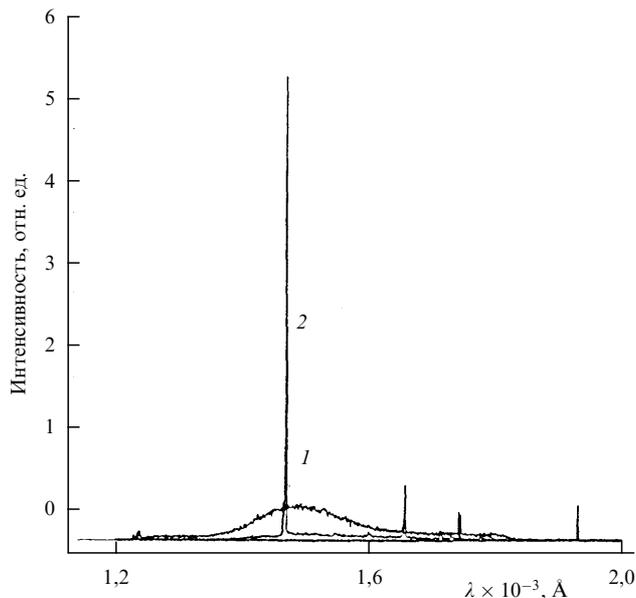


Рис. 13. Обзорный эмиссионный ВУФ-спектр смеси криптона (кривая 1) и смеси криптона с 0,1 % ксенона (кривая 2), возбуждаемый в капиллярном тлеющем разряде [89]. Энергия возбуждения, запасенная гомоядерной молекулой криптона, трансформируется в узкополосное излучение гетероядерного димера KrXe^+ .

ных газов с криптоном или ксеноном и в объяснении механизма возникновения узкополосных спектров и их свойств. Концентрация криптона или ксенона в смеси составляла 0,1–0,5 %. Спектры получены при общем давлении газовой смеси 50–120 гПа и токе разряда 20 мА.

Перечисленные экспериментальные условия были выбраны не случайно. Именно при указанном общем

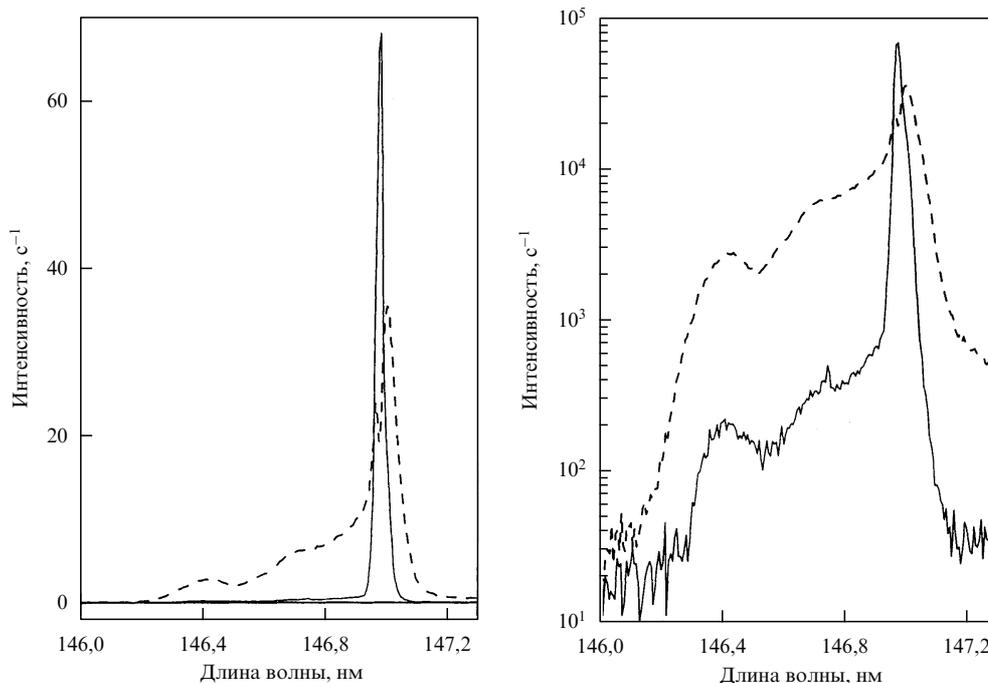


Рис. 14. Эмиссионный ВУФ-спектр газоразряда в смеси аргона и ксенона. Штриховой линией показан спектр при давлении аргона 100 гПа и ксенона 1 гПа, сплошной линией — при давлении аргона 50 гПа и ксенона 0,05 гПа. Спектр приведен в линейном и полулогарифмическом масштабах.

давлении смесей и диапазоне концентраций примеси тяжелых газов наблюдались узкополосные структуры, при этом подавляющая доля излучения в исследуемой ВУФ-области принадлежала изучаемым полосам. На рисунках 13, 14 в качестве примера приведен обзорный спектр излучения капиллярного разряда смеси Кг-Хе и Аг-Хе в ВУФ-области. Из рисунков видно, что узкополосный спектр гетероядерной молекулы КгХе доминирует в области 120–200 нм, а спектр излучения молекулы АгХе* (см. рис. 14) по сути дела представляет собой интенсивное монохроматическое ВУФ-излучение с полушириной $\sim 0,3$ Å. Спектр излучения АгХе* на рис. 14 приведен в линейном и полупологарифмическом масштабах, что позволяет оценить степень монохроматичности излучения гетероядерной молекулы.

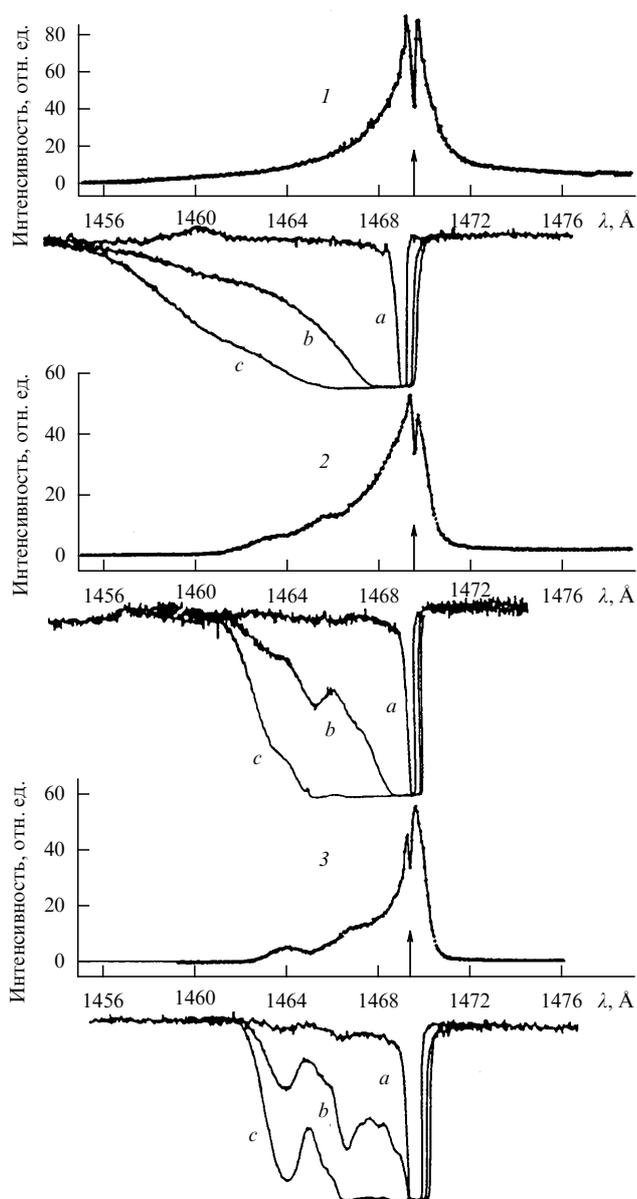


Рис. 15. Эмиссионные и абсорбционные ВУФ-спектры смеси ксенона с гелием (кривая 1 — 60 гПа, 0,2% ксенона), с неона (кривая 2 — 100 гПа, 0,2% ксенона) и аргоном (кривая 3 — 70 гПа, 0,1% ксенона). Здесь *a*, *b*, *c* — спектры поглощения смесей при давлении ксенона 2, 162, 486 торр соответственно. Стрелкой показано положение атомной резонансной линии ксенона 146,961 нм [44, 89].

