

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

### РОЛЬ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ АТОМОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРОВ

С. Э. Фриш

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, свечение атома происходит при его переходе с более высокого энергетического уровня на один из более низких уровней. Возбуждение же атома, т. е. его перевод с более низкого на более высокий энергетический уровень может происходить за счет одного из следующих процессов: 1) удары 1-го рода с электронами, атомами или ионами; 2) удары 2-го рода с атомами или ионами; 3) поглощение фотонов. Два первых процесса могут быть описаны с помощью соответствующих эффективных сечений  $Q_{ik}$ .

Уточним понятие эффективного сечения атома по отношению к данному типу столкновений. Для этого сперва введем понятие о «полном» сечении атома. Предположим, что узкий пучок частиц, движущихся по параллельным траекториям с одинаковыми скоростями, пронизывает газ, в котором имеется  $N_0$  атомов в единице объема. Пусть в начале пути пучка через единицу его поперечного сечения в единицу времени пролетает  $n_0$  частиц. Число столкновений  $dn$ , которое частицы испытывают на длине пути пучка  $dx$ , можно положить равным

$$dn = N_0 Q_0 n dx. \quad (1)$$

Если считать, что всякая частица, испытавшая столкновение, выбывает из пучка (за счет того, что она отклонилась\*), или за счет того, что она потеряла скорость), то получим, что убыль числа частиц в пучке на пути  $dx$  равна  $dn' = -dn$ . Отсюда, воспользовавшись формулой (1) и выполнив интегрирование, получим, что число частиц, продолжающих двигаться в пучке, после того как он прошел толщу газа  $x$ , равна

$$n_x = n_0 \cdot e^{-N_0 Q_0 x}. \quad (2)$$

Величина  $Q_0$  называется «полным» сечением атома. Из формулы (2) видно, что  $Q_0$  имеет размерность площади и, следовательно, может измеряться в  $\text{см}^2$ ,

\*) Очевидно, в каждом реальном опыте учитывается убыль из-за отклонений лишь тех частиц, которые отклонились на угол  $\varphi$ , не меньший некоторого определенного угла  $\varphi_0$ . От этого угла  $\varphi_0$  будет зависеть находимое «полное» сечение. Для однозначного определения «полного» сечения надо ввести некоторый добавочный критерий. Однако мы не будем на этом останавливаться, отсылая читателя к монографии Л. А. Сена «Столкновения электронов и ионов с атомами газа», Гостехиздат, 1948, в которой этот вопрос рассмотрен достаточно подробно.

Если бы частицы, входящие в состав пучка, и атомы рассматриваемого газа представляли бы собой твердые шарики соответственно радиусов  $r_1$  и  $r_2$ , то «полное» сечение  $Q_0$  равнялось бы  $\pi(r_1 + r_2)^2$ .

Предположим теперь, что столкновения носят отчасти упругий, а отчасти неупругий характер, причем последние могут повести к различным изменениям в атоме (перевод на определенный энергетический уровень, ионизацию и т. д.). Пусть вероятность упругого столкновения равна  $P_\varphi$ , а вероятности неупругих столкновений соответственно равны  $P_{ik}$ . Тогда

$$Q_0 = P_\varphi Q_0 + \sum_{i,k} P_{ik} Q_{ik}.$$

Величина  $Q_{ik} = P_{ik} Q_0$  называется эффективным сечением атома по отношению к данному типу столкновения. Эффективное сечение зависит не только от сорта сталкивающихся частиц, но и от скорости, с которой частицы движутся друг относительно друга.

Опыты показывают, что эффективные сечения, характеризующие неупругие столкновения 1-го рода атомов с нейтральными атомами или ионами, значительны лишь при больших энергиях сталкивающихся частиц; эффективные же сечения атомов по отношению к неупругим столкновениям 1-го рода с электронами принимают заметные значения, начиная с энергий немногим больше тех, которые необходимы, чтобы вызвать данный процесс (возбуждение, ионизацию). Это ведет к тому, что при свечении газа под влиянием проходящего через него электрического тока или в результате нагревания при низком давлении основную роль играет возбуждение атомов за счет неупругих столкновений с электронами. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать главным образом такие столкновения.

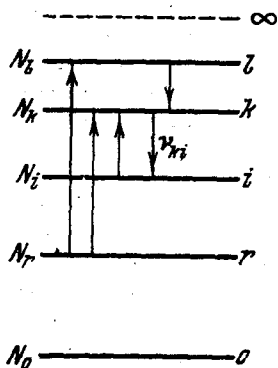


Рис. 1. Переходы между энергетическими уровнями атома.

Рассмотрим процесс, сводящийся к тому, что атом в результате столкновения с электронами определенной скорости  $v$ , переводится из более низкого  $i$ -го в более высокое  $k$ -е состояние (рис. 1). Эффективное сечение, соответствующее этому процессу, обозначим через  $Q_{ik}(v)$ . Спрашивается, какими экспериментальными методами можно определить  $Q_{ik}(v)$ ? Таких методов может быть два. Один из них сводится к определению числа электронов, выбывающих из пучка за счет столкновений данного типа. Второй метод основан на определении числа возбуждений атома из  $i$ -го в  $k$ -е состояние по интенсивностям спектральных линий, испускаемых при переходах с  $k$ -го уровня. Мы разберем лишь второй метод.

Если газ достаточно низкого давления пронизывается пучком электронов, то в соответствии с формулой (1) можно положить, что число возбуждений атомов с  $i$ -го в  $k$ -е состояние за счет соударений с электронами, скорости которых лежат в данном интервале  $(v, v + dv)$ , равно:

$$dN_{ik} = N_i Q_{ik}(v) n_e(v) dv, \quad (3)$$

где  $N_i$  — число атомов в  $i$ -м состоянии в единице объема,  $n_e(v) dv$  — число электронов, пересекающих единицу поперечного сечения пучка в единицу времени, скорости которых лежат между  $v$  и  $v + dv$ . При наличии в пучке электронов различных скоростей число возбуждений с  $i$ -го на  $k$ -й уровень  $\Delta N_{ik}$

найдется путем интегрирования выражения (3):

$$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) n_e(v) dv, \quad (4)$$

где  $v_{ik}$  — та наименьшая скорость электронов в пучке, начиная с которой данный переход  $i \rightarrow k$  начинает осуществляться. В формулах (3) и (4) величины  $dN_{ik}$  и  $\Delta N_{ik}$  означают число переходов в единицу времени в единице объема возбуждаемого газа.

Формулы (3) и (4) соответствуют случаю возбуждения газа за счет пронизывающего его пучка электронов. Это может быть осуществлено лишь в специально поставленном эксперименте. Обычно же возбуждение газа происходит за счет свободных электронов, присутствующих в этом газе и совершающих беспорядочное движение. Тогда число соударений в единице объема газа в единицу времени будет пропорционально скорости электронов  $v$ . Поэтому для числа возбуждений с  $i$ -го на  $k$ -й уровень теперь получим:

$$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) N_e(v) v dv, \quad (5)$$

где  $N_e(v) dv$  — число электронов в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале  $(v, v + dv)$ .

Эффективное сечение  $Q_{ik}(v)$ , как видно, определяет число возбуждений атома за счет столкновений с электронами. Иногда для характеристики процесса возбуждения вводят другую величину, называемую функцией возбуждения. Мы определим функцию возбуждения  $f_{ik}(v)$  следующим равенством:

$$Q_{ik}(v) = Q_{ik\max} \cdot f_{ik}(v),$$

где  $Q_{ik\max}$  — значение  $Q_{ik}(v)$  в максимуме (в наибольшем из максимумов, если их несколько). Величине  $Q_{ik}(v)$  можно приписать размерность площади; тогда  $f_{ik}(v)$  — безразмерна. Очевидно, в максимуме  $f_{ik}(v) = 1$ ; значения  $f_{ik}(v)$  для разных переходов характеризуют относительные значения эффективных сечений.

Аналогично сказанному можно ввести в рассмотрение эффективные сечения для других процессов, например, для переходов атомов с одного энергетического уровня на другой под влиянием ударов 2-го рода или для ионизации атомов электронным ударом.

Для нахождения эффективных сечений столкновений, ведущих к возбуждению атомов, по интенсивностям спектральных линий надо выяснить, какая совокупность процессов определяет в данных условиях опыта интенсивность спектральной линии.

## 2. ПРОЦЕССЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Интенсивность спектральной линии, испускаемой при переходе с  $k$ -го на более низкий  $i$ -й уровень, равна:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki} + N_k B_{ki} \rho(\nu_{ki}) h \nu_{ki}, \quad (6)$$

где  $\nu_{ki}$  — частота линии,  $h$  — постоянная Планка,  $A_{ki}$  и  $B_{ki}$  — коэффициенты

Эйнштейна, определяющие вероятность спонтанного и индуцированного переходов с  $k$ -го на  $i$ -й уровень,  $\rho(\nu_{ki})$  — плотность излучения частоты  $\nu_{ki}$ . Роль второго члена в выражении (6), относящегося к индуцированным переходам, заметна лишь при значительных плотностях излучения  $\rho(\nu_{ki})$ . Если  $\rho(\nu_{ki})$  мало, то индуцированными переходами можно пренебречь и тогда

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki}.$$

Подчеркнем, что под «интенсивностью» линии мы подразумеваем величину, пропорциональную мощности излучения данной частоты  $\nu_{ki}$ <sup>1</sup>. При этом надо иметь в виду, что мощность излучения, выходящего за пределы источника света, зависит от поглощения света в пределах самого источника света (реабсорбции), роль которого иногда может быть существенна<sup>2</sup>. Однако в настоящей статье для простоты мы будем считать, что реабсорбция отсутствует.

Как видно, формула (6), определяющая интенсивность линии, не содержит в явном виде числа возбуждений  $\Delta N_{ik}$ , которое по формуле (5) связано с эффективным сечением  $Q_{ik}(\nu)$ . Для того чтобы установить связь между интенсивностью линии и эффективным сечением  $Q_{ik}(\nu)$ , необходимо еще воспользоваться условием стационарности.

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в состоянии достаточно высокой ионизации, причем будем считать числа положительно и отрицательно заряженных частиц, приходящихся на единицу объема, равными, так что газ во всех своих частях квазинейтрален. Как известно, газ в таком состоянии называется плазмой. Для того чтобы для плазмы написать условие стационарности, рассмотрим более подробно совокупность процессов, ведущих к заселению и опустошению данного энергетического уровня атома (уровень  $k$ , рис. 1).

### I. Процессы, ведущие к заселению уровня

- 1) Удары первого рода (с электронами, атомами, ионами):
  - а) с атомами в нормальном состоянии («прямое» возбуждение);
  - б) с атомами в возбужденном состоянии («ступенчатое» возбуждение).
- 2) Удары второго рода (с атомами, ионами).
- 3) Спонтанные и индуцированные переходы с более высоких уровней («каскадные» переходы).
- 4) Поглощение фотонов.
- 5) Рекомбинация ионов.

### II. Процессы, ведущие к опустошению уровня

- 1) Спонтанное излучение (на все нижележащие уровни).
- 2) Индуцированное излучение.
- 3) Удары первого рода, ведущие к переходу на более высокие уровни и к ионизации;
- 4) Удары второго рода:
  - а) с атомами и ионами;
  - б) с электронами.
- 5) Опустошающие соударения со стенками сосуда.

Из всех этих процессов пренебрежем опустошающими соударениями со стенками сосуда. Это можно сделать, если длина свободного пути частиц мала по сравнению с размерами сосуда, в котором заключен газ. Тогда условие стационарности для  $k$ -го уровня можно записать в сле-

дующем виде:

$$\begin{aligned}
 & \sum_m \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{rk}(N_r, N_m) + \sum_m \sum_{l=0}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l, N_m) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) + \\
 & + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}[N_l, \rho(\nu_{lk})] + \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{r,k}[N_r, \rho(\nu_{rk})] + \Delta N_{\infty k}(N_j, N_e) = \\
 & = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) + \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}[N_k, \rho(\nu_{kr})] + \sum_m \sum_{l=k}^{\infty} \Delta N'_{kl}(N_k, N_m) + \\
 & + \sum_m \sum_{l=0}^{\infty} \Delta N'_{kl}(N_k, N_m). \quad (7)
 \end{aligned}$$

К этому надо прибавить условие

$$\sum_{k=0}^{\infty} N_k + N_j = N,$$

где  $N$  — полное число атомов данного сорта в единице объема.

