

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.53:546[.293:.294:.295]

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ
ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ***Г.Н. Герасимов, Б.Е. Крылов, А.В. Логинов, С.А. Щукин*

(ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	123
1. Исследование молекулярных спектров	125
2. Теоретическое предсказание ВУФ континуумов димеров инертных газов	127
2.1. Основные соотношения. 2.2. Потенциальные кривые. 2.3. Интегрирование колебательного уравнения. 2.4. Результаты.	
3. Экспериментальные методы исследования молекулярных спектров	129
3.1. Фотовозбуждение и фотоионизация инертных газов. 3.2. Возбуждение в сверхзвуковых струях. 3.3. Возбуждение пучком быстрых электронов, распадающаяся плазма. 3.4. Метод радиолюминесцентного возбуждения. 3.5. Исследования континуумов _в барьерном разряде.	
4. Особенности спектров	147
4.1. Гелий и неон. 4.2. Аргон, криптон, ксенон.	
5. Лазеры на димерах тяжелых инертных газов	153
Заключение	156
Список литературы	157

Введение

Инертные, или благородные, газы, получившие свое имя за способность не вступать в химические связи, с первых шагов развития атомной спектроскопии рассматривались как идеальный объект для экспериментальной проверки выводов атомной теории. Однако уже в первых опытах с низкотемпературной плазмой гелия наряду с классическими атомными спектрами отчетливо наблюдались хорошо разрешенные молекулярные структуры, позволившие впоследствии идентифицировать их как излучение двухатомных молекул [1]. В 30-е годы в работах Хопфидда [2] при исследовании излучения гелия в вакуумной ультрафиолетовой области были обнаружены участки сплошного спектра, однозначно указывающие на их молекулярное происхождение. Несколько позже были экспериментально получены аналогичные по форме непрерывные ВУФ спектры других инертных газов. Отсутствие альтернативных источников сплошного излучения в ВУФ области и большая потребность в нем стимулировали бурное развитие как экспериментальных методов получения ВУФ континуумов инертных газов [3], так и развитие теоретических моделей структуры излучающих молекул и механизмов их формирования [4]. Первые шаги экспериментального освоения новой области при дефиците теоретических представлений о структуре молекул и их свойствах требовали

эмпирического подхода при практической реализации ВУФ источников непрерывного излучения и были успешно проделаны только благодаря усилиям таких выдающихся исследователей, как Танака [5], Вилкинсон и Хопфилд [3, 2].

К началу 70-х годов в значительной мере благодаря работам Милликена удалось сформулировать наиболее полные, сохранившиеся в своих основных чертах, представления о структуре электронной оболочки двухатомной молекулы инертного газа, объясняющие происхождение и основные свойства ВУФ континуумов.

Эти представления не обладали исчерпывающей полнотой, однако позволяли ориентироваться в выборе оптимальных условий при практическом использовании непрерывных спектров. Значительный всплеск числа публикаций, посвященных двухатомным молекулам инертных газов, был связан с появлением нового класса лазеров, именуемых "эксимерными", и экспериментальной демонстрацией возможности создания ВУФ лазера на эксимере ксенона [6].

Термин "эксимер" (от excited dimer) появился в научной литературе в 1960 г. [7]. Эксимер — это двухатомное гомоядерное соединение, у которого возбужденные состояния образуют устойчивую связь, а нижнее, основное состояние является несвязанным или слабосвязанным, легко диссоциирующим. Двухатомные молекулы инертных газов — типичные представители эксимеров. Их невозбужденное состояние — это практически чисто отталкивательный терм и спектроскопические резонансные переходы двухатомных молекул, благодаря этой особенности строения электронных оболочек, дают непрерывные участки спектра, перекрывая диапазоны длин волн от 58 до 200 нм. Это свойство эмиссионных спектров инертных газов широко используется в практических приложениях, поскольку оно дает практически единственную возможность простыми средствами получать непрерывные спектры в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области.

С момента открытия непрерывного излучения и до настоящего времени ВУФ спектры благородных газов наряду с континуумом водорода остаются основными лабораторными источниками сплошного излучения в коротковолновой области.

На применении непрерывного вакуумного излучения основано решение многих фундаментальных и прикладных задач, таких, как экологические исследования, использование их в решении различных технологических задач микроэлектроники, решении частной, но практически важной задачи повышения эффективности светоотдачи люминофоров при разработке цветных индикаторных панелей, составляющих основу создания плоского цветного экрана в телевидении [8]. Интерес к континуумам резко возрос с появлением демонстрации возможности создания ВУФ лазеров на тяжелых инертных газах [9].