Природа возникновения узкополосного спектра вблизи резонансной линии ксенона 146,691 нм ($^3P_1-^1S_0$) в смеси Кг-Хе, как уже отмечалось выше, подробно обсуждалась в работах [84–87]. Установлено, что излучение молекулы КгХе, концентрирующее энергию возбуждения в узкой полосе (см. рис. 13), похожей на спектр поглощения смеси криптон–ксенон, возникает в результате спектроскопического перехода между возбужденным 1 и основным 0^+ состояниями гетероядерной молекулы КгХе. Численное моделирование наблюдаемой структуры, основанное на знании соответствующих уровней энергии димера, выполненное в работе [86], подтвердило идею о том, что наблюдавшийся спектр излучения может быть удовлетворительно объяснен переходами между возбужденным 1 и основным 0^+ состояниями гетероядерного димера ХеКг.

Из рисунка 15 видно, что спектры излучения смесей ксенона с гелием, неона и аргоном (спектры 1, 2, 3 соответственно) вблизи той же резонансной линии

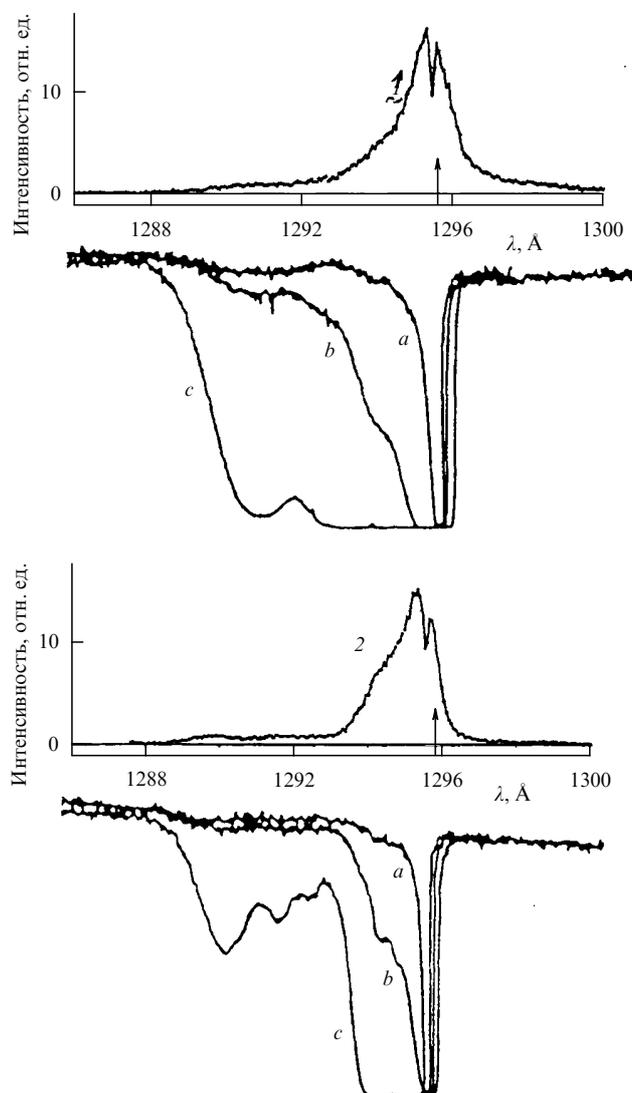


Рис. 16. Эмиссионные и абсорбционные ВУФ-спектры смеси ксенона с гелием (кривая 1 — 40 гПа, 0,2% ксенона) и неона (кривая 2 — 80 гПа, 0,5% ксенона). Здесь *a*, *b*, *c* — спектры поглощения смесей при давлении ксенона 2, 162, 486 торр соответственно. Стрелкой показано положение атомной резонансной линии ксенона 129,587 нм [44, 89].

146,961 нм, как и в случае смеси Кг-Хе, имеют узкую эмиссионную полосу, при этом для каждой смеси полоса обладает строго индивидуальной структурой. Исследования показывают, что при различных давлениях смесей и концентрациях добавок ксенона в полосах излучения всех указанных смесей происходит перераспределение интенсивности излучения. Положения перегибов и локальных максимумов в спектрах, индивидуальных для каждой смеси, при этом остаются неизменными (что отмечалось и для молекулы КгХе [84, 85]). Как и в случае криптон-ксеноновой смеси, здесь тоже наблюдается подобие спектров испускания и поглощения. Некоторой индивидуальной особенностью в его длинноволновой части обладает спектр гелий-ксеноновой смеси. Спектр испускания в красном крыле обрывается не столь резко, как в спектре поглощения. Здесь он прослеживается вплоть до 147,65 нм, в то время как в спектре поглоще-

ния спектр заканчивается на 146,97 нм. Эта особенность спектра испускания может быть объяснена переходами с "обычного" (не рыхлого) состояния $0^+(^3P_1)$ в основное состояние 0^+ .

Эмиссионные полосы вблизи второй резонансной линии ксенона 129,559 нм ($^1P_1 - ^1S_0$), как и спектры обсуждавшиеся выше, подобны спектрам поглощения для смесей ксенона с гелием и неона (рис. 16), аргоном и криптоном (рис. 17). Для смеси с гелием характерно более протяженное длинноволновое крыло эмиссионного спектра (далее 130 нм). В спектре поглощения оно резко обрывается на 129,6 нм (см. рис. 15). Объяснение этой особенности такое же, как и в случае спектра той же молекулы вблизи первой резонансной линии.

Отсутствие в литературе точных потенциальных кривых возбужденных гетероядерных димеров, формирующихся на возбужденных атомах ксенона в состоянии 1P_1 , не позволяет провести модельный расчет спектров и сделать определенный вывод о точной идентификации исследуемых спектров. Тем не менее судя по подобию спектров испускания и поглощения можно полагать, что наблюдаемые полосы также принадлежат излучению гетероядерных димеров.