В равенстве (7)  $\Delta N$  и  $\Delta N'$  представляют собой соответственно числа актов возбуждения или опустошения в единицу времени в единице объема. В скобках при каждом  $\Delta N$  или  $\Delta N'$  выписаны те аргументы, от которых они зависят. При этом  $N_r$ ,  $N_k$  и  $N_l$  означают концентрации возбуждаемых атомов соответственно в  $r$ -м,  $k$ -м и  $l$ -м состояниях,  $N_m$  — концентрацию удаляющих частиц (при  $m=e$  — это электрон, при  $m=j$  — ион),  $\rho(\nu_{lk})$  — плотность излучения частоты  $\nu_{lk}$ . Отдельные члены в равенстве (7) выписаны в том порядке, в котором выше приведены процессы, ведущие к заселению и опустошению рассматриваемого уровня. Так, два первых члена в левой части равенства (7) соответствуют заселению  $k$ -го уровня за счет ударов 1-го и 2-го рода со всеми типами частиц (электронами, атомами, ионами), а последний член той же части равенства — заселению  $k$ -го уровня за счет рекомбинации ионов с электронами. В правой части равенства два последних члена соответствуют опустошению возбужденного уровня за счет ударов 1-го и 2-го рода. Все эти процессы могут быть в явном виде выражены через концентрации соударяющихся частиц и соответственные эффективные сечения  $Q_{lk}$ .

$$\text{Суммы } \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) \text{ и } \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) \text{ представляют спонтанные}$$

переходы  $l \rightarrow k$  и  $k \rightarrow r$ , а все суммы, содержащие в числе аргументов  $\rho(\nu)$ , — переходы, вызванные поглощением света, или индуцированные переходы. Все они могут быть выражены в явном виде через концентрации атомов, находящихся в соответственных состояниях, и эйнштейновы коэффициенты  $A_{kr}$ ,  $B_{rk}$  и  $B_{kr}$ .

Из равенства (7) видно, что концентрация атомов в  $k$ -м состоянии  $N_k$  оказывается связанной с концентрацией атомов во всех остальных состояниях. Поэтому уравнения (7) надо составить для всех  $k$  от 1 до  $\infty$ , т. е. бесчисленное множество. Задача нахождения  $N_k$  сводится к решению системы уравнений с бесконечным числом неизвестных. Решение для  $N_k$  будет

содержать, среди других параметров, и эффективные сечения  $Q_{ik}$ . С другой стороны, по (6)  $N_k$  связано с интенсивностью линии с частотой  $\nu_{ki}$ . Таким образом, эффективные сечения  $Q_{ik}$  оказываются связанными с интенсивностью линии  $I_{ki}$ .

Очевидно, система уравнений (7) в общем виде не может быть решена и следует искать условий, при которых рядом процессов можно было бы заведомо пренебречь.

Как было указано, эффективные сечения ударов 1-го рода с нейтральными атомами и ионами значительны лишь при больших энергиях (порядка  $10^3$  эв), поэтому в равенстве (7) их можно обычно не принимать во внимание и считать, что возбуждающие удары 1-го рода происходят лишь с электронами. Кроме того, во многих случаях можно пренебречь ударами 2-го рода с атомами и ионами, так как они происходят с достаточной вероятностью лишь тогда, когда энергии возбуждения сталкивающихся частиц близки друг к другу. Однако этих упрощений недостаточно и надо переходить к рассмотрению частных случаев, когда можно пренебречь еще рядом других членов.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

Работы по определению эффективных сечений атомов по отношению к неупругим соударениям 1-го рода, ведущим к возбуждению, были впервые поставлены свыше 25 лет тому назад Ганле, Шаффернихтом, Ларше и рядом других авторов<sup>3</sup>. В их опытах пучок электронов определенной скорости пронизывал одноатомный газ, находящийся при низком давлении. При этом наблюдалось свечение газа. Измерялась интенсивность линий при разных скоростях возбуждающих электронов. В результате таких измерений получалась зависимость интенсивности линии от скорости электронов  $I_{ki}(v)$  — так называемая оптическая функция возбуждения линии. При изображении функций возбуждения часто вместо скорости электронов  $v$  берут значение ускоряющего потенциала  $V$  или энергии электронов, выраженной в электрон-вольтах.

Результаты измерений, как известно, оказались следующими: оптическая функция возбуждения круто возрастает, начиная от потенциала, соответствующего энергии возбуждения («критического потенциала»), затем достигает более или менее острого максимума, после чего, в большинстве случаев, монотонно спадает. Для геллия, щелочно-земельных элементов, для ртути, кадмия и цинка был обнаружен заметно различный ход функций возбуждения для одиночных и триплетных линий: функции возбуждения триплетных линий имеют острый максимум, лежащий при потенциалах на 2—3 вольта выше критического; функции возбуждения одиночных линий имеют более плоский максимум, лежащий дальше от критического потенциала. В небольшом числе случаев (некоторые линии ртути, цинка, кадмия) за первым максимумом наблюдается второй; за исключением линии  $\lambda$ , 2537 Hg — это плоский максимум, расположенный приблизительно при ускоряющем потенциале на 20—30 в выше критического.

Наличие, как правило, у оптических функций возбуждения одного максимума и их плавный ход были истолкованы как указание на то, что в условиях проведенных опытов отсутствовали каскадные переходы. В самом деле, возбуждение какого-либо более высокого уровня ( $l > k$ , рис. 1) и спонтанный переход с него на  $k$ -й уровень должны были бы повести к возрастанию интенсивности линии  $I_{ki}$ , для которой  $k$ -й уровень является исходным. В результате на кривой, изображающей оптическую функцию возбуждения линии  $I_{ki}(V)$ , должен был бы появиться добавочный максимум или, по край-

ней мере, излом. Из отсутствия таких вторичных максимумов и изломов был сделан вывод, что вид оптической функции возбуждения спектральной линии непосредственно воспроизводит вид функции возбуждения энергетического уровня атома, являющегося исходным при излучении данной спектральной линии. Другими словами, считалось, что по измерениям интенсивностей спектральной линии, возбуждаемой пучком электронов, можно непосредственно определить относительные значения эффективного сечения соударений, ведущих к возбуждению исходного уровня данной линии.

В случае линий, оптические функции возбуждения которых имеют по два максимума, некоторыми авторами делались предположения, что здесь имеют место каскадные переходы. Были сделаны попытки разложить кривую, имеющую два максимума, на две кривые, одна из которых учитывала бы возбуждение уровня, являющегося исходным для данной линии, а другая — возбуждение более высоких уровней. Такая попытка, например, сделана для линии  $\lambda$  2537 Hg в книге Бурхопа и Месси по атомным столкновениям<sup>4</sup>. Однако такого рода разложения были, во-первых, неоднозначны, во-вторых, вообще было непонятно, почему каскадные переходы играют только при излучении некоторых линий, в то время как при излучении большинства спектральных линий они не сказываются.

Все это делало необходимым более строго проанализировать условия возбуждения спектральных линий в условиях опытов Ганле, Шаффернихта и других авторов и произвести новые, более точные измерения.

Анализ условий, имеющих место при возбуждении спектральных линий электронным пучком, можно сделать исходя из равенства (7). Это равенство было нами написано для случая возбуждения спектральных линий в плазме, однако оно пригодно и для случая возбуждения электронным пучком. Тот факт, что атомы возбуждаются пучком электронов, потребует лишь использования для связи между числом актов возбуждения и эффективным сечением формулой (4) вместо (5).

В опытах Ганле и других авторов одноатомный газ низкого давления, находящийся при невысокой температуре, пронизывался пучком электронов, причем число электронов, пролетающих через единицу поперечного сечения в единицу времени, было не очень велико. В таком случае из всех перечисленных выше процессов, ведущих к возбуждению  $k$ -го уровня, остаются: 1) возбуждения электронным ударом с нормального уровня; 2) спонтанные переходы с более высоких уровней (каскадные переходы). Из всех процессов, ведущих к опустошению  $k$ -го уровня, остаются лишь спонтанные переходы на более низкие уровни. Тогда условие стационарности (7) принимает вид

$$\Delta N_{0k}(N_0, n_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k). \quad (7a)$$

К этому прибавим выражение для интенсивности линии, в котором не будем учитывать индуцированные переходы:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (6a)$$

В равенстве (7a)  $n_e$  означает число электронов, пролетающих через единицу поперечного сечения пучка в единицу времени. Предположим, что пучок состоит из электронов в достаточной мере однородных по скоростям и что при ускоряющем потенциале  $V$  число пролетающих электронов равно  $n_e(V)$ . Тогда число актов возбуждения  $\Delta N_{0k}(N_0, n_e)$  запишется в следующем

виде:

$$\Delta N_{0k}(N_0, n_e) = N_0 n_e(V) \cdot Q_{0k}(V),$$

где  $Q_{0k}(V)$  — эффективное сечение соударения, ведущего к переводу атома из нормального в  $k$ -е состояние.

Число спонтанных переходов с  $k$ -го уровня на нижележащие уровни выразим через эйнштейновы коэффициенты  $A_{kr}$ :

$$\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) = N_k \sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}.$$

Так как все  $A_{kr}$  — величины постоянные, из-за (6а) и (7а) получаем:

$$I_{ki}(V) \sim N_0 n_e(V) Q_{0k}(V) + \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}. \quad (8)$$

Из равенства (8) следует, что вид оптической функции возбуждения  $I_{ki}(V)$  совпадает с видом функции возбуждения  $Q_{0k}(V)$  только в случае,

если можно пренебречь членом  $\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}$ , учитывающим переходы на

данный уровень с более высоких уровней (каскадные переходы). Значение же этого члена в рассматриваемых условиях определяется числом актов возбуждения  $\Delta N_{0l}$  каждого из верхних уровней. Так как при достаточных энергиях возбуждающих электронов  $V$  число возбуждений  $\Delta N_{0l}$  ( $l > k$ ), вообще говоря, одного порядка с числом прямых возбуждений  $k$ -го уровня, то пренебрегать ступенчатыми переходами нельзя. Следовательно, мы приходим к выводу, что принимавшееся раньше предположение о том, что вид оптической функции возбуждения спектральной линии непосредственно воспроизводит вид функции возбуждения энергетического уровня атома, являющегося исходным для данной линии, неверно.

Отсутствие вторичных максимумов и изломов у оптических функций возбуждения следует объяснять не отсутствием каскадных переходов, а недостатком экспериментов, которые давали грубые, сглаженные кривые.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ КАСКАДНЫХ ПЕРЕХОДОВ

С целью обнаружения роли каскадных переходов в работе С. Э. Фриша и И. П. Запесочного<sup>5</sup> определялись интенсивности линий ртути в зависимости от энергии возбуждающих электронов с помощью фотоэлектрической методики, причем было обращено особое внимание на однородность по скоростям возбуждающего пучка электронов. Для ускорения электронов использовалась установка с эквипотенциальным катодом и системой охранных цилиндров. Приемник электронов был снабжен рядом сеток для избежания возникновения вторичных и рассеянных электронов. Линии из спектра ртути выделялись монохроматором, их интенсивность измерялась с помощью фотоэлектрического умножителя с последующим усилением тока. Фотоэлектрический метод измерения интенсивностей имел существенные преимущества перед фотографиче-



ским методом: он обладал большей чувствительностью и большей точностью (погрешность  $\sim 2\%$ ) и обеспечивал быстроту измерений. Измерения производились как с помощью стрелочного гальванометра, так и с помощью приспособления, дающего автоматическую запись показаний в виде кривой. В первом случае кривые строились по многим десяткам точек (до 70 для одной кривой), которые брались, где это было нужно, через 0,1 вольта.

Был проведен ряд контрольных опытов. Отсутствие реабсорбции, отсутствие возбуждений с промежуточных уровней и тушащих ударов проверялись по линейности зависимости интенсивности линий  $I_{kl}$  от давления возбуждаемых паров ртути и силы тока в электронном пучке. Распределение электронов по энергиям определялось методом задерживающего поля. На рис. 2 приведена зависимость силы тока  $I$ , достигающего приемника, от задерживающего потенциала  $V_{\text{зад}}$ . На том же рисунке приведена дифференциальная кривая, из которой следует, что 90% электронов имели энергии в интервале шириной около 1,0 эв (при средней энергии электронов в 12,7 эв). При уменьшении плотности тока и давления паров этот интервал удавалось снизить до 0,5 эв.

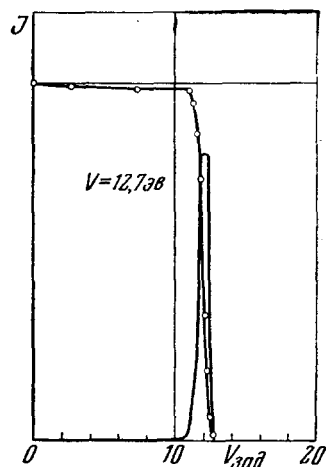


Рис. 2. Распределение электронов по энергиям.