Другой важной причиной, объясняющей повышенный интерес к ВУФ спектроскопии димеров инертных газов, служит проблема изучения релаксационных процессов в низкотемпературной плазме инертных газов. Многочисленные исследования плазмы, выполненные в предшествующие годы, убедительно показали, что молекулярная компонента играет решающую роль в деионизации, различных релаксационных процессах, в значительной мере определяет ее свойства. Например, на первой стадии релаксации распадающейся низкотемпературной плазмы инертных газов важную роль может играть механизм диссоциативной рекомбинации с участием двухатомных молекулярных ионов.

Экспериментальные спектроскопические методы исследования этого процесса несут информацию о каналах заселения возбужденных атомных состояний, образующихся в результате реакции рекомбинации. Представляют определенный интерес и механизмы дезактивации образующихся возбужденных атомов на второй стадии релаксационных процессов, их роль в формировании двухатомных молекул, диссоциация молекул после излучения участков сплошного ВУФ спектра и другие элементарные процессы, в которых так или иначе участвуют эксимеры инертного газа.

Экспериментальные исследования показали, однако, что в видимой и ближней инфракрасной области излучения плазмы инертных газов, исключая гелий, отсутствуют молекулярные спектры. Только исследование вакуумной ультрафиолетовой области дает непосредственную информацию о молекулах инертных газов, их участии в различных элементарных процессах и может внести наибольшую ясность в общую картину деградации энергии, запасенной низкотемпературной плазмой. В свою очередь информация о физических процессах, ответственных за возбуждение и девозбуждение атомных и молекулярных состояний в низкотемпературной плазме, необходима для разработки эффективных источников ВУФ излучения, формирования и оптимизации инверсных сред в газовых лазерах (в том числе и ВУФ диапазона) [11], она позволяет оценить ход тех или иных плазмохимических реакций, объяснить суть явлений в природных и лабораторных плазменных объектах. Непреходящую ценность представляют исследования молекулярных спектров инертных газов еще и потому, что эксимеры инертных газов являются наиболее простыми молекулярными структурами, имеют легко идентифицируемые спектры, а потому служат надежным объектом для проверки различных физических теорий, различных методов расчета.

С момента выхода в свет последних монографий, содержащих обзор исследований по физике ВУФ излучения димеров инертных газов [13, 14], прошло более 20 лет, поэтому в настоящем обзоре основное внимание уделено работам, опубликованным позже. Обсуждаются современные экспериментальные методы исследования ВУФ спектров димеров инертных газов, результаты этих исследований, приводятся основные параметры димеров, константы скоростей различных процессов с их участием, наиболее интересные практические приложения спектроскопических свойств этих молекул.

Рассматриваемые в обзоре методы исследования низкотемпературной плазмы позволили определить большое количество констант элементарных процессов с участием эксимерных молекул, характеризующих их свойства. Перечень основных реакций, их констант скоростей, основные параметры эксимерных молекул приведены ниже в табл. I – VI.

1. Исследования молекулярных спектров

Наиболее надежные, детальные и полные экспериментальные исследования ВУФ спектров инертных газов были выполнены Танакой с соавторами [5, 15 – 19]. Самым последовательным, современным объяснениям основных спектроскопических свойств и теории строения эксимерных молекул инертных газов было положено начало в исследованиях Малликена [4, 20]. На примере двухатомной молекулы ксенона он рассмотрел основные спектроскопические особенности димеров инертных газов, на качественном уровне дал объяснение физических свойств молекул. Результаты работы Малликена служили отправной точкой практически для всех последующих исследований, посвященных изучению физики ВУФ спектров димеров инертных газов. Остановимся кратко на основных положениях этой работы.

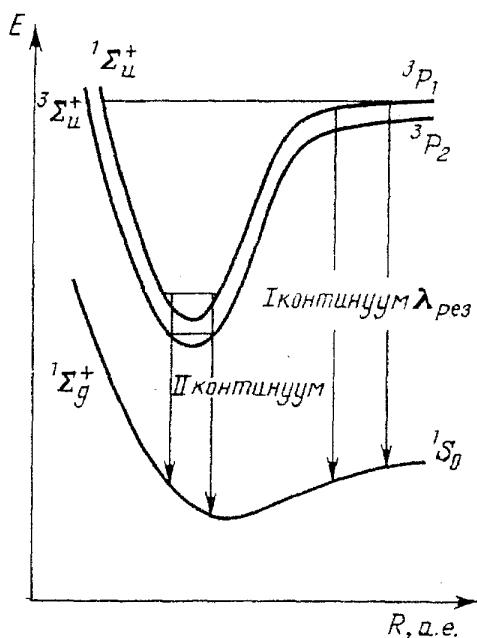


Рис. 1. Схема наиболее глубоких состояний димеров инертных газов

гелию и имеет величину от десятых долей эВ у ксенона до $\sim 2,5$ эВ у гелия. Равновесное расстояние у возбужденных и ионных состояний сохраняется для газа, а их абсолютное значение увеличивается с ростом атомного номера элемента.