На рисунках 18, 19 показаны эмиссионные спектры разряда в смесях криптона с гелием, неона и аргоном. Полосы излучения, локализованные вблизи резонансных линий криптона 123,584 нм ($^3P_1 - ^1S_0$) и 116,487 нм ($^3P_1 - ^1S_0$), обнаруживают, как и в случае смесей с ксеноном, индивидуальную для каждой смеси структуру. Она

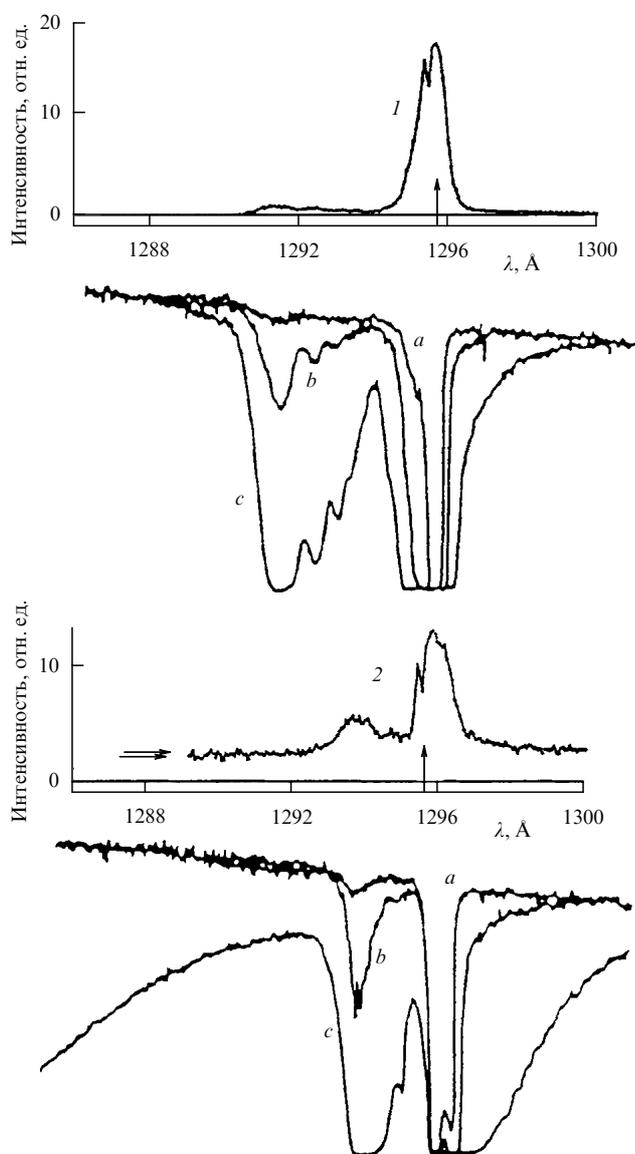


Рис. 17. Эмиссионные и абсорбционные ВУФ-спектры смеси ксенона с аргоном (кривая 1 — 90 гПа, 0,4 % ксенона) и криптоном (кривая 2 — 60 гПа, 0,2 % ксенона). Здесь *a*, *b*, *c* — спектры поглощения смесей при давлении ксенона 2, 162, 486 торр соответственно. Стрелкой показано положение атомной резонансной линии ксенона 129,587 нм [44, 89].

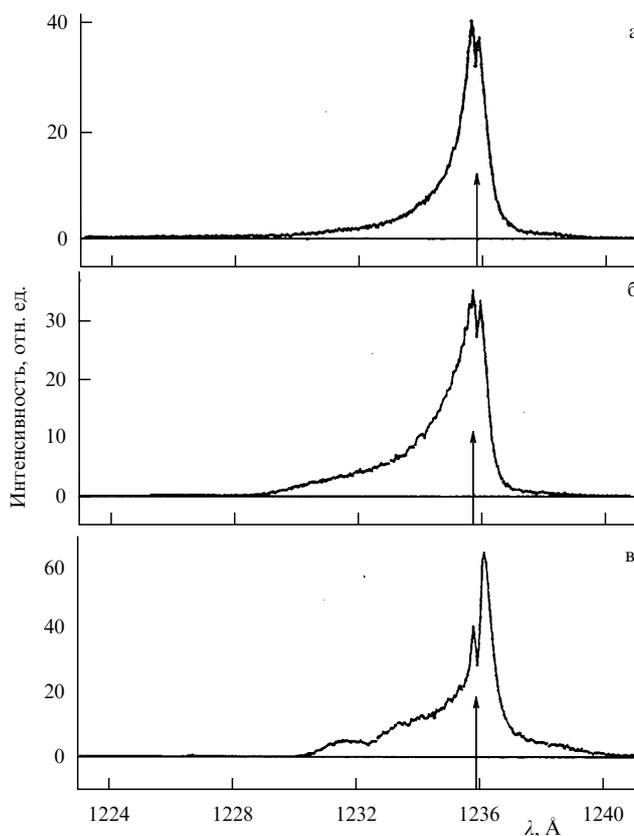


Рис. 18. Эмиссионные спектры смесей: (а) Не-Кг (давление гелия 50 гПа, криптона 0,1 гПа); (б) Не-Кг (давление неона 120 гПа, криптона 0,5 гПа); (в) Аг-Кг (давление аргона 70 гПа, криптона 0,3 гПа). Стрелкой указано положение резонансной линии криптона 123,584 нм [89].

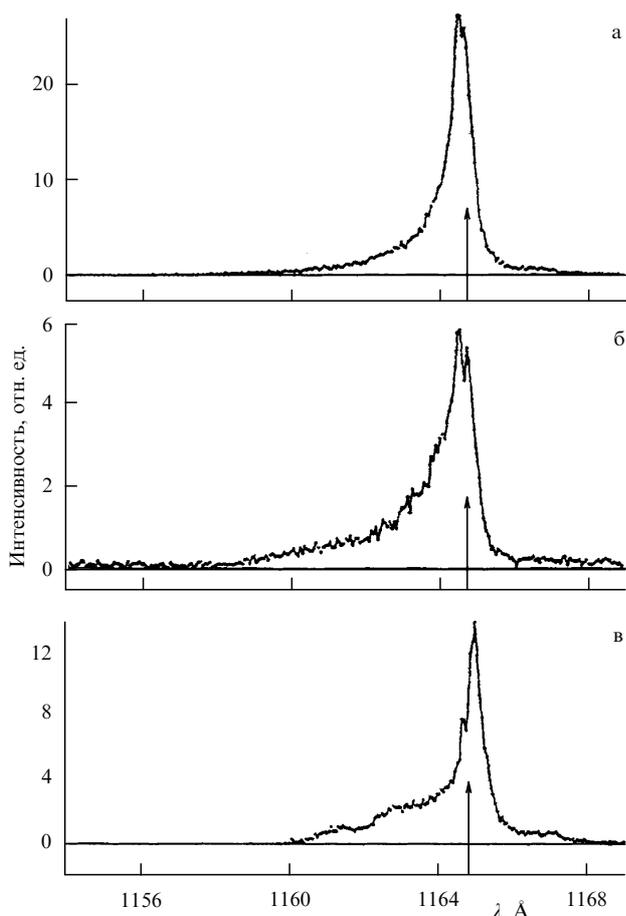


Рис. 19. Эмиссионные спектры смесей: (а) He-Kr (давление гелия 50 гПа, криптона 0,1 гПа), (б) Ne-Kr (давление неона 120 гПа, криптона 0,5 гПа), (в) Ar-Kr (давление аргона 70 гПа, криптона 0,3 гПа). Стрелкой указано положение резонансной линии криптона 116,487 нм [89].

наиболее отчетливо проявляется в смесях криптона с неоном и аргоном и практически отсутствует в смеси криптона с гелием. Длинноволновое крыло в последнем случае не столь протяженное, как в случае смеси ксенона с гелием.

При рассмотрении природы эмиссионных спектров излучения, представленных на рис. 18 и рис. 19, в работе [87] сделан вывод, что они также могут быть обусловлены переходами в гетероядерных димерах.

Таким образом, ВУФ-спектры излучения, возбуждаемые в капиллярном разряде постоянного тока, при определенных условиях представляют собой набор интенсивных, практически монохроматических спектров, перекрывающих ближнюю ВУФ-область.