Были исследованы 8 линий видимой части спектра ртути, длина волны и сериальная принадлежность которых даны в таблице I, а схема соответствующих им переходов приведена на рис. 3. Результаты измерений показали следующее: 1) Оптические функции возбуждения линий ртути  $\lambda\lambda$  5461, 4358, 4047, 4078,

Таблица I

Длина волны $\lambda$	Сериальный символ	Потенциал возбуждения	Число наблюдаемых максимумов	Положение наблюдаемых максимумов
5461	$6^3P_2 - 7^3S_1$	7,69	6	8,2; 8,9; 9,6; 10,5; 11,0; 12,4
4358	$6^3P_1 - 7^3S_1$	7,69	6	Те же самые
4047	$6^3P_0 - 7^3S_1$	7,69	6	Те же самые
4078	$6^3P_1 - 7^1S_0$	7,90	4 (+1)*)	8,7; 10,0; 11,1; 13,1; ( $\sim 30$ )
4916	$6^1P_1 - 8^1S_0$	9,18	2 (+1)	10,2; 11,1; ( $\sim 35$ )
4108	$6^1P_1 - 9^1S_0$	9,67	2 (+1)	10,4; 11,1; ( $\sim 35$ )
5791	$6^1P_1 - 6^1D_2$	8,80	1 (?)	18
4347	$6^1P_1 - 7^1D_2$	9,51	1 (?)	20

\*) В скобках отмечены плоские максимумы, лежащие в области энергий возбуждающих электронов 30—35 эв.

4916, 4108 имеют по несколько хорошо выраженных максимумов расположенных при потенциалах, немного больших (на 1—4 в) потенциала возбуждения. Число и положение этих максимумов указаны в таблице 1. 2) Оптические функции возбуждения линий  $\lambda\lambda$  4078; 4916 и 4108 имеют, кроме максимумов, расположенных в начале кривых, еще плоский максимум при энергии возбуждающих электронов 30—35 эв. Это обстоятельство было

уже раньше замечено рядом авторов<sup>3</sup>. 3) Оптические функции возбуждения линий  $\lambda$  5791 и  $\lambda$  4347 не имеют заметно выраженных максимумов. 4) Оптические функции возбуждения линий  $\lambda\lambda$  5461, 4358, 4047, имеющих общий верхний уровень  $7^3S_1$ , вполне совпадают между собой.

При искусственном ухудшении однородности пучка электронов, что достигалось наложением добавочного переменного потенциала  $V_g$ , максимумы,

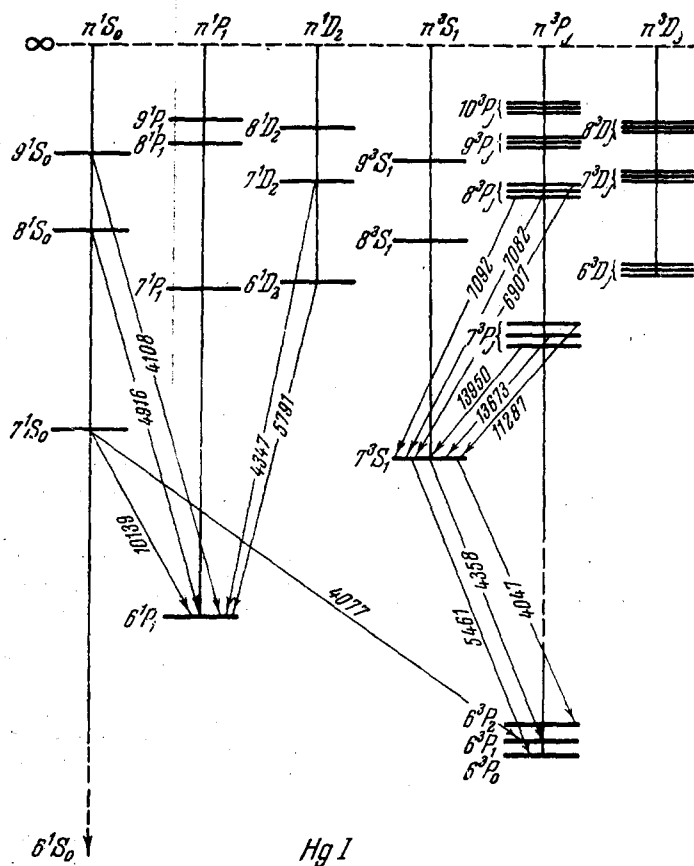


Рис. 3. Схема переходов в спектре ртути.

расположенные вблизи потенциала возбуждения, сглаживались и когда энергии электронов были распределены в интервале шириной около 3,5 эв, они сливались в один (рис. 4). При этом кривые совпадали в пределах ошибок наблюдений с кривыми, полученными раньше для соответствующих линий Шаффернихтом<sup>3</sup>.

Таким образом непосредственно было показано, что отсутствие вторичных максимумов на кривых, полученных в более ранних работах, было результатом недостаточной однородности по скоростям электронов в возбуждающем пучке.

Приведенные здесь данные о наличии вторичных максимумов у оптических функций возбуждения линии ртути в последнее время подтверждены измерениями голландских физиков Смита и Ионгернуса<sup>6</sup>.

Наличие нескольких максимумов у оптических функций возбуждения вблизи потенциала возбуждения объясняется указанной выше ролью каскадных переходов. Каждая экспериментальная кривая с несколькими максимумами

может быть разложена на кривые, представляющие собой функции возбуждения отдельных энергетических уровней атома ртути. Так как для каждого уровня известен его потенциал возбуждения и так как наблюдаемые максимумы

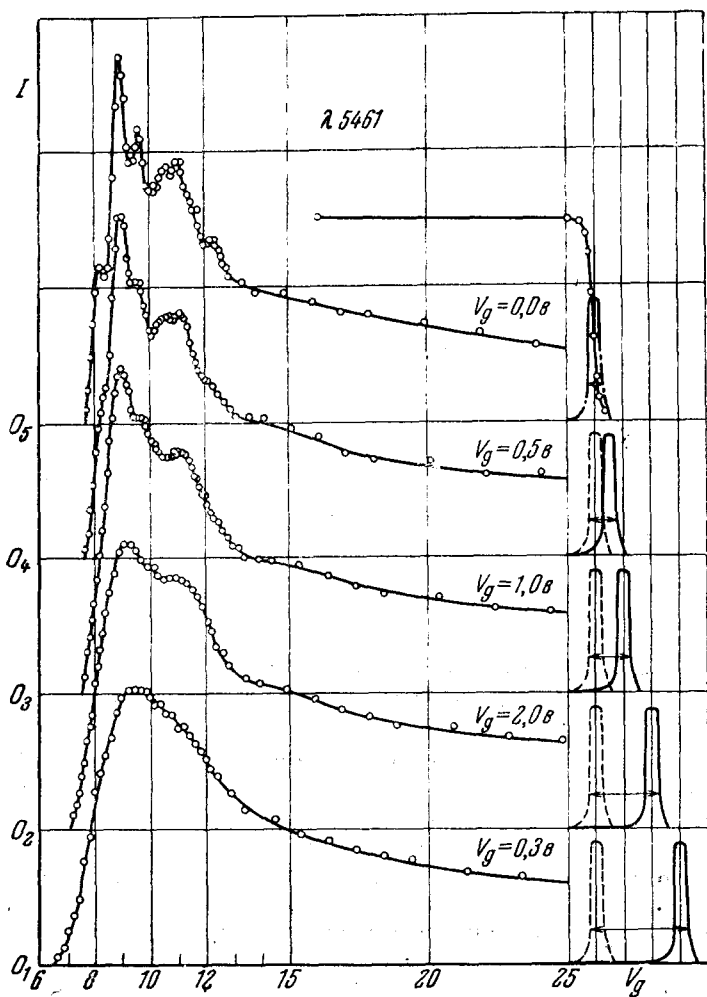


Рис. 4. Изменение вида оптической функции возбуждения линии ртути  $\lambda 5461$  с ухудшением однородности пучка электронов.

достаточно резки, такое разложение вблизи потенциала возбуждения практически однозначно. Неоднозначность имеет место лишь при относительно больших энергиях возбуждения, где экспериментальные кривые идут плавно. На рис. 5 приведена наблюдаемая оптическая функция возбуждения линий  $\lambda 5461$  (она совпадает с оптическими функциями возбуждения линий  $\lambda 4358$  и  $\lambda 4047$ ). Пунктирные линии изображают функции возбуждения энергетических уровней, на которые экспериментальная кривая разлагается. Первый небольшой максимум на экспериментальной кривой при  $8,2$  эв относится к возбуждению уровня  $7^3S_1$ ; три последующих максимума относятся к возбуждению уровней  $7^3P_1$ ,  $8^3P_1$  и  $9^3P_1$ , имеющих соответственно потенциалы возбуждения  $8,6$ ;  $9,4$  и  $9,8$  эв (см. рис. 3). Пятый максимум относится к возбуждению неразрешенной группы уровней  $n^3P_1$  при  $n \geq 10$ . Размытый максимум около  $12,4$  эв, по всей вероятности, относится к процессу рекомбинации ионов ртути.

Линии  $\lambda\lambda$  4078, 4916 и 4108 имеют исходными, соответственно, уровни  $7^1S_0$ ,  $8^1S_0$  и  $9^1S_0$ . Наблюдаемая оптическая функция возбуждения линии  $\lambda$  4078 (рис. 6) имеет три хорошо выраженных максимума, которые относятся к воз-

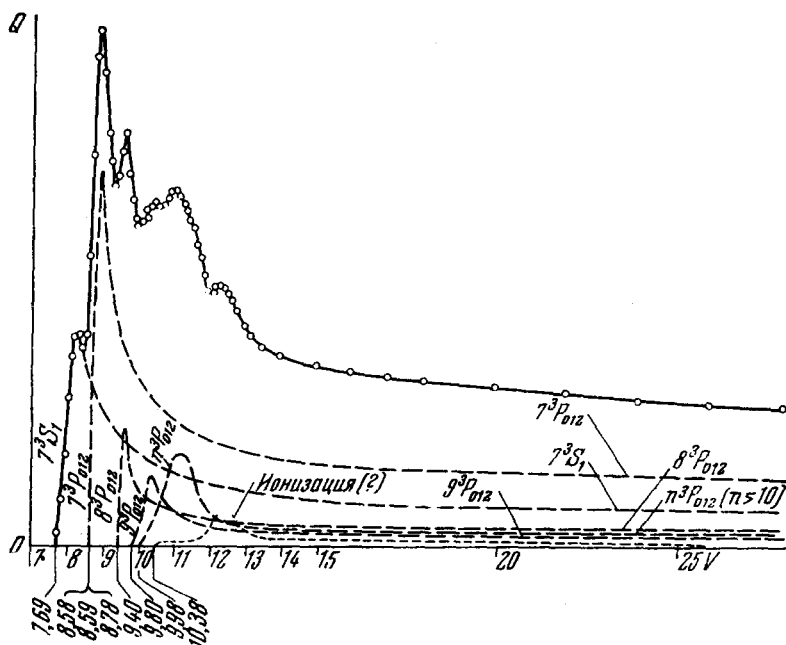


Рис. 5. Разложение наблюдаемой функции возбуждения линии ртути  $\lambda$  5461 на функции возбуждения отдельных уровней.

буждению уровней  $7^1S_0$ ,  $7^1P_1$  и неразрешенной группы уровней  $n^1P_1$  при  $n \geq 8$ . Максимумы, относящиеся к этой группе уровней  $n^1P_1$ , имеются и на кривых, изображающих функции возбуждения для линий  $\lambda$  4916 и  $\lambda$  4108 (рис. 6). Первые максимумы на этих двух кривых относятся соответственно к возбуждению уровней  $8^1S_0$  и  $9^1S_0$ . Таким образом вид кривых для этих трех линий вполне соответствует друг другу. Остаются необъясненными размытый максимум у функции возбуждения линии  $\lambda$  4078, лежащий вблизи 13 эв, и плоские максимумы на кривых всех трех функций возбуждения, лежащие в области 30—35 эв. Первый из них, по всей вероятности, относится к процессу рекомбинации иона ртути; плоские максимумы в области 30—35 эв присущи, очевидно, самим функциям возбуждения одиночных уровней, возможно, уровней  $n^1S_0$ .

Отсутствие заметных максимумов у оптических функций возбуждения линии  $\lambda$  5791 и  $\lambda$  4347 объясняется тем фактом, что выше их исходных уровней расположено значительное число близких друг к другу уровней, с которых возможны ступеньчатые переходы. В условиях описываемых опытов эти уровни оставались неразрешенными.

Из указанного анализа кривых следует, что принимавшиеся до сих пор функции возбуждения ртути получались в результате слияния кривых, относящихся к возбуждению отдельных энергетических уровней. Истинные функции возбуждения энергетических уровней имеют острые максимумы, расположенные вблизи потенциалов возбуждения. Для ртути не обнаруживается заметной разницы в положении этих максимумов у функций возбуждения триплетных и одиночных уровней. Относится ли этот вывод и к другим элементам, имеющим триплетные и одиночные уровни, пока остается не выясненным.