Спектроскопические переходы между наиболее низкими возбужденными состояниями молекул, диссоциирующими к атомным термам 3P_2 и 3P_1 , объясняет возникновение ВУФ континуумов димеров инертных газов. На рис. 1, взятого из работы Малликена, показаны термы димера ксенона, из которых качественно понятны их основные спектроскопические свойства. Излучающие состояния, формирующие ВУФ континуум в данном случае, есть состояния $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^1\Pi_u^+$, $^3\Pi_u^+$.

Основной вклад в формирование ВУФ континуумов вносят два возбужденных состояния $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$. В научной литературе существует установившееся условное разделение непрерывных ВУФ спектров на области, называемые "первым" и "вторым" континуумом. К первым относятся участки непрерывного спектра, непосредственно прилегающие к длинноволновой стороне резонансных линий и возникающие при спектроскопических переходах с наиболее высоких колебательных уровней. Вторые континуумы наиболее отчетливо проявлялись при повышенных давлениях, располагаясь на более значительном удалении в длинноволновую область от резонансных линий, они представляли собой практически симметричные бесструктурные полосы шириной около 10 нм и были обусловлены спектроскопическими переходами с наиболее глубоких колебательных уровней в основное слабосвязанное состояние $^1\Sigma_g^+$ (см. рис. 1). Наибольший практический интерес с самого начала исследований представляли вторые континуумы, именно эти участки спектра рассматривались как наиболее перспективные для достижения максимальной

Двуатомные молекулы тяжелых инертных газов представляют собой пример обычной эксимерной молекулы. Основное состояние ($^1\Sigma_g^+$) — отталкивательный терм с небольшим минимумом на больших межъядерных расстояниях. Минимумы глубже у ксенона и уменьшаются при переходе к криptonу и аргону, неону и гелию. У ксенона он составляет величину — 200 см^{-1} , а у гелия несколько единиц см^{-1} . Из-за малой энергии связи при комнатной температуре молекула в основном $^1\Sigma_g^+$ состоянии не образуется; что касается гелия, то образование такой молекулы исключено при любых условиях из-за малой глубины ямы. Возбужденные же и ионные состояния димеров инертных газов имеют устойчивую связь. Глубина потенциальной ямы этих состояний увеличивается в ряду от ксенона к гелию и имеет величину от десятых долей эВ у ксенона до $\sim 2,5$ эВ у гелия. Равновесное расстояние у возбужденных и ионных состояний сохраняется для газа, а их абсолютное значение увеличивается с ростом атомного номера элемента.

Спектроскопические переходы между наиболее низкими возбужденными состояниями молекул, диссоциирующими к атомным термам 3P_2 и 3P_1 , объясняют возникновение ВУФ континуумов димеров инертных газов. На рис. 1, взятого из работы Малликена, показаны термы димера ксенона, из которых качественно понятны их основные спектроскопические свойства. Излучающие состояния, формирующие ВУФ континуум в данном случае, есть состояния $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^1\Pi_u^+$, $^3\Pi_u^+$.

Основной вклад в формирование ВУФ континуумов вносят два возбужденных состояния $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$. В научной литературе существует установившееся условное разделение непрерывных ВУФ спектров на области, называемые "первым" и "вторым" континуумом. К первым относятся участки непрерывного спектра, непосредственно прилегающие к длинноволновой стороне резонансных линий и возникающие при спектроскопических переходах с наиболее высоких колебательных уровней. Вторые континуумы наиболее отчетливо проявлялись при повышенных давлениях, располагаясь на более значительном удалении в длинноволновую область от резонансных линий, они представляли собой практически симметричные бесструктурные полосы шириной около 10 нм и были обусловлены спектроскопическими переходами с наиболее глубоких колебательных уровней в основное слабосвязанное состояние $^1\Sigma_g^+$ (см. рис. 1). Наибольший практический интерес с самого начала исследований представляли вторые континуумы, именно эти участки спектра рассматривались как