9. Моделирование узкополосных вакуумных ультрафиолетовых спектров гетероядерных молекул

Наиболее надежный метод проверки достоверности расчетных потенциальных кривых — сравнение экспериментально полученных спектров со спектрами, найденными при моделировании на основе использования этих кривых. Из всех исследованных узкополосных ВУФ-спектров наиболее подходящей для расчета оказалась

полоса гетероядерной молекулы KrXe*, локализованная вблизи резонансной линии ксенона 146,691 нм. Это связано с тем, что эта полоса поглощения детально исследована в работах [42–48], а потенциальные кривые, соответствующие переходу именно в гетероядерном димере KrXe*, приведены в [95]. В работе [86] выполнен теоретический расчет спектров поглощения димера KrXe. Результат моделирования сопоставлялся с экспериментальной полосой поглощения, полученной в [42–48].

В качестве основного состояния молекулы в вычислениях использовался потенциал, описываемый функцией Морзе [51],

$$V(r) = D\{1 - \exp[-\alpha(r - R_m)]\}^2 - D, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{\ln 2}{R_m - R_0},$$

$D = 159 \text{ см}^{-1}$, $R_m = 4,18 \text{ \AA}$, $R_0 = 3,73 \text{ \AA}$, D — энергия диссоциации димера в основном состоянии, R_m — равновесное межъядерное расстояние, R_0 — расстояние, на котором потенциал обращается в нуль. Те же самые параметры использовались и в многопараметрическом потенциале работы [96], однако сравнение результатов расчета с использованием последнего потенциала и с использованием потенциала (5) показало пригодность более простого потенциала Морзе. Расчеты с применением простого потенциала давали надежные результаты, получаемые при моделировании всех фрагментов спектра поглощения гетероядерных молекул KrXe. При этом для возбужденного состояния $1(^3P_1)$ использовались следующие параметры:

$$D = 170 \text{ см}^{-1}, \quad R_m = 4,4 \text{ \AA}, \quad R_0 = 3,7-4,0 \text{ \AA}.$$

Моделирование спектра поглощения с применением потенциала (5) при указанных значениях параметров позволило удовлетворительно объяснить все наиболее существенные особенности спектра. Однако узкополосная структура, локализованная вблизи атомной резонансной линии с ее коротковолновой стороны, наблюдавшаяся в спектрах поглощения, не могла быть объяснена без усложнения вида потенциала верхнего возбужденного состояния $1(^3P_1)$. Для наилучшего согласия результатов моделирования с экспериментально полученными спектрами потенциал Морзе, использовавшийся на малых межъядерных расстояниях, для больших расстояний был дополнен более сложным потенциалом, состоящим из полинома третьей степени и нового потенциала Морзе с параметрами

$$D = -25 \text{ см}^{-1}, \quad R_m = 6,5 \text{ \AA}, \quad R_0 = 6,0 \text{ \AA}.$$

Таким образом, при моделировании спектра поглощения гетероядерной молекулы возникает необходимость использовать потенциал, содержащий "горб" на больших межъядерных расстояниях. На рисунке 20 показан вид потенциала, использовавшегося в работе [86]. Существование небольших горбов на потенциалах молекулярных возбужденных состояний инертных газов на больших межъядерных расстояниях надежно установ-

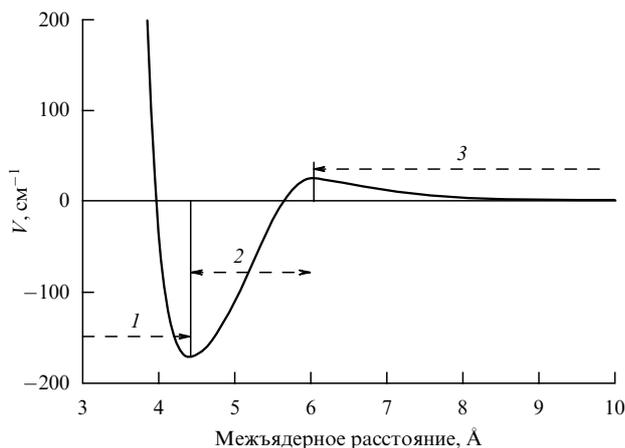


Рис. 20. Потенциал, использовавшийся в работе [86] при моделировании абсорбционного спектра смеси криптона и ксенона. Потенциал составлен из трех различных функций, границы каждой из них обозначены указателями 1, 2 и 3.

лено ранее во многих работах (см., например, [97]), и появление такой особенности на потенциальной кривой гетероядерной молекулы не является неожиданным. Моделирование узкополосного спектра поглощения гетероядерной молекулы KrXe вблизи атомной резонансной линии ксенона $146,961 \text{ нм}$ показало, что вычисленные в работе [95] потенциалы могут быть успешно использованы при теоретическом расчете спектров.

10. Механизм возбуждения гетероядерных димеров

Отдавая должное важности изучения природы интенсивного узкополосного ВУФ-излучения, возникающего в низкотемпературной плазме смесей инертных газов, нужно подчеркнуть, что не менее важной остается проблема, связанная с пониманием механизма его возбуждения. Только знание этих двух вопросов дает возможность достичь наиболее эффективного использования этого интересного явления.

Рассматривая физическую природу узкополосного ВУФ-излучения, авторы работ [88, 89] принимают во внимание два возможных механизма его возникновения. Первый механизм связывается с излучением так называемых свободных пар [48], а второй — с излучением слабосвязанных молекул. Характерной особенностью первого механизма является отсутствие структуры в спектре излучения. Второй механизм в отличие от первого представляет собой обычные спектроскопические молекулярные переходы. Во втором случае спектр должен содержать особенности, отражающие специфику строения молекулярных термов. Спектр должен обладать колебательной и вращательной структурой. Не делая большого различия между этими механизмами, отметим, что большинство обсуждаемых эмиссионных полос содержат особенности, характеризующие их как молекулярные переходы.

В работах [88, 89] обсуждается интересная особенность, общая для всех описываемых эмиссионных спектров. А именно, исследуются причины, вызывающие образование излучающих гетероядерных молекул, и причины перекачки основной доли энергии возбуждения

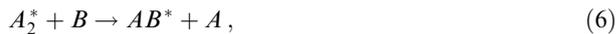
с концентрацией этой энергии на вполне определенных состояниях молекул. Из всех возможных полос излучения гетероядерных молекул в исследованных экспериментальных условиях наблюдалось только узкополосное излучение, локализованное вблизи резонансных линий тяжелого газа, присутствующего в виде малой примеси. Например, при излучении смеси криптон–ксенон реализуются физические условия, когда в спектре доминирует узкая полоса излучения в области 147 нм . Хорошо известный континуум молекулы KrXe с максимумом излучения при длине волны $154\text{--}156 \text{ нм}$ (см. рис. 5) в ряде случаев отсутствовал или имел меньшую интегральную по спектру интенсивность по сравнению с узкой полосой в области 147 нм .