Наличие каскадных переходов может быть проверено непосредственными наблюдениями. Возбуждение уровня  $7^3P_1$  должно сопровождаться излучением инфракрасного триплета  $\lambda\lambda$  11 282, 13 673 и 13 950 Å, возбуждение уровня  $8^3P_j$  — излучением триплета  $\lambda\lambda$  6907, 7082 и 7092 Å. Применявшийся в работе

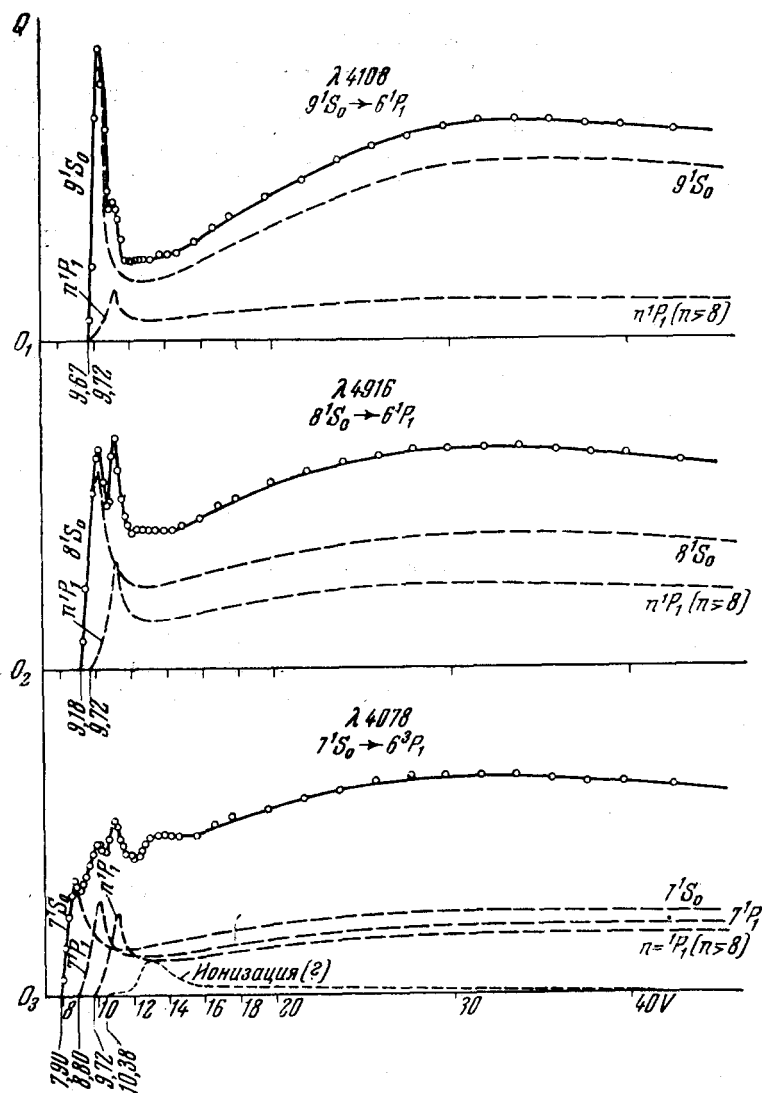


Рис. 6. Разложение наблюдаемых функций возбуждения линий ртути  $\lambda\lambda$  4078, 4916 и 4108 на функции возбуждения отдельных уровней.

фотоумножитель не обладал необходимой чувствительностью в инфракрасной области, чтобы можно было зарегистрировать триплет  $\lambda\lambda$  11 282, 13 673, 13 950 Å. Для триплета же  $\lambda\lambda$  6907, 7082 и 7092 Å оптическая функция возбуждения была промерена. Значение функции возбуждения линии  $\lambda$  6907 в максимуме было сравнено с положением соответственного максимума на кривой, изображающей функцию возбуждения линии  $\lambda$  5461 Å. В пределах ошибок наблюдения получилось совпадение обоих максимумов.

Следует отметить, что существует лишь очень небольшое число атомов, для которых можно рассчитывать экспериментально обнаружить на функциях возбуждения вторичные максимумы и изломы, вызванные каскадными переходами. Дело в том, что трудно получить пучок электронов с более узким распределением электронов по скоростям, чем в пределах приблизительно 0,5 и 0,3 эв. Однако такого распределения недостаточно, чтобы выявить роль отдельных энергетических уровней, так как у большинства атомов уровни, лежащие выше второго, расположены тесно. Например, у натрия уровень  $4s^2S_{1/2}$  лежит приблизительно на 1 эв выше уровня  $3p^2P_{1/2}$ , а затем идут уровни, лежащие друг от друга на десятки доли эв. В этих условиях измерения дают в той или иной степени сглаженную кривую, определить по которой вид функций возбуждения для отдельных энергетических уровней затруднительно.

##### 5. РОЛЬ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

Как известно, в газоразрядной плазме скорости электронов могут быть распределены по закону Максвелла, соответствующему температуре  $T_e$ , более высокой, чем температура атомарного газа. Эта температура, носящая название электронной температуры, может достигать многих десятков тысяч градусов. Возбуждение атомов в такой плазме происходит преимущественно за счет столкновений с электронами. Число возбуждающих ударов, в соответствии с формулой (5), запишем в виде

$$\Delta N_{ik} = N_i N_e \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) F(v) v dv, \quad (9)$$

где  $F(v)$  — максвеллова функция распределения электронов по скоростям.

Условие стационарности (7) при пренебрежении ударами 2-го рода с атомами и ионами, явлениями рекомбинации, а также поглощением фотонов и индуцированными переходами примет вид

$$\begin{aligned} \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{r,k}(N_r, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \\ = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N'_{kl}(N_k, N_e) + \sum_{r=0}^{k-l} \Delta N'_{kr}(N_k, N_e). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь в левой части первый член соответствует заселению  $k$ -го уровня за счет возбуждения атома электронными ударами, а второй — за счет спонтанных переходов с более высоких уровней (каскадные переходы). В правой части равенства (10) отдельные члены соответствуют: спонтанным переходам на более низкие уровни, переходам на более высокие уровни за счет электронных ударов и переходам на более низкие уровни за счет ударов 2-го рода с электронами.

Если роль ударов 1-го и 2-го рода с электронами велика по сравнению с ролью спонтанных переходов, то атомы окажутся распределенными по энергетическим уровням по закону Больцмана, соответствующему электронной температуре  $T_e$ . Следовательно, число атомов в каком-либо  $k$ -м состоянии будет зависеть только от числа атомов в нормальном состоянии  $N_0$ , от статистических весов  $g_0$  и  $g_k$  и от температуры  $T_e$ ; оно не будет зависеть от значений эффективных сечений  $Q_{ik}$ . В этих условиях интенсивность линии

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki}$$

будет определяться лишь температурой, статистическими весами  $g_0$  и  $g_k$ , вероятностью перехода  $A_{kl}$  и частотой  $\nu_{kl}$ . Это случай, когда для мультиплетов выполняются «правила интенсивностей», в которые, как известно, не входят значения эффективных сечений.

Наряду с этим рассмотрим случай, когда роль ударов 2-го рода с электронами настолько мала, что ею можно пренебречь. Кроме того, для простоты положим, что возбуждение ударами 1-го рода практически происходит лишь с нормального уровня. Тогда условие стационарности (10) еще упростится и примет вид

$$\Delta N_{0k}(N_0, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k). \quad (10a)$$

Здесь  $\Delta N_{0k}(N_0, N_e)$  выразится формулой (9), а два других члена соответственно через вероятности переходов  $A_{lk}$  и  $A_{kr}$ :

$$\begin{aligned} \Delta N_{lk}(N_l) &= N_l A_{lk}, \\ \Delta N'_{kr}(N_k) &= N_k A_{kr}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись этими значениями, получим из (10a):

$$N_k = \frac{N_0 N_e \int_{\nu_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(\nu) F(\nu) \nu d\nu}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}}$$

и, следовательно, по (6a) для интенсивности линии:

$$I_{kl} = \frac{N_0 N_e \int_{\nu_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(\nu) F(\nu) \nu d\nu}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{kl} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (11)$$

Условия, при которых формула (11) применима, могут быть с достаточной степенью приближения реализованы. Они реализуются в положительном столбе тлеющего разряда в одноатомном газе, при малом давлении газа и малой плотности разрядного тока. Как видно, в этих условиях интенсивность линии определяется суммой двух членов, из которых первый, зависящий от эффективного сечения  $Q_{0k}$ , учитывает роль прямых возбуждений электронными ударами, а второй — роль каскадных переходов. Последние в свою очередь определяются эффективными сечениями  $Q_{0l}$  ( $l = k+1, k+2, \dots, \infty$ ). Таким образом, в разбираемом случае интенсивность линии зависит от эффективных сечений, соответствующих переходам с нормального уровня на  $k$ -й уровень и на все вышележащие уровни.

Роль каскадных переходов, в зависимости от электронной температуры  $T_e$ , а также в зависимости от значений  $Q_{0l}$  и  $A_{lk}$ , может быть различной. Мы видели, что она значительна даже при возбуждении атомов электронным пучком, возможно однородным по скоростям. В плазме же с распределением электронов по скоростям по закону Максвелла присутствуют электроны

разных скоростей. Как известно, при выполнении закона Максвелла около 30% от общего числа частиц имеют скорости, превышающие более чем в полтора раза наиболее вероятную скорость.

Однако для того, чтобы более явно вскрыть роль эффективных сечений, соответствующих прямому возбуждению, пренебрежем каскадными переходами. Тогда в формуле (11) отпадает последний член и мы получим:

$$I_{ki} = \frac{N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (11a)$$

Рассмотрим для этого случая отношение интенсивности двух близких линий с разными верхними уровнями и общим нижним уровнем. Положим, что функции возбуждения верхних уровней одинаковы, так что соответствующие им эффективные сечения  $Q_{0k}$  и  $Q_{0l}$  различаются лишь по своим значениям в максимуме. Тогда, поскольку  $v_{0k}$  и  $v_{0l}$  мы считаем мало отличающимися друг от друга,

$$\frac{\int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\int_{v_{0l}}^{\infty} Q_{0l}(v) F(v) v dv} \simeq \frac{Q_{0k \max}}{Q_{0l \max}}$$

и для отношения интенсивностей линий получаем:

$$\frac{I_{ki}}{I_{li}} = \frac{\nu_{ki}}{\nu_{li}} \frac{A_{ki}}{A_{li}} \frac{\sum_{r=0}^{l-1} A_{lr}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} \cdot \frac{Q_{0k \max}}{Q_{0l \max}}. \quad (12)$$

Как видно, теперь отношение интенсивностей двух линий явным образом зависит от значений эффективных сечений в максимуме. Если эти линии представляют собой составляющие спектрального мультиплета, то отношение их интенсивностей не подчиняется «правилам интенсивностей».

Случай такого отступления от «правил интенсивностей» наблюден для дублетов диффузной серии таллия И. П. Богдановой<sup>7</sup>. Методом фотографической фотометрии измерялось отношение интенсивностей линий  $TII$ ,  $6^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$ ,  $\lambda 3529 \text{ \AA}$  и  $6^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2}$ ,  $\lambda 3519 \text{ \AA}$ . Измерения производились для положительного столба при разряде в чистых парах таллия и в парах таллия с примесью аргона. Производился учет реабсорбции. Отношения интенсивностей (исправленные на реабсорбцию) при разных давлениях аргона  $P_{Ar}$  приведены в таблице II.

По «правилам интенсивностей» отношение  $I_{3519}/I_{3529}$  должно равняться 9. Как видно, при разряде в чистых парах таллия имеется резкое нарушение «правил интенсивностей»: линия  $\lambda 3519$  приблизительно в два раза сла-



бее линии  $\lambda 3529$ , вместо того, чтобы быть в 9 раз ярче. Это нарушение «правила интенсивностей» не связано с какими-либо аномалиями в значениях вероятностей переходов  $A_{ki}$ . По измерениям Г. С. Кватера<sup>8</sup>, выполненным

Таблица II

 TII;  $t = 600^\circ \text{C}$ ;  $i = 40 \text{ ма}$ 

$P_{\text{Ar}},$ мм Hg	0	0,8	1,8	2,1	3,1	4,2	5,8
$\frac{I_{3519}}{I_{3529}}$	0,45	1,15	1,32	1,54	1,71	1,90	2,00

методом «крюков» Д. С. Рождественского, отношения чисел  $f_{ik}$  для линий TII,  $\lambda\lambda 3519$ ;  $3529$  равно 9, что в точности соответствует «правилам интенсивностей». Очевидно, чрезмерно малое значение для отношения интенсивностей линий  $\lambda\lambda 3519$ ;  $3529$  таллия объясняется, в соответствии с формулой (12), большим различием эффективных сечений, ведущих к возбуждению уровней  $6^2D_{3/2}$  и  $6^2D_{5/2}$ . Следует считать, что возбуждение этих уровней происходит с нормального уровня TII  $6^2P_{1/2}$  (рис. 7), так как при той сравнительно невысокой температуре ( $600^\circ \text{C}$ ), при которой производился опыт, равновесная заселенность уровня  $6^2P_{3/2}$  мала. Таким образом, мы получаем, что

$$Q_{\text{max}}(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}) \gg Q_{\text{max}}(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}).$$

Это обстоятельство понятно с теоретической точки зрения: переход  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$  связан с переориентацией направления спинового момента валентного электрона в атоме таллия, в то время как переход  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$  с такой переориентацией не связан. Переход же с переориентацией менее вероятен, чем без переориентации. Обратный спонтанный (излучательный) переход  $6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$  вообще запрещен по правилу отбора для квантового числа  $J$ .