В работе [33] при рассмотрении механизма возбуждения димера KrXe из всего многообразия реакций, ответственных за процесс возбуждения гетероядерной молекулы, предпочтение отдается многоступенчатому механизму передачи возбуждения от основного газа при неупругих столкновениях. В кратком изложении этот механизм на начальной стадии состоит из процессов возбуждения и ионизации атомов основного газа. Затем возбужденные атомы и атомарные ионы в реакции трехчастичной конверсии превращаются в возбужденные молекулы и молекулярные ионы. На последующих стадиях, при столкновениях, происходит передача энергии от возбужденных молекул и атомов основного газа атомам примесного ксенона, являющихся основой для формирования возбужденных гетероядерных димеров Xe^*Kr . Наиболее вероятный механизм образования димеров Xe^*Kr в работе [33] связывают с трехчастичной конверсией возбужденного ксенона с атомами криптона. Подобную схему процессов невозможно применить ко всем исследованным в данной работе смесям. Например, при изучении спектров разрядов с гелий–ксеноновым и криптон–ксеноновым наполнением из-за значительного различия в соотношениях энергий ионизации и возбуждения этих газов требуется учитывать разный набор процессов. Однако несмотря на кардинальное различие механизмов возбуждения интенсивные полосы эмиссии вблизи резонансных линий ксенона в смесях Kr-Xe и He-Xe (как, впрочем, и в других смесях) возникают при близких давлениях смеси и концентрациях тяжелого газа. Кажется маловероятным, что смеси, составленные из различных газов и возбуждаемые за счет разных процессов, при близких условиях возбуждения дают похожие интенсивные спектры, локализованные вблизи резонансной линии. Можно полагать, что существует механизм возбуждения узкополосного излучения, одинаково хорошо работающий в разных смесях.

При рассмотрении возбуждения узкополосных ВУФ-спектров в работах [84–91] обращается внимание на то, что их интенсивность, возрастая при малых концентрациях тяжелого газа, затем стабилизируется с дальнейшей тенденцией к уменьшению при росте концентрации более 1% и при увеличении общего давления смеси более 200 гПа . Стабилизация роста интенсивности излучения полос может объясняться увеличением поглощения резонансного излучения из основного состояния атомов и гетероядерных молекул. Почему изучаемый спектр резко вырастает в достаточно узком диапазоне давлений $10\text{--}100 \text{ гПа}$ и концентрациях примеси менее $0,5\%$, можно объяснить следующими причинами.

Указанный диапазон физических условий характеризуется тем, что в низкотемпературной плазме при таких давлениях для всех инертных газов начинает доминировать молекулярная компонента [11], т.е. основная часть энергии возбуждения аккумулируется гомоядерными димерами. Представляется логичным связать эффект высокой яркости узких полос излучения с появлением в разрядной плазме димеров основного газа.

При анализе причины возникновения узкополосного излучения в работе [93] рассматриваются несколько процессов с участием димеров основного газа. В числе прочих отметим реакции замещения [94]



Реакции замещения (6), (7) [94] относятся к разряду малоисследованных элементарных процессов, и делать окончательное заключение об их роли в объяснении описываемых экспериментов было бы неверно. Тем не менее, если предположить, что эффективное сечение реакций (6), (7) близко по своей величине к величине сечения обычного газокинетического процесса, то эти реакции на качественном уровне хорошо описывают свойства исследуемого явления.

При рассмотрении возможных механизмов получения возбужденных гетероядерных димеров может показаться оправданным учет влияния реакции типа



Численная оценка вероятности процесса (8) показывает, что ее значение гораздо меньше вероятности реакций замещения (6), (7) (в случае справедливости предположений о величине эффективного сечения реакций (6), (7)).

Рассматривая проблему возбуждения спектров гетероядерных молекул, отметим, что их рождение, в принципе, может быть объяснено переходами типа $A^*B - AB^*$. Как уже отмечалось в разделе 2, подобные реакции наблюдались в работах [17, 19–22], но между ионными уровнями $A^+B - AB^+$. Показано, что эти переходы сопровождаются излучением характерных слабых, но однозначно идентифицируемых полос. Подобные полосы должны наблюдаться и в случае переходов $A^*B - AB^*$. Проверка такой возможности, выполненная в работе [92], показала, что слабые эмиссионные полосы, соответствующие переходам $A^+B - AB^+$, наблюдались только при высоких концентрациях (более 10 %) примеси более тяжелого газа. В условиях доминирования исследуемых интенсивных узких полос ВУФ-излучения не обнаружены спектры, характерные для переходов типа $A^*B - AB^*$ или $A^+B - AB^+$. Таким образом, рассматривая возможные причины возбуждения исследуемых узкополосных спектров в процессах столкновения, среди наиболее вероятных процессов укажем на реакции замещения (6), (7).

Возвращаясь к объяснению причин аномально высокой интенсивности ВУФ-излучения с уровней, обладающих низкой энергией диссоциации и большими равновесными расстояниями, отметим следующее. Интенсивность излучения I для любого молекулярного перехода определяется выражением [11]

$$I = \lambda^{-6} \left[\int \psi(R) \mu(R) \varphi(R) dR \right]^2. \quad (9)$$

Здесь λ , $\psi(R)$, $\varphi(R)$, $\mu(R)$ — длина волны перехода, колебательная волновая функции верхнего и нижнего состояний и дипольный момент электронного перехода соответственно. Таким образом, интенсивность перехода на данной длине волны задается величиной интеграла перекрывания, зависящего, в частности, от произведения осциллирующих по межъядерному расстоянию волновых функций нижнего и верхнего состояний.

Оценивая вклад состояний 1 и 0^+ в ВУФ-излучение гетероядерной молекулы, подчеркнем, что интегралы перекрывания волновой функции основного состояния с состоянием 1 могут превосходить по величине интегралы перекрывания волновых функций основного состояния и возбужденного состояния 0^+ . Причина возможного превосходства кроется в близости параметров потенциальных кривых основного состояния и состояния 1 . Это приводит к практически совпадающим фазам осцилляций волновых функций. Для состояний 1 и 0^+ величины дипольного момента перехода $\mu(R)$ согласно [67–69] близки по величине и остаются практически неизменными на рассматриваемых межъядерных расстояниях. Перечисленные обстоятельства, возможно, и определяют величину интегралов перекрывания. Близость энергии верхних колебательных уровней возбужденных состояний 1 и 0^+ (см. рис. 8) обеспечивает "перекачку" энергии за счет процессов столкновений на колебательные уровни состояния 1 .

Приведенные соображения по объяснению особенности возбуждения слабосвязанных состояний гетероядерных димеров нельзя считать исчерпывающими. Следует напомнить, что энергия диссоциации самой устойчивой из всех рассматриваемых возбужденных молекул составляет по данным разных исследователей величину $150-160 \text{ см}^{-1}$. Высокие даже при комнатной температуре возбуждаемой смеси газов заселенности (подтверждаемые селективным излучением смесей) столь слабосвязанных молекул требуют серьезного обоснования. Поэтому, отдавая должное возможному влиянию реакций (6), (7) и приведенным выше соображениям, все же приходим к выводу, что вопрос о причинах высокой интенсивности излучаемых полос ждет своего решения.

Здесь уместно напомнить о механизме излучения свободных пар, в котором полагается, что узкополосные структуры излучаются не гетероядерными молекулами, а резонансно-возбужденными атомами примеси при столкновении их с невозбужденными атомами основного газа. Этот механизм излучения требует своего обоснования по двум наиболее принципиальным обстоятельствам. Первое — необходимо понять, почему на полосах излучения смесей наблюдаются хорошо выраженные структуры (особенно на полосах излучения смесей тяжелых инертных газов). Второе — необходимо объяснить низкое значение вероятности излучения свободных пар, получающееся в результате численной оценки при невысоких давлениях смесей, используемых в описываемых в разделе 2 экспериментах.

Вполне возможно, что природа излучения узкополосных структур для смесей легких и тяжелых газов не совсем идентична. Дальнейшие исследования физики низкотемпературной плазмы смесей инертных газов должны дать окончательный ответ на этот и другие вопросы.