Аналогичные чрезмерно малые отношения интенсивностей обнаружены для двух других компонент дублетов диффузной серии таллия, а именно для линий:

$$6^2P_{3/2} - 7^2D_{3/2}, \epsilon_{1/2}, \lambda\lambda 2918; 2921 \text{ \AA},$$

$$6^2P_{3/2} - 8^2D_{3/2}, \epsilon_{1/2}, \lambda\lambda 2709; 2710 \text{ \AA}.$$

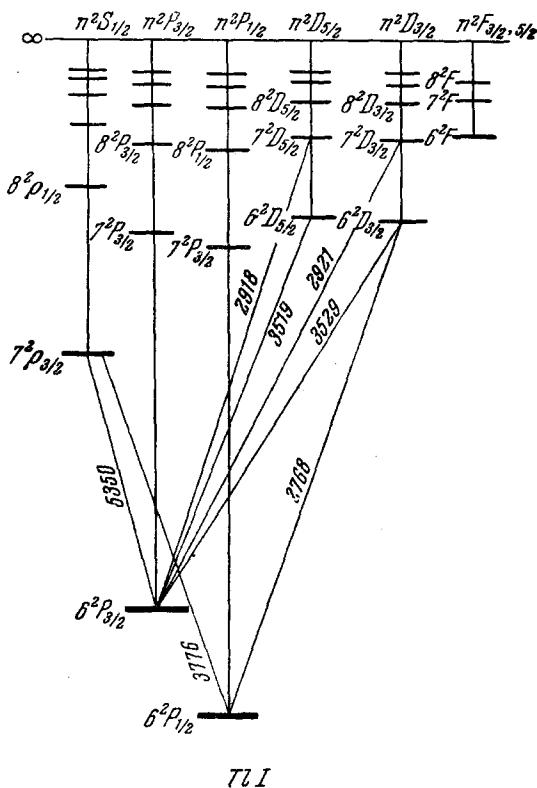


Рис. 7. Схема уровней таллия.

Отношение интенсивностей  $I_{3519}/I_{3529}$ , как следует из таблицы II, возрастает при прибавлении аргона; линия  $\lambda 3519$  становится ярче линии  $\lambda 3529$ , хотя отношение их интенсивностей все же остается много меньше 9. Такое же увеличение отношения интенсивностей при прибавлении аргона наблюдается и для линий  $\lambda\lambda 2918; 2921$  и  $\lambda\lambda 2709; 2710$ .

Прямые измерения, проведенные по методу аномальной дисперсии, показывают, что прибавление аргона не меняет значений чисел  $f_{ik}$ . Таким образом, изменение интенсивностей линий при прибавлении аргона происходит из-за изменения заселенности уровней  ${}^2D_{3/2}$  и  ${}^2D_{5/2}$ . Изменение заселенности этих двух уровней может происходить либо за счет переходов между ними, вызванными соударениями 2-го рода, либо изменением характера их возбуждения. То, что первая из этих причин не играет существенной роли, было показано с помощью следующего опыта, проведенного И. П. Богдановой. Чистые пары таллия оптически возбуждались линией TII  $6^2P_{1/2} - 6^2D_{3/2}$ ,  $\lambda 2768 \text{ \AA}$ . Тогда в спектре флуоресценции, в соответствии с расположением энергетических уровней в атоме таллия (рис. 7), наблюдались лишь две линии  $\lambda 2768$  и  $\lambda 3529$ . Линия  $\lambda 3519$  отсутствовала. При добавлении аргона линия 3519 появлялась, но очень слабо. Это означало, что при прибавлении аргона переходы  $6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$  происходили, но редко. Следовательно, они не могли вызвать существенного изменения заселенности уровней  $6^2D_{3/2}$  и  $6^2D_{5/2}$ .

Измерения, проведенные методом аномальной дисперсии, показали, что при прибавлении аргона (при неизменной температуре) в разряде возрастает заселенность метастабильных уровней  $6^2P_{1/2}$  таллия. Одновременно концентрация атомов в нормальном состоянии  $6^2P_{1/2}$  убывает. В некоторых случаях число атомов таллия в метастабильном состоянии достигало 60% от общего числа атомов. Такое увеличение заселенности метастабильного уровня  $6^2P_{1/2}$  объясняет изменение интенсивностей линий  $\lambda\lambda 3529; 3519$ . Теперь возбуждение уровней  $6^2D_{3/2}$  и  $6^2D_{5/2}$  происходит не только с нормального уровня  $6^2P_{1/2}$ , но и с метастабильного уровня  $6^2P_{1/2}$ . Переход же  $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$  не связан с переориентацией спинового момента валентного электрона и ему должно соответствовать большое значение эффективного сечения  $Q_{ik}$ . В результате уровень  $6^2D_{5/2}$  заселяется больше и интенсивность линии  $\lambda 3519$  возрастает, что и наблюдается на опыте.

## 6. ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

Как известно, резонансной линией называется линия, возникающая при переходе с первого возбужденного уровня на нормальный уровень (рис. 8).

При излучении резонансной линии в газоразрядной плазме низкого давления, при небольших плотностях электрического тока можно пренебречь всеми процессами, кроме прямых возбуждений и спонтанных переходов. Тогда интенсивность резонансной линии выразится формулой (11),

в которой сумма  $\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}$  сведется к одному члену  $A_{10}$ ; в результате получится:

$$I_{10} = N_0 N_e \int_{\nu_{01}}^{\infty} Q_{01}(\nu) F(\nu) \nu d\nu \cdot h\nu_{10} + \sum_{l=2}^{\infty} N_l A_{l1} \cdot h\nu_{10}. \quad (13)$$

Из формулы (13) следует, что интенсивность линии  $I_{10}$  не зависит от вероятности соответствующего ей перехода  $1 \rightarrow 0$ . Это происходит от того, что в рассматриваемых условиях разряда число актов испускания линии

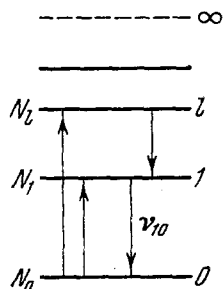


Рис. 8. Возбуждение резонансной линии.

равно числу актов возбуждения ее исходного уровня. Однако следует иметь в виду, что в действительности на интенсивность резонансных линий сильно влияет явление реабсорбции, которое мы здесь не рассматриваем.

Второй член в формуле (13) выражает роль каскадных переходов; как мы указывали, им нельзя пренебрегать. Тем не менее в ряде работ пренебрегали этим членом, и интенсивность резонансной линии вычислялась по формуле

$$I_{10} = N_0 N_e \int_{\nu_{01}}^{\infty} Q_{01}(\nu) F(\nu) \nu d\nu \cdot h\nu_{10}. \quad (13a)$$

Например, В. А. Фабрикант<sup>9</sup> вычислял по формуле (13a) интенсивность резонансных линий натрия и ртути и получил хорошее согласие с экспериментальными данными. Также В. М. Захарова и Ю. М. Каган<sup>10</sup> пользовались соотношением (13a) для расчета интенсивностей линий побочных серий натрия. Естественно возникает вопрос, почему в этих работах не сказались роль каскадных переходов. Дело заключается в том, что авторы пользовались для  $Q_{ik}$  данными, в которых определялось не истинное эффективное сечение по отношению к удару, ведущему к переходу с нормального уровня на уровень, исходной для данной линии, а определялась оптическая функция возбуждения\*). Оптические же функции возбуждения уже учитывают роль каскадных переходов. Если бы вычисления интенсивности резонансной линии выполнялись по формуле (13a), в которой под  $Q_{01}(\nu)$  подразумевалось действительное эффективное сечение по отношению к удару, ведущему к переходу  $0 \rightarrow 1$ , то получилось бы заметное расхождение с опытом. Использование более «плохих», «сглаженных» значений для  $Q_{01}(\nu)$  дает лучший результат, так как в этом случае учитываются каскадные переходы.

Функции возбуждения отдельных уровней ртути, как следует из описанных выше измерений С. Э. Фриша и И. П. Запесочного, обладают острым максимумом и имеют вид, изображенный на рис. 9, а. По всей вероятности, для большинства других переходов в различных атомах функции возбуждения отдельных уровней имеют приблизительно тот же вид. «Сглаженные» функции возбуждения, учитывающие каскадные переходы, могут быть приближенно изображены кривой, приведенной на рис. 9, б.

Для того чтобы выявить зависимость интенсивности линии от вида функции возбуждения, произведем расчет, используя простую алгебраическую аппроксимацию для  $Q_{ik}$ . При этом будем рассматривать  $Q_{ik}$  не как функцию скорости электронов  $v$ , а как функцию ускоряющего потенциала  $V$ , связанного со скоростью  $v$  соотношением

$$eV = \frac{mv^2}{2},$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона. В качестве удобной для нас аппроксимации используем следующую<sup>11</sup>:

$$Q(V) = \begin{cases} 0 & \text{при } V < V_k, \\ \frac{(Q_m - Q_\infty) V_k}{V} + Q_\infty & \text{при } V \geq V_k. \end{cases} \quad (14)$$

\*) В. А. Фабрикант при расчете пользовался некоторой алгебраической аппроксимацией для выражения зависимости  $Q_{01}$  от скорости возбуждающих электронов. Однако эта аппроксимация подбиралась так, чтобы наилучшим образом выразить экспериментальные данные, которые фактически относились к оптическим функциям возбуждения.

Здесь под  $V_k$  подразумевается критический потенциал. Вид кривых, соответствующих аппроксимации (14), изображен на рисунках 10, а, б, в. Рисунок 10, а относится к случаю некоторых произвольных значений  $Q_m$  и  $Q_\infty$ , а рис. 10, б и 10, в соответственно — к случаям  $Q_\infty = 0$  и  $Q_\infty = Q_m$ . Как видно, при  $Q_\infty \ll Q_m$  получается кривая с острым максимумом, похожая на

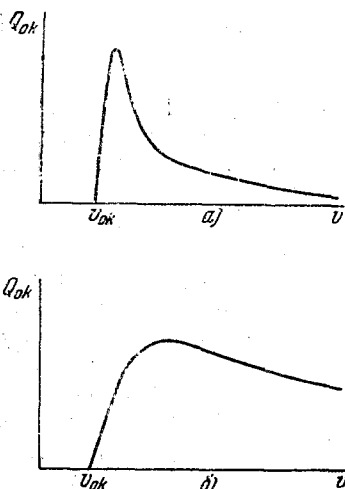


Рис. 9. Вид функций возбуждения: а) функция возбуждения отдельного энергетического уровня; б) функция возбуждения, учитывающая каскадные переходы.

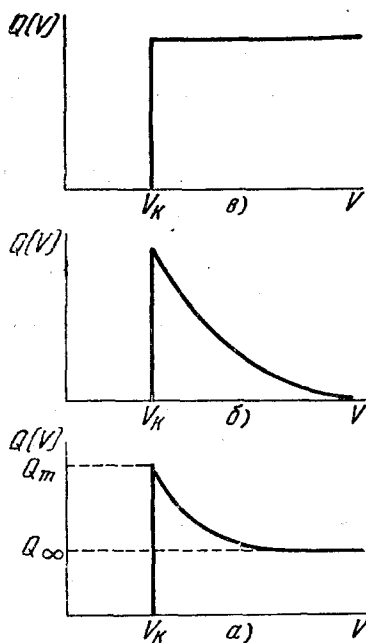


Рис. 10. Вид функций возбуждения, соответствующих аппроксимации (14).

функцию возбуждения отдельного энергетического уровня атома (ср. рис. 9, а). При  $Q_\infty = Q_m$  получается постоянное значение функции возбуждения при всех  $V > V_k$ ; это случай, близкий к «сглаженной» оптической функции возбуждения, учитывающей роль каскадных переходов (рис. 9, б).