11. Перспективы исследований спектров гетероядерных молекул инертных газов

Экспериментальные и теоретические исследования спектров гетероядерных димеров инертных газов еще находятся в начальной стадии, что не позволяет пока ответить на многие вопросы, касающиеся их физических свойств. Тем не менее проведенные исследования уже значительно расширили представления о свойствах низкотемпературной плазмы инертных газов и их смесей. Помимо общенаучного значения спектроскопия смесей инертных газов позволяет увидеть перспективы использования вновь исследованных свойств для решения прикладных задач. Например, способность ВУФ-спектров гетероядерных молекул трансформировать широкополосное излучение гомоядерных молекул, концентрируя его в узкой полосе, локализованной вблизи резонансной линии атома примеси более тяжелого газа, может быть использована при создании ВУФ-источников излучения высокой спектральной плотности, включая, с большой долей вероятности, и источники когерентного излучения.

Изучение принципиальной возможности создания активной среды, усиливающей излучение в ВУФ-области спектра, выполнено в работах [96–99]. Эксперименты с трубками разной длины показали, что узкополосное излучение гетероядерной молекулы $KrXe^*$, лежащее вблизи резонансной линии ксенона 146,961 нм, при возбуждении газовой смеси криптона и ксенона в барьерном разряде и в криогенно-охлаждаемом капиллярном разряде, обладает усилительными свойствами. В капиллярном и барьерном разряде эффект усиления возникает на структурах гетероядерной молекулы $KrXe^*$. В случае капиллярного разряда, работающего при более низком давлении газовой смеси по сравнению с рабочим давлением барьерного разряда, усиливаемое излучение сосредоточено в самом интенсивном, длинноволновом "плече" полосы излучения молекулы, примерно на длине волны 147 нм. Ширина полосы усиливаемого излучения примерно равна 0,06 нм. В случае барьерного разряда усиливаемое излучение отстоит несколько дальше от резонансного атомного перехода ксенона, оно возникает и со стороны его длинноволнового и коротковолнового крыльев [98]. Большой сдвиг усиливаемого излучения от центра атомного резонансного перехода, наблюдаемый в барьерном разряде, вероятно, связан с большим давлением рабочей смеси и более высокими заселенностями возбужденных димеров в барьерном разряде, чем в разряде постоянного тока.

Рисунок 21 демонстрирует результаты экспериментов, приведенные в работах [99, 100]. На рисунке представлены три пары спектров излучения капиллярного разряда постоянного тока. Для каждой пары нижний спектр представляет собой излучение неохлаждаемого капиллярного разряда, верхний спектр соответствует охлаждаемому капиллярному разряду, обладающему усилительными свойствами. Поскольку прямое сопоставление экспериментальных ВУФ-спектров, излучаемых капиллярными разрядами разной длины, затруднено из-за проблем, связанных с неоднозначностью юстировки капилляров относительно спектрометра и изменением пропускания окон [101, 103], в работе использовался простой методический прием. Суть этого приема

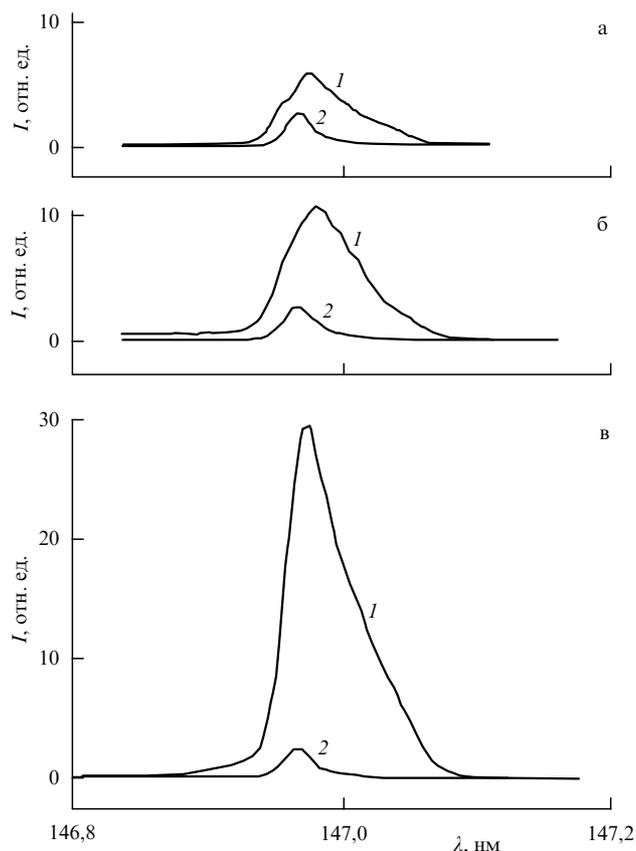


Рис. 21. Спектр излучения гетероядерной молекулы, возбуждаемой в капиллярном охлаждаемом (кривая 1) и неохлаждаемом (кривая 2) разрядах разной длины: 10 см (а); 20 см (б); 40 см (в) [97].

состоит в том, что значения интенсивности спектров охлаждаемого и неохлаждаемого разряда в трубках разной длины получаются при одинаковых условиях прохождения регистрируемого излучения через окно и неизменном положении трубки относительно спектрометра. В то же время интенсивности спектров неохлаждаемых капиллярных разрядов разной длины нормируются к одной и той же величине. Такой способ оценки интенсивности охлаждаемых капиллярных разрядов разной длины приводит в итоге к заниженным значениям коэффициента усиления, однако, гарантирует от его завышенной оценки. Анализ экспериментальных результатов обнаруживает нелинейное усиление спектра непрерывного во времени излучения капиллярных разрядов разной длины с коэффициентом усиления, оцениваемым как $0,1 \text{ см}^{-1}$. Попытка реализовать столь высокое усиление, используя активную среду капиллярного разряда, наталкивается на серьезное препятствие: неоднородность плотности газа по радиусу капилляра и, как следствие этого, сильную рефракцию излучения, препятствующую использованию капиллярного охлаждаемого разряда в резонаторе лазера. Тем не менее эксперименты с барьерными разрядами и охлаждаемыми капиллярными разрядами показали принципиальную возможность создания ВУФ-лазера, работающего на длинах волн, совпадающих с переходами гетероядерной молекулы $KrXe^*$. Для практической реализации ВУФ-лазера, работающего на переходах молекулы $KrXe^*$, требуется инженерная проработка.

Другая серьезная трудность в работе с охлаждаемыми капиллярными разрядами длиной более 40–50 см — быстро нарастающее уменьшение пропускания окон из фтористого магния [102, 103] при падении на их поверхность интенсивного ВУФ-излучения. Проблема быстро нарастающей потери прозрачности окон в длинных охлаждаемых капиллярах требует решения. Однако сам факт ее существования косвенным образом свидетельствует о значительном росте интенсивности ВУФ-излучения, подтверждая идею об охлаждаемом капиллярном разряде как источнике непрерывного во времени стимулированного излучения.

Проверка усилительных свойств низкотемпературной плазмы смесей на узкополосных переходах других гетероядерных молекул не проводилась. Не исключена вероятность того, что эти переходы также обладают усилительными свойствами.

Экспериментальные возможности работ [85–92] ограничивались диапазоном длин волн $\lambda > 115$ нм. Это не позволило изучить узкополосные эмиссионные структуры, расположенные в более коротковолновой области спектра (не исследованы шесть новых полос вблизи четырех резонансных линий аргона и неона). Нет причин полагать, что такие полосы не существуют.

Использование низкотемпературной плазмы, содержащей гетероядерные молекулы инертных газов в качестве активной среды, дает надежду перекрыть лазерным ВУФ-излучением широкий диапазон длин волн, начиная от резонансных линий неона (73,5 нм) и заканчивая резонансной линией ксенона (147 нм). В качестве метода возбуждения низкотемпературной плазмы целесообразно использовать способы, в которых температура газа остается низкой либо за счет его эффективного охлаждения, либо за счет использования импульсных методов возбуждения, не приводящих к разогреву газа. Из наиболее перспективных методов создания низкотемпературной газоразрядной плазмы прежде всего следует упомянуть барьерный тип разряда [104–112]; скользящие разряды [113]; разряды, охлаждаемые за счет адiabатического расширения газа [114–117]; криогенно охлаждаемые разряды [118–121].

12. Заключение

Спектроскопические исследования инертных газов на стадии становления современной атомной физики способствовали рождению и практической реализации многих красивых физических идей в теории строения атома, астрофизике и в других разделах физики и ее различных приложениях. Работы последних лет показывают, что известны далеко не все физические свойства низкотемпературной плазмы смесей инертных газов и пока не исчерпаны все возможности их практического использования. Это направление физики продолжает удивлять и радовать воображение исследователей необычностью отдельных деталей процессов, считавшихся ранее хорошо изученными, важных как для понимания физики явлений, так и для решения конкретных прикладных проблем.

Исследованные в последние годы узкополосные ВУФ-спектры, вызванные спектроскопическими переходами между слабосвязанными состояниями гетероядерных молекул, демонстрируют в очередной раз "неисчерпаемость" представлений о таком хорошо изученном

объекте, каким являются инертные газы. Несмотря на исследованный и доказанный факт принадлежности узкополосных интенсивных ВУФ-спектров смеси переходам в гетероядерных молекулах, тем не менее остается открытым вопрос: почему из всех возможных способов радиационных потерь энергии возбуждения в основном реализуется канал с участием столь "необычных" слабосвязанных состояний. Остаются непонятными экспериментальные факты: почему излучение гетероядерных димеров, доминирующее в ВУФ-диапазоне, не сопровождается излучением в других областях спектра; почему не удается наблюдать переходы между их состояниями, например, в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Объяснение этих интересных свойств низкотемпературной плазмы смесей инертных газов, вероятно, дело недалекого будущего.

Более глубокое понимание процессов с участием возбужденных атомов и ионов в низкотемпературной плазме смеси инертных газов позволит создать новые эффективные источники излучения в ВУФ-области спектра.

Автор выражает благодарность физическому факультету университета г. Упсала (Швеция) и, в особенности, Р. Халлину, без помощи которых данная публикация была бы невозможна.

Список литературы

1. Mulliken R S *J. Chem. Phys.* **52** 5170 (1970)
2. Фок В А *Начала квантовой механики* (М.: Наука, 1976)
3. Гуревич Л Э, Чернин А Д *Происхождение галактик и звезд* (М.: Наука, 1983)
4. Wilkinson P G, Tanaka Y *J. Opt. Soc. Am.* **45** 344 (1955)
5. Huffman R E, Larrabee J C, Tanaka Y *Appl. Opt.* **4** 1581 (1965)
6. Fink E H, Comes F J *Chem. Phys. Lett.* **30** 267 (1975)
7. Efthimiopoulos T J *Phys. D: Appl. Phys.* **31** 124 (1998)
8. Kiik M J, Dubé P, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **102** 2351 (1995)
9. Wieser J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **68** 1360 (1997)
10. Moerman P, Bouciqué R, Mortier P *Phys. Lett. A* **49** 179 (1974)
11. Герасимов Г Н и др. *УФН* **162** (5) 123 (1992)
12. Sasaki W, Kubodera S, Kawanaka J *Proc. SPIE* **3092** 378 (1997)
13. Michel P, Pfau S, Winkler R *Beitr. Plasmaphys.* **18** (3) 131 (1978)
14. Cismaru C, Shohet J L *J. Appl. Phys.* **88** 1742 (2000)
15. Kogelschatz U *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (3A) A1 (2002)
16. Lee W-G et al. *J. Appl. Phys.* **92** 682 (2002)
17. Oskam H J, Jorgenius H M *Physica* **24** 1092 (1958)
18. Weizel W *Bandenspektren* (Handbuch der Experimentalphysik, Ergänzungswerk, 1, Hrsg. M Wien, G Joos) (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1931)
19. Jorgenius H M, van Koevinge J L, Oskam H L *Physica* **25** 406 (1959)
20. von Friedl W Z. *Naturforsch. A* **14** 848 (1959)
21. von Kugler E *Ann. Phys. (Leipzig)* **14** 137 (1964)
22. Tanaka Y, Yoshino K, Freeman D E *J. Chem. Phys.* **62** 4484 (1975)
23. Millet P et al. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** 459 (1981)
24. Forestier B, Fontaine B C. *R. Acad. Sci.* **286** 207 (1978)
25. Benderand C F, Winter N W *Appl. Phys.* **33** 29 (1978)
26. Tanaka Y, Jursa A S *J. Opt. Soc. Am.* **51** 1239 (1961)
27. Huffman R F, Larrabee J C, Tanaka Y *Appl. Opt.* **4** 1581 (1965)
28. Fugol I *Adv. Phys.* **27** 1 (1978)
29. Fugol I Ya, Belov A G *Solid State Commun.* **17** 1125 (1975)
30. Nowak G, Fricke J J. *Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 1355 (1985)
31. Verkhovtseva E T, Ovechkin A E, Fogel' Ya M *Chem. Phys. Lett.* **30** 120 (1975)
32. Kawanaka J, Kubodera S, Sasaki W *Appl. Phys. B* **72** 179 (2001)
33. Krylov B et al. *Eur. Phys. J. D* **8** 227 (2000)
34. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **88** 897 (2000)
35. Cheshnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **22** 23 (1973)
36. Gedanken A et al. *J. Chem. Phys.* **57** 3456 (1972)
37. Cheshnovsky O, Raz B, Jortner J *J. Chem. Phys.* **59** 3301 (1973)
38. Cook J D, Leichner P K *Phys. Rev. A* **31** 90 (1985)
39. Salamero Y et al. *J. Chem. Phys.* **74** 288 (1981)