Рассчитаем интеграл

$$f(V) = \frac{1}{Q_{\max}} \int_{V_k}^{\infty} Q(V) F(V) V \bar{V} dV, \quad (15)$$

пользуясь принятой аппроксимацией (14) для  $Q(V)$ .

Положим, что возбуждение линии происходит в плазме, в которой скорости электронов распределены по закону Максвелла, соответствующему температуре  $T_e$ .

Тогда

$$F(V) dV = \frac{8e^{3/2}}{\sqrt{2\pi} \cdot \alpha^3 m^{3/2}} V \bar{V} e^{-\frac{eV}{kT_e}} dV, \quad (16)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT_e}{m}}.$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана.

Введем еще величину

$$\tau_e = \frac{V_e}{V_k},$$

где  $V_e$  связано с электронной температурой  $T_e$  соотношением

$$eV_e = \frac{3}{2} kT_e.$$

Очевидно,  $\tau_e$  имеет смысл электронной температуры, выраженной в долях критического потенциала, при этом  $V_e = 18$  соответствует температуре

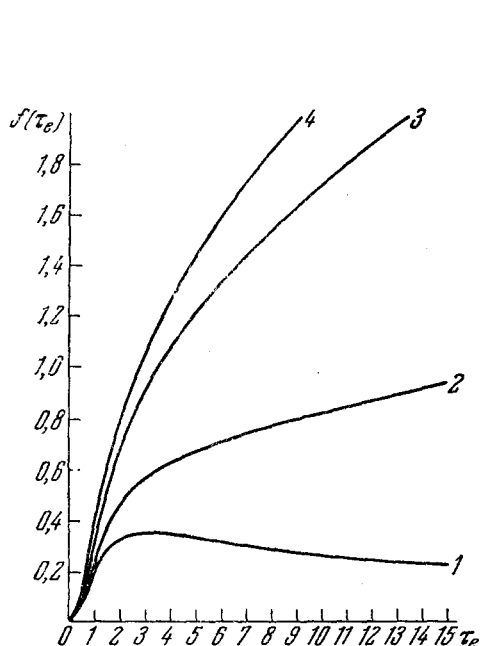


Рис. 11. Вид кривых  $f(\tau_e)$  для случаев: 1)  $Q_\infty = 0$ ; 2)  $Q_\infty = 0,3 Q_m$ ; 3)  $Q_\infty = 0,8 Q_m$ ; 4)  $Q_\infty = Q_m$  в интервале  $\tau_e$  от 0 до 15.

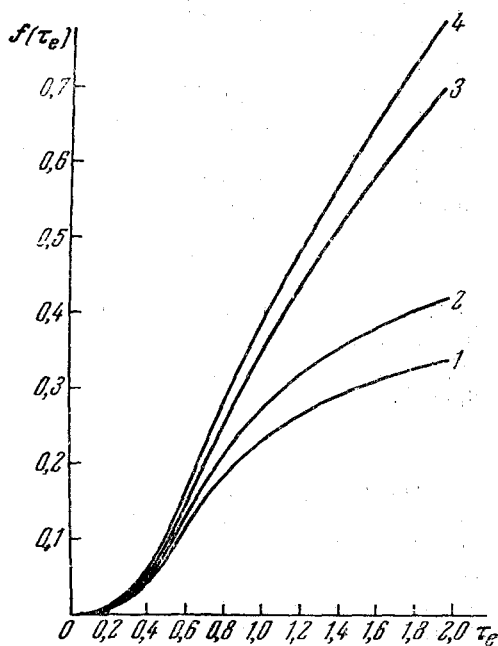


Рис. 12. Вид кривых  $f(\tau_e)$  в интервале  $\tau_e$  от 0 до 2.

7780° К. Подставляя  $Q(V)$  и  $F(V)$  по (14) и (16) в формулу (15) и выполняя интегрирование, получим (вплоть до постоянного множителя):

$$f(\tau_e) = \left\{ \tau_e^{-1/2} + \frac{3}{2} \frac{Q_\infty}{Q_m} \tau_e^{1/2} \right\} e^{-\frac{3}{2\tau_e}}. \quad (17)$$

Отсюда получаем, что интенсивность резонансной линии при использовании соотношения (13а) оказывается равной

$$I_{10} = a N_0 N_e Q_m f(\tau_e) h\nu_{10}, \quad (18)$$

где  $a$  — постоянный множитель.

Формула (18) дает интенсивность линии  $I_{10}$  как функцию электронной концентрации  $N_e$  и электронной температуры  $T_e$ . Вид функции  $f(\tau_e)$  для четырех следующих случаев: 1)  $Q_\infty = 0$ ; 2)  $Q_\infty = 0,3 Q_m$ ; 3)  $Q_\infty = 0,8 Q_m$  и 4)  $Q_\infty = Q_m$  — приведен на рис. 11 в интервале значений  $\tau_e$  от 0 до 15 и на рис. 12 в более крупном масштабе в интервале значений  $\tau_e$  от 0 до 2. Только для случая  $Q_\infty = 0$  функция  $f(\tau_e)$  имеет максимум, лежащий при  $\tau_e = 3$ . При  $Q_\infty \neq 0$  при больших  $\tau_e$  функция  $f(\tau_e)$  возрастает пропорционально  $\tau_e^{1/2}$ . При малых  $\tau_e$  приближенно  $f(\tau_e) \cong \tau_e^{-1/2} \cdot e^{-\frac{3}{2\tau_e}}$ , т. е. при малых  $\tau_e$

вид функции  $f(\tau_e)$  не зависит от значения отношения  $Q_\infty/Q_m$ . Так как в большинстве случаев электронная температура плазмы, выраженная в вольтах, одного порядка или меньше критического потенциала  $V_k$ , то приходится иметь дело с небольшими  $\tau_e$ . В этих условиях вид функции возбуждения мало влияет на зависимость  $I_{10}$  от электронной температуры  $\tau_e$ . Существенно различные зависимости получаются лишь при больших электронных температурах. Заметим также, что при малых  $\tau_e$  функция  $f(\tau_e)$  быстро возрастает с увеличением электронной температуры  $T_e$ . Например, для потенциала возбуждения  $V_k = 7,5$  в имеем, что при увеличении электронной температуры от  $25\,000^\circ\text{K}$  до  $35\,000^\circ\text{K}$  функция  $f(\tau_e)$  меняется от значения  $2,10 \cdot 10^{-2}$  до  $1,06 \cdot 10^{-1}$ , т. е. почти в 5 раз. Это означает, что при малых  $\tau_e$  интенсивность линий очень сильно зависит от электронной температуры  $T_e$ .

Заметим, что функция распределения электронов по скоростям (16) имеет максимум при

$$V = V_e = \frac{kT_e}{2e} = \frac{1}{3} V_e.$$

Следовательно, в большинстве случаев максимум кривой распределения электронов по скоростям лежит при потенциалах, меньших критического ( $V_e \cong V_k$ ), и возбуждение линии происходит за счет «хвоста» максвелловской кривой.

### 7. РОЛЬ СТУПЕНЧАТЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

По формуле (18) при прямых возбуждениях интенсивность резонансной линии пропорциональна концентрации электронов  $N_e$  и зависит от электронной температуры  $T_e$ . В газоразрядной плазме в положительном столбе при возрастании плотности разрядного тока  $i$  обычно происходит возрастание концентрации электронов  $N_e$  и спад электронной температуры  $T_e$ . При этом концентрация электронов  $N_e$  растет либо линейно с  $i$ , либо несколько быстрее, чем линейно. Спад же электронной температуры происходит медленно, так что в определенном интервале плотностей разрядного тока можно приближенно считать  $T_e$  постоянной. Тогда интенсивность линии должна расти линейно с концентрацией электронов:

$$I_{10} \sim aN_e. \quad (19)$$

Рассмотрим, какова будет зависимость интенсивности линий от концентрации электронов при наличии ступенчатых возбуждений.

При наличии ступенчатых возбуждений\*) условие стационарности (10а) заменится следующим:

$$\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{rk}(N_r, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) \quad (10б)$$

и для интенсивности линии  $I_{ki}$ , вместо выражения (11) получим следующее:

$$I_{ki} = \frac{\sum_{r=0}^{k-1} N_r N_e \int_{v_{rk}}^{\infty} Q_{rk}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\nu_{ki} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{kl}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (11а)$$

\*) В остальном мы принимаем те же упрощающие предположения, которые нами использовались при составлении условия стационарности (10а).

Пренебрежем ролью каскадных переходов и предположим, что возбуждение  $k$ -го уровня происходит, кроме как с нормального, еще только с одного возбужденного уровня ( $r$ -го). Тогда получим:

$$I_{ki} \sim N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv + N_r N_e \int_{v_{rk}}^{\infty} Q_{rk}(v) F(v) v dv.$$

Наконец, если воспользоваться, как это сделано выше, определенными аппроксимациями для эффективных сечений  $Q_{0k}(v)$  и  $Q_{rk}(v)$ , то найдем:

$$I_{ki} \sim N_0 N_e Q_{0k \max} f_1(\tau_{e1}) + N_r N_e Q_{rk \max} f_2(\tau_{e2}). \quad (20)$$

Относительная роль первого и второго члена в выражении (20) зависит от ряда факторов: от относительных значений  $Q_{0k \max}$  и  $Q_{rk \max}$ , от концентрации возбужденных атомов  $N_r$  и от электронной температуры  $T_e$ .

Роль ступенчатых возбуждений может быть велика при наличии метастабильных состояний (относительно большие  $N_r$ ), а также при возбуждении ионных линий<sup>12</sup>. Возбуждение иона может происходить прямым путем, т. е. в результате соударения электрона с нормальным атомом, при котором атом одновременно ионизируется и возбуждается. Кроме того, возбуждение иона может происходить ступенчатым способом: сперва образуется ион в нормальном состоянии, а затем он возбуждается. При наличии и прямого и ступенчатого процесса интенсивность ионной линии выразится соотношением

$$I_{ki} \sim N_0 N_e Q_{0k \max} \cdot f_1(\tau_{e1}) + N_j N_e Q'_{0k \max} \cdot f_2(\tau_{e2}), \quad (21a)$$

где  $N_j$  — концентрация ионов в нормальном состоянии и  $Q_{0k \max}$  и  $Q'_{0k \max}$  соответственно — эффективные сечения в максимуме для соударений, ведущих к прямому возбуждению иона и к его возбуждению, исходя из нормального состояния иона.

Для квазинейтральной плазмы  $N_j = N_e$ , в результате чего из формулы (21) получается

$$I_{ki} \sim \left(\frac{N_e}{N_0}\right) Q_{0k \max} f_1(\tau_{e1}) + \left(\frac{N_e}{N_0}\right)^2 Q'_{0k \max} f_2(\tau_{e2}). \quad (21b)$$

В зависимости от соотношения между  $Q_{0k \max}$  и  $Q'_{0k \max}$  и от условий разряда роль первого и второго члена в формуле (21b) будет разная. В разряде низкого давления, когда электронная температура высока, основную роль должны играть прямые возбуждения и по формуле (21a) зависимость  $I_{ki}$  от концентрации электронов будет близка к линейной. При более высоких давлениях, когда электронная температура ниже, существенную роль начнет играть и второй член в формуле (21a) и зависимость  $I_{ki}$  от  $N_e$  примет параболический характер.

Возбуждение ионных линий в разряде в парах ртути при разных условиях исследовали Ю. М. Каган и В. М. Захарова<sup>13</sup>. На рис. 13 и 14 представлены полученные ими зависимости интенсивности ионной линии Hg II,  $\lambda 3983$  Å от силы разрядного тока. Рис. 13 относится к съемкам, произведенным при давлении ртутных паров  $3,0 \cdot 10^{-4}$  мм Hg, а рис. 14 — при давлении  $3,0 \cdot 10^{-3}$  мм Hg. Как видно, в первом случае зависимость  $I_{3983}$  от силы разрядного тока носит приблизительно линейный характер, а во втором —

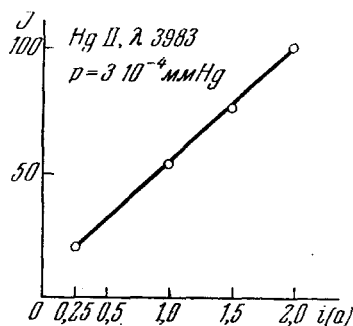


Рис. 13. Зависимость интенсивности линии Hg II,  $\lambda 3983$  от силы разрядного тока при давлении  $p = 3 \cdot 10^{-4}$  мм Hg.