40. Leichner P K et al. *Phys. Rev. A* **13** 1787 (1976)
41. Cook J D, Leichner P K *Phys. Rev. A* **43** 1614 (1991)
42. Tanaka Y, Yoshino K *J. Chem. Phys.* **57** 2964 (1972)
43. Tanaka Y, Yoshino K, Freeman D E *J. Chem. Phys.* **59** 5160 (1973)
44. Freeman D E, Yoshino K, Tanaka Y *J. Chem. Phys.* **67** 3462 (1977)
45. Castex M-C *C.R. Acad. Sci. B* **270** 207 (1970)
46. Castex M-C, Damany N *Chem. Phys. Lett.* **24** 437 (1974)
47. Castex M-C *Chem. Phys.* **5** 448 (1974)
48. Castex M C *J. Chem. Phys.* **66** 3854 (1977)
49. Docken K K, Schafer T P *J. Mol. Spectrosc.* **46** 454 (1973)
50. Barker J A et al. *J. Chem. Phys.* **61** 3081 (1974)
51. Bobetic M V, Barker J A *J. Chem. Phys.* **64** 2367 (1976)
52. Umanskiy S Ja, Nikitin E E *Theoret. Chim. Acta* **13** (2) 91 (1969)
53. Nikitin E E *Adv. Chem. Phys.* **28** 317 (1975)
54. Никитин Е Е, Уманский С Я, в сб. *Полуэмпирические методы расчёта взаимодействия атомов* (Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь, Т. 8) (М.: ВИНТИ, 1980)
55. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **3** 1251 (1984)
56. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **3** 1635 (1984)
57. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **4** 445 (1985)
58. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **4** 739 (1985)
59. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **5** 147 (1986)
60. Девдариани А З, Загребин А Л *Оптика и спектроскоп.* **61** 231 (1986)
61. Девдариани А З, Загребин А Л *Оптика и спектроскоп.* **58** 1223 (1985)
62. Девдариани А З, Загребин А Л *Хим. физика* **15** (2) 44 (1989)
63. Девдариани А З, Загребин А Л *Оптика и спектроскоп.* **72** 571 (1992)
64. Загребин А Л, Павловская Н А *Оптика и спектроскоп.* **69** 534 (1990)
65. Devdariani A Z, Zagrebin A L, Blagoev K B *Ann. Phys. (Paris)* **14** 467 (1989)
66. Nowak G, Fricke J *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 1355 (1985)
67. Petsalakis I D et al. *J. Chem. Phys.* **115** 6365 (2001)
68. Petsalakis I D et al. *J. Chem. Phys.* **115** 6365 (2001)
69. Petsalakis I D et al., in *Proc. of the Intern. Seminar on Molecular Interactions and Differential Scattering, St. Andreasberg, Germany, 18–21 March 2002* (Ed. J Grosser) (Hannover: Institut für Atom- und Molekülphysik, Univ. Hannover, 2002) p. 35
70. Xu J, Setser D W *J. Chem. Phys.* **92** 4191 (1990)
71. Hickman A P, Huestis D L, Saxon R P *J. Chem. Phys.* **98** 5419 (1993)
72. Hickman A P, Huestis D L, Saxon R P *J. Chem. Phys.* **96** 2099 (1992)
73. Du N Y, Greene C H *J. Chem. Phys.* **90** 6347 (1989)
74. Летохов В С, Чеботаев В П *Принципы нелинейной лазерной спектроскопии* (М.: Наука, 1975)
75. Balakrishnan A et al. *Chem. Phys. Lett.* **155** 43 (1989)
76. Pibel C D et al. *J. Chem. Phys.* **101** 10242 (1994)
77. Pibel C D, Yamanouchi K, Tsuchiya S *J. Chem. Phys.* **100** 6153 (1994)
78. Tsuchizawa T, Yamanouchi K, Tsuchiya S *J. Chem. Phys.* **89** 4646 (1988)
79. LaRocque P E et al. *J. Chem. Phys.* **84** 6627 (1986)
80. Lipson R H, LaRocque P E, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **82** 4470 (1985)
81. Herman P R, Madej A A, Stoicheff B P *Chem. Phys. Lett.* **134** 209 (1987)
82. Herman P R, LaRocque P E, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **89** 4535 (1988)
83. Wieme W, Lenaerts J *J. Chem. Phys.* **72** 2708 (1980)
84. Gerasimov G N et al. *Proc. SPIE* **3403** 322 (1997)
85. Krylov B et al. *Eur. Phys. J. D* **8** 227 (2000)
86. Morozov A et al. *Eur. Phys. J. D* **11** 379 (2000)
87. Герасимов Г, Халлин Р, Крылов Б *Оптика и спектроскоп.* **88** 210 (2000)
88. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **88** 897 (2000)
89. Gerasimov G et al., in *Proc. of the Intern. Seminar on Molecular Interactions and Differential Scattering, St. Andreasberg, Germany, 18–21 March 2002* (Ed. J Grosser) (Hannover: Institut für Atom- und Molekülphysik, Univ. Hannover, 2002) p. 39
90. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **94** 416 (2003)
91. Morozov A et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 1126 (2003)
92. Morozov A et al. *Eur. Phys. J. D* **11** 379 (2000)
93. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **92** 327 (2002)
94. *Экцимерные лазеры* (Под ред. Ч Рондса) (М.: Мир, 1981)
95. Загребин А Л, Павловская Н А *Оптика и спектроскоп.* **69** 976 (1990)
96. Lee J K, Henderson D, Barker J A *Mol. Phys.* **29** 429 (1975)
97. Смирнов Б М, Яценко А С *Димеры* (Новосибирск: Наука, 1997)
98. Волкова Г А, Герасимов Г Н *Квантовая электроника* **24** 219 (1997)
99. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **88** 897 (2000)
100. Герасимов Г Н, Халлин Р, Крылов Б Е, в сб. *Труды ГОИ им. С.И. Вавилова* **84** (218) 55 (2000)
101. Герасимов Г Н, Кириллова Н Н, Шукин С А *Квантовая электроника* **18** 901 (1991)
102. Герасимов Г Н и др. *Оптический журнал.* **69** (3) 29 (2002)
103. Жукова Е В, Золотарев В М, Шишацкая Л П *Оптика и спектроскоп.* **81** 791 (1996)
104. Павловская Е Н, Яковлева А В *Оптика и спектроскоп.* **54** 226 (1983)
105. Павловская Е Н, Подмошенский И В, Яковлева А В *Журн. приклад. спектроскоп.* **20** 504 (1974)
106. Виноградов В Ю и др. *Журн. приклад. спектроскоп.* **25** 598 (1974)
107. Ломаев М И и др. *Письма в ЖТФ* **25** (21) 27 (1999)
108. Tarasenko V F et al. *J. Appl. Phys. A* **69** (7) 327 (1999)
109. Волкова Г А и др. *Журн. приклад. спектроскоп.* **41** 691 (1984)
110. Волкова Г А, Герасимов Г Н *Квантовая электроника* **24** 219 (1997)
111. Kogelschatz U *Appl. Surf. Sci.* **54** 410 (1992)
112. Eliasson B, Kogelschatz U *Appl. Phys. B* **46** 299 (1988)
113. Treshchalov A B, Chizhik A S, Vill A A *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10** 649 (1996)
114. Герасимов Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **59** 775 (1985)
115. Dubé P, Kiik M J, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **103** 7708 (1995)
116. Dubé P, Kiik M J, Stoicheff B P *Chem. Phys. Lett.* **234** 445 (1995)
117. Герасимов Г Н *Оптический журнал.* **65** (10) 54 (1998)
118. Gerasimov G et al. *Appl. Phys. B* **66** 81 (1997)
119. Герасимов Г Н, Крылов Б Е *Оптический журнал.* **62** (6) 27 (1995)
120. Герасимов Г Н, Халлин Р, Крылов Б Е *Оптика и спектроскоп.* **88** 210 (2000)
121. Gerasimov G et al. *Proc. SPIE* **2619** 288 (1995)

Optical spectra of inert gas binary mixtures

G.N. Gerasimov

All-Russian Research Center "S.I. Vavilov State Optical Institute",
 Birzhevaya liniya 12, 199034, St. Peterburg, Russian Federation
 Tel. (7-812) 328-46 08 (427)
 E-mail: gen@gg13091.spb.edu

Experimental and theoretical results on the properties of the heteronuclear dimers of inert gases are reviewed with emphasis on vacuum ultraviolet spectra. It is shown that most of the excitation energy stored by the low temperature plasma of a binary mixture is radiated at frequencies in a narrow range around resonant atomic lines.

PACS numbers: 33.20.Ni, **34.20.-b**, 34.50.Gb

Bibliography — 121 references

Received 7 May 2003, revised 29 October 2003