параболический. Поскольку в данных условиях концентрация электронов растет приблизительно линейно с силой разрядного тока, то такой же характер сохраняет зависимость  $I_{3983}$  от концентрации электронов  $N_e$ . Надо, однако, иметь в виду, что при разряде при давлении паров ртути  $3 \cdot 10^{-3}$  мм Hg с увеличением силы тока заметно падает электронная температура, так что в формуле (216) нельзя считать  $f_1(\tau_{e1})$  и  $f_2(\tau_{e2})$  постоянными.

Сравнение экспериментальных данных с теми, которые можно ожидать на основании формулы (216), позволяет сделать некоторые выводы об отношении эффективных сечений  $Q_{0k \text{ max}}$  и  $Q_{0k \text{ max}}$ . Разберем с этой точки зрения прежде всего данные, относящиеся к рис. 13. При давлении паров ртути

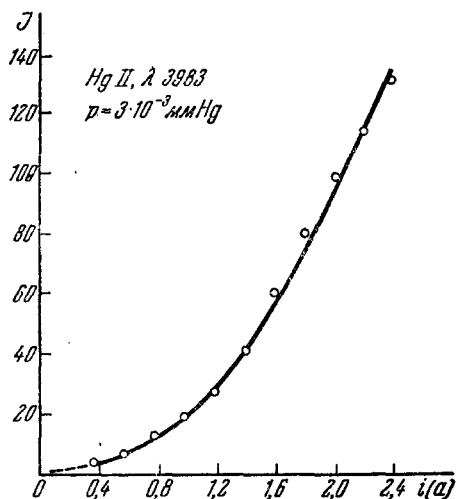


Рис. 14. Зависимость интенсивности линии Hg II,  $\lambda 3983$  от силы разрядного тока при давлении  $p = 3 \cdot 10^{-3}$  мм Hg.

порядок меньше линейного. Сопоставляя этот результат с получаемой на опыте линейной зависимостью  $I_{3983}$  от силы разрядного тока, приходим к выводу, что  $Q'$  одного порядка или меньше чем  $Q$ . Если бы  $Q'$  было значительно больше  $Q$ , то в формуле (216) сказалась бы роль квадратичного члена.

Разберем теперь случай, к которому относится кривая, представленная на рис. 14. Эта кривая получена при давлении паров ртути  $3 \cdot 10^{-3}$  мм Hg. При таком давлении, при разрядном токе в 1 а, зондовые измерения дали:  $T_e = 30500^\circ \text{K}$  и  $N_e = 1,50 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Отсюда находим  $\left(\frac{N_0}{N_e}\right) = 1,46 \cdot 10^{-2}$  и  $\left(\frac{N_e}{N_0}\right)^2 = 2,13 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau_{e1} = 0,219$  и  $\tau_{e2} = 0,523$ . По этим данным вычисляем значения  $f(\tau_{e1})$  и  $f(\tau_{e2})$ , которые оказываются равными  $2,27 \cdot 10^{-3}$  и  $7,86 \cdot 10^{-2}$ . Воспользовавшись этими результатами найдем, что в разбираемом случае

$$\left(\frac{N_0}{N_e}\right) f(\tau_{e1}) = 3,31 \cdot 10^{-5},$$

а

$$\left(\frac{N_e}{N_0}\right)^2 f(\tau_{e2}) = 1,67 \cdot 10^{-5},$$

$3,0 \cdot 10^{-4}$  мм Hg и разрядном токе в 1 а по зондовым измерениям оказалось, что концентрация электронов  $N_e = 0,72 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и электронная температура  $T_e = 41100^\circ \text{K}$ . Концентрация атомов  $N_0 = 1,03 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Потенциал прямого возбуждения линии Hg II,  $\lambda 3983 \text{ Å}$  равен 17,9 в, а потенциал возбуждения, если исходить из нормального состояния иона, равен 7,5 в. Это дает  $\tau_{e1} = 0,295$  и  $\tau_{e2} = 0,705$ . Определим теперь значения  $f(\tau_e)$ . Поскольку при малых  $\tau_e$  вид аппроксимации не играет существенной роли, воспользуемся гиперболической аппроксимацией (формула (14) при  $Q_\infty = 0$ ); тогда имеем  $f(\tau_{e1}) = 1,14 \cdot 10^{-2}$  и  $f(\tau_{e2}) = 9,88 \cdot 10^{-2}$ . Из приведенных расчетов получаем, что при силе тока 1 а величины  $\left(\frac{N_0}{N_e}\right) f(\tau_{e1})$  и  $\left(\frac{N_0}{N_e}\right)^2 f(\tau_{e2})$  соответственно равны  $7,98 \cdot 10^{-5}$  и  $4,84 \cdot 10^{-6}$ .

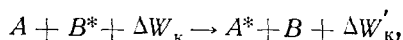
Как видно, квадратичный член на по-



т. е. что оба эти множителя одного порядка. Это означает, что при  $Q' \cong Q$  квадратичный член в выражении для интенсивности  $I_{3983}$  будет играть существенную роль, как оно и получается на опыте. Таким образом, мы приходим к выводу, что эффективные сечения прямого возбуждения иона и возбуждения, исходя из нормального состояния иона, одного порядка.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ УДАРОВ ВТОРОГО РОДА

В заключение рассмотрим возможность спектроскопического определения эффективного сечения ударов 2-го рода между двумя атомами. Как известно, ударом 2-го рода между двумя атомами называется неупругий удар, при котором происходит безизлучательный обмен энергиями возбуждения. Рассмотрим атомы двух сортов, причем обозначим эти атомы в нормальных состояниях через  $A$  и  $B$ , а в возбужденных состояниях через  $A^*$  и  $B^*$ . Тогда удар второго рода может быть представлен следующим образом:



где  $\Delta W_k$  и  $\Delta W'_k$  — кинетические энергии относительного движения атомов, соответственно до и после столкновения. Эффективные сечения ударов 2-го рода значительны только в том случае, когда энергии возбуждения атомов  $A$  и  $B$  мало отличаются друг от друга.

Удары 2-го рода проявляются наиболее отчетливо при сенсibilизированной флуоресценции: в смеси паров оптически возбуждаются атомы одного сорта ( $A$ ); в спектре флуоресценции присутствуют спектральные линии обоих атомов. В этих условиях линии атомов второго сорта ( $B$ ) возбуждаются за счет ударов 2-го рода с возбужденными атомами  $A^*$ .

Несмотря на то, что сенсibilизированной флуоресценции посвящено много работ, вопрос о величине эффективных сечений ударов 2-го рода до сих пор остается невыясненным. Экспериментально не только не определены абсолютные значения эффективных сечений, но даже нет надежных данных об их относительных значениях. Бейтлер и Жозефи<sup>14</sup> пытались определить из сенсibilизированной флуоресценции относительные значения эффективных сечений ударов 2-го рода между возбужденными атомами ртути и нормальными атомами натрия. Относительные значения эффективных сечений для возбуждения  $S$ - и  $D$ -уровней натрия были приведены ими в виде кривой, которая затем воспроизводилась в большом числе монографий и учебников\*). Однако в действительности их данные являются очень приближенными, так как, во-первых, они вычисляли относительные значения эффективных сечений по измеренным интенсивностям линий без соответственного учета вероятностей переходов и, во-вторых, они делили (на основании ошибочного обобщения правил интенсивностей) интенсивности линий диффузной серии на 5.

Рассмотрим более подробно условия возбуждения атомов в опытах по сенсibilизированной флуоресценции. Пусть имеется смесь паров ртути и натрия, в которой ртуть возбуждается оптически, а натрий — за счет ударов 2-го рода с возбужденными атомами ртути. В этих условиях можно считать, что заселение какого-либо уровня натрия происходит за счет двух процессов: а) ударов 2-го рода с возбужденными атомами ртути; б) каскадных переходов с более высоких уровней. Разрушение того же уровня происходит также за счет двух процессов: а) спонтанного излучения; б) тушащих ударов с нормальными атомами ртути.

Число возбуждающих переходов  $\Delta N(A)$  в атомах  $A$ , вызванное ударами 2-го рода между нормальными атомами  $A$  и возбужденными атомами  $B^*$ ,

\*) См., например, Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. II, рис. 286, Гостехиздат, 1950.

может быть записано следующим образом:

$$\Delta N(A) = N_0(A) \cdot N_m(B^*) Q_{0k} \cdot v, \quad (22)$$

где  $N_0(A)$  — число нормальных атомов  $A$  в единице объема,  $N_m(B^*)$  — число возбужденных атомов  $B^*$  в  $m$ -м состоянии в единице объема,  $Q_{0k}$  — эффективное сечение рассматриваемого соударения,  $v$  — относительная скорость сталкивающихся атомов.

Пользуясь выражением (22), легко написать условие стационарности. Предположим, что оптически возбуждается лишь один уровень ртути ( $m$ -й уровень). Тогда условие стационарности будет иметь вид:

$$\begin{aligned} N_0(\text{Na}^*) \cdot N_m(\text{Hg}^*) Q_{0k} \cdot \bar{v} + \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}) \cdot A_{lk} = \\ = N_0(\text{Hg}) \cdot N_k(\text{Na}^*) \cdot Q_{k0} \cdot \bar{v} + N_k(\text{Na}) \cdot \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}. \end{aligned} \quad (23)$$

Между эффективными сечениями  $Q_{0k}$  и  $Q_{k0}$  имеет место соотношение

$$g_0 p^2 Q_{0k} = g_k p'^2 Q_{k0},$$

где  $g_0$  и  $g_k$  — статистические веса и  $p, p'$  — импульсы атомов.

Если эксперимент производить при столь низком давлении, что время между столкновениями атомов больше времени жизни возбужденных состояний атома натрия, то в равенстве (23) можно пренебречь членом  $N_0(\text{Hg}^*) N_k(\text{Na}) Q_{k0} \cdot \bar{v}$ . Тогда равенство (23) можно переписать в виде

$$N_0(\text{Na}) N_m(\text{Hg}^*) Q_{0k} \bar{v} = N_k(\text{Na}) \cdot \sum_{r=k-1}^0 A_{kr} - \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}) A_{lk}. \quad (23a)$$

Отсюда, воспользовавшись выражением для интенсивности линий натрия:

$$I_{ki} = N_k(\text{Na}) \cdot A_{ki} \cdot h\nu_{ki},$$

получим:

$$Q_{0k} \sim \frac{I_{ki} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}}{A_{ki} \cdot h\nu_{ki}} - \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}) A_{lk}. \quad (24)$$

Как видно из формулы (24), для нахождения  $Q_{0k}$  надо не только измерить интенсивность линии  $I_{ki}$  в сенсibilизированной флуоресценции, но нужно знать все  $A_{ki}$  и  $A_{lk}$  и концентрации атомов  $N_l(\text{Na})$ . Коэффициенты Эйнштейна  $A_{ki}$  и  $A_{lk}$  могут, вообще говоря, быть вычислены соответственным приближенным методом. Концентрации  $N_l(\text{Na})$  можно определить лишь измерив в спектре сенсibilизированной флуоресценции интенсивности большого числа слабых линий. Экспериментально это представляет значительные трудности. Поэтому мы сделаем некоторые упрощающие предположения.

Рассмотрим схему расположения энергетических уровней натрия и ртути. На рис. 15 изображено относительное расположение уровней натрия и пред-

ставлены переходы, ведущие к излучению линий побочных серий  $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$  и  $n^2D_J \rightarrow 3^2P_J$ . Слева отмечено положение уровня ртути  $6^3P_1$ . Если пары ртути возбуждаются лишь с помощью резонансной линии ртути  $\lambda 2537 \text{ \AA}$ , то возбужденные атомы ртути будут находиться только в этом состоянии. Как видно, уровень ртути  $6^3P_1$  лежит очень близко от уровней натрия  $7S$ ,  $8S$ ,  $9S$  и  $6D$ ,  $7D$ ,  $8D$ . Возбуждение этих уровней за счет ударов 2-го рода с атомами ртути, находящимися в состоянии  $6^3P_1$ , будет велико; возбуждение

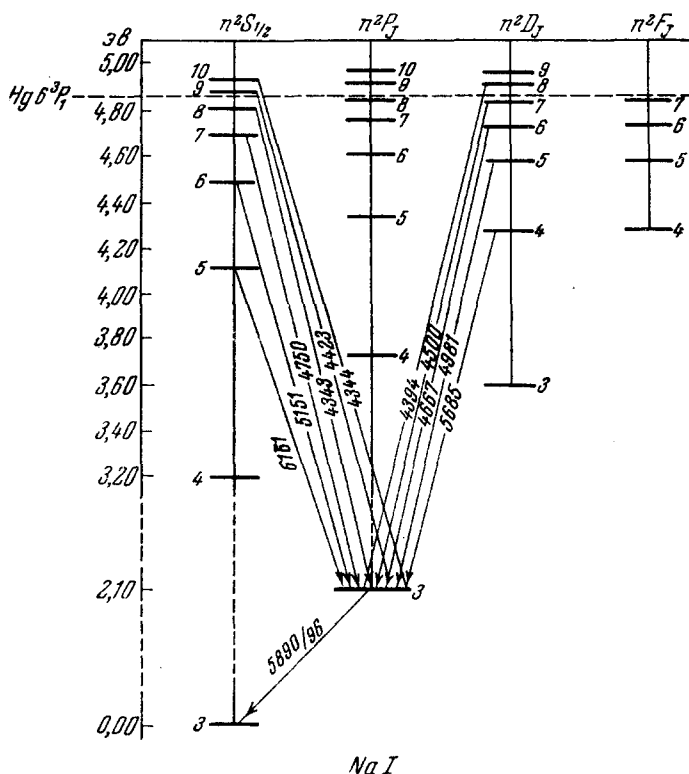


Рис. 15. Схема уровней натрия.

же остальных уровней за счет ударов 2-го рода будет гораздо меньше. Поэтому при определении эффективных сечений, ведущих к возбуждению уровней, близких к уровню ртути, можно пренебречь ролью каскадных переходов.

Тогда формула (24) примет вид

$$Q_{0k} \sim \frac{I_{ki} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}}{A_{ki} h \nu_{ki}}. \quad (24a)$$

Для вычисления  $Q_{0k}$  по этой формуле надо знать не только коэффициент  $A_{ki}$ , но и коэффициенты  $A_{kr}$  для переходов на все уровни, лежащие ниже рассматриваемого  $k$ -го уровня.

Для случая, например, когда рассматривается возбуждение уровня натрия  $9^2S_{1/2}$ , надо знать  $A_{kr}$  для переходов  $9^2S_{1/2} \rightarrow 8^2P_J$ ,  $7^2P_J$ ,  $6^2P_J$ ,  $5^2P_J$ ,  $4^2P_J$ ,  $3^2P_J$ . Вероятности ряда переходов в атоме натрия вычислены по приближенному

методу, разработанному М. И. Петрашень и И. В. Абаренковым<sup>15</sup>. Результаты этих вычислений для переходов  $9^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_J$  представлены на рис 16. Как видно, значения вероятностей быстро спадают по мере возрастания главного квантового числа  $n$ . Поэтому приближение для ряда высоких уровней,

например  $7^2S_{1/2}$ ,  $8^2S_{1/2}$  и т. д., можно считать значение суммы  $\sum_{r=k-1}^0 A_{kr}$  постоянной и принять, что для этих уровней

$$Q_{0k} \sim \frac{I_{ki}}{A_{ki} \cdot h \nu_{ki}}. \quad (25)$$

Для вычисления  $Q_{0k}$  в этом упрощенном приближении достаточно знать лишь один коэффициент  $A_{ki}$ . Эта формула была использована в работе

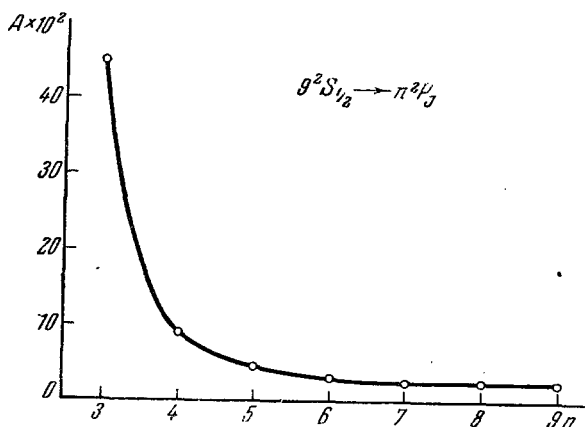


Рис. 16. Вероятности переходов  $9^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_J$  в атоме натрия.

С. Э. Фриша и Э. К. Краулина<sup>16</sup> для вычисления эффективных сечений ударов 2-го рода, ведущих к возбуждению  $n^2S_{1/2}$ - и  $n^2D_{3/2}$ -уровней натрия, лежащих близко от уровня ртути  $6^3P_1$ .

Вычисления производились на основании результатов измерений, выполненных авторами в условиях эксперимента, несколько улучшенными по сравнению с условиями, в которых выполнялись измерения Бейтлера и Жозефи. Сенсибилизированная флуоресценция паров натрия возбуждалась в трубке, изготовленной из

стекла, стойкого против паров натрия. Трубка освещалась охлаждаемой ртутной лампой. Стекло, из которого была изготовлена трубка, в тонких слоях прозрачно для линии ртути  $\lambda 2537 \text{ \AA}$ , но поглощает всю более коротковолновую радиацию. Кроме того, при помощи жидких фильтров (дифинилбутадиеи + сульфат кобальта + сульфат никеля) поглощалась и более длинноволновая радиация. Таким образом, возбуждение паров ртути производилось лишь при помощи одной линии ртути  $\lambda 2537 \text{ \AA}$ , и удары 2-го рода осуществлялись только между нормальными атомами натрия и возбужденными атомами ртути, находящимися в состоянии  $6^3P_1$ . Давление паров ртути равнялось 0,008 мм Hg, а паров натрия 0,01—0,02 мм Hg.

Методом фотографической фотометрии в спектре флуоресценции были измерены относительные интенсивности 12 линий побочных серий натрия  $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$  и  $n^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_J$  и резонансной линии натрия  $3^2P_J \rightarrow 3^2S_{1/2}$ . Интенсивности всех линий путем сравнения со сплошным спектром, получаемым от накаливаемой вольфрамовой полоски, отнесены к интенсивности линии  $\lambda 4983,79 \text{ \AA}$ , которая условно принята за 100. Снимки делались с настолько широкой щелью спектрографа, что компоненты дублетной структуры линий сливались.

В таблице III приведены: символы переходов и длины волн исследованных линий; разности энергий  $\Delta W$  уровней натрия и уровня ртути  $6^3P_1$  (знак + означает, что уровень натрия лежит выше уровня ртути  $6^3P_1$ ); измеренные относительные интенсивности линий  $I_\lambda$ ; относительные эффективные сечения  $Q_{0k}$ , вычисленные по формуле (25). Эффективное сечение для возбуждения атома

натрия на уровень  $5^2D_J$  (верхний уровень линии  $\lambda 4938/79$ ) условно положено равным 1,00.

Таблица III

Переход	$\lambda$	$\Delta W$ , эв	$I_\lambda$	$Q_{0k}$
$5S \rightarrow 3P$	6161/54	-0,76	302	2,72
$6S \rightarrow 3P$	5154/49	-0,37	34	0,59
$7S \rightarrow 3P$	4752/48	-0,17	20	0,57
$8S \rightarrow 3P$	4545/42	-0,05	26	1,17
$9S \rightarrow 3P$	4423/20	+0,02	144	10,4
$10S \rightarrow 3P$	4343/40	+0,07	13	1,31
$4D \rightarrow 3P$	5638/83	-0,60	437	2,24
$5D \rightarrow 3P$	4983/79	-0,29	100	1,00
$6D \rightarrow 3P$	4669/65	-0,13	38	0,74
$7D \rightarrow 3P$	4498/94	-0,03	121	3,93
$8D \rightarrow 3P$	4993/90	+0,04	122	6,16
$9D \rightarrow 3P$	4324/21	+0,09	18	1,25
$3P \rightarrow 3S$	5896/90	-2,76	1700	—

На рис. 17 относительные значения эффективных сечений представлены в зависимости от разности энергий  $\Delta W$  отдельно для  $nS$ -уровней и  $nD$ -уровней.

Из рис. 17 видно, что эффективные сечения сильно возрастают при малых сечениях разности энергий  $\Delta W$ . При этом эффективные сечения больше в тех случаях, когда уровень натрия лежит выше уровня ртути  $^3P_1$ . Это обстоятельство уже было отмечено в работе С. Э. Фриша и А. А. Ферхмин<sup>17</sup>. Кривые на рис. 17 возрастают при переходе к возбуждению уровней  $4D$ ,  $5D$  и  $5S$ , что объясняется ролью каскадных переходов; следовательно, для вычисления эффективных сечений этих уровней становятся неверными принятые упрощающие предположения. Действительные значения эффективных сечений уровней  $4D$  и  $5S$  должны быть малы.

Большая роль каскадных переходов для уровней, лежащих далеко от уровня ртути  $6^3P_1$ , становится особенно ясной, если обратить внимание на  $D$ -линии натрия  $\lambda 5896/90$  Å. В спектре сенсibilизированной флуоресценции паров натрия эти линии являются наиболее яркими. Вместе с тем эффективное сечение ударов 2-го рода уровня  $3^2P_J$  не может быть значительным. Очевидно, эти линии в основном возбуждаются за счет каскадных переходов. Тогда условие стационарности (23а) примет вид

$$N_k(\text{Na}) \cdot A_{ki} = \sum_{l=k+1}^{\infty} A_{lk} N_l(\text{Na}),$$

откуда для интенсивности  $D$ -линий получится

$$I_D = \nu_D \cdot \sum_{l=k+1}^{\infty} \frac{I_{lk}}{\nu_{lk}}. \quad (26)$$

Это выражение не содержит эффективного сечения, определяющего возбуждение уровней натрия  $3^2P_J$ .

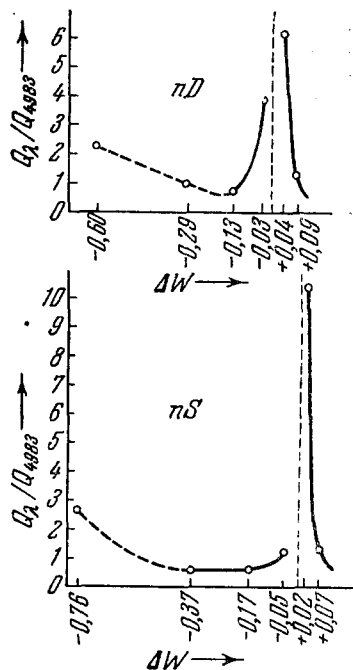


Рис. 17. Относительные значения эффективных сечений ударов 2-го рода между атомами ртути и натрия.

Под знак суммы в выражение (26) входят интенсивности всех тех линий, для которых нижним является уровень  $3^2P_J$ . Если эту сумму ограничить теми 12 линиями побочных серий, интенсивности которых были измерены, то получается  $I_D = 1234$ . При этом остаются неучтенными не только слабые переходы с высоких уровней, но и интенсивные переходы  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$  и  $3^2D_J \rightarrow 3^2P_J$ . Действительно, полученное число 1234 несколько меньше измеренного значения  $I_D = 1700$ . Таким образом, можно считать установленным, что резонансная линия натрия возникает в спектре сенсibilизированной флуоресценции в основном за счет каскадных переходов.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Э. Фриш, Успехи физических наук **13**, 512 (1951).
2. С. Э. Фриш и И. П. Богданова, Сборник памяти С. И. Вавилова. Изд. АН СССР, М. 1952, стр. 220.
3. W. Hanle, Zeits. f. Phys. **56**, 94 (1929); W. Schaffernicht, Zeits. f. Phys. **62**, 106 (1933); K. Larche, Zeits. f. Phys. **67**, 440 (1931); W. Hanle und K. Larche, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft **10**, 285 (1931).
4. H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, Electronic and ionic impact phenomena, Oxford, 1952.
5. С. Э. Фриш и И. П. Запесочный, ДАН **55**, 971 (1954); И. П. Запесочный, Вестник ЛГУ № 11, 67 (1954); С. Э. Фриш и И. П. Запесочный, Известия АН СССР, серия физ. **19**, 5 (1955).
6. J. A. Smit and H. M. Jongerius, Appl. Sci. Res. **B5**, 59 (1955).
7. И. П. Богданова, Вестник ЛГУ, № 4, 41 (1956).
8. Г. С. Кватер, ЖЭТФ **11**, 440 (1941).
9. В. А. Фабрикант, Труды ВЭИ, вып. 41, 236, М. 1941.
10. В. М. Захарова и Ю. М. Каган, Вестник ЛГУ, № 2, 125 (1955).
11. С. Э. Фриш, Вестник ЛГУ, № 8, 129 (1953).
12. С. Э. Фриш и Ю. М. Каган, ЖЭТФ **11**, 11 и 286 (1941).
13. В. М. Захарова и Ю. М. Каган, ЖЭТФ **22**, 400 (1952).
14. H. Beutler und B. Josephy, Zeits. f. Phys. **53**, 747 (1929).
15. М. И. Петрашень и И. В. Абаренков, Вестник ЛГУ, № 5, 141 (1954); Э. М. Андерсон, З. А. Буска, Р. О. Гринберги А. К. Саулгожа, Вестник ЛГУ, № 4, 27 (1956).
16. С. Э. Фриш, Э. К. Краулия, ДАН **101**, 837 (1955).
17. С. Э. Фриш и А. А. Ферхмин, Phys. Zeits. Sowjetunion **9**, 466 (1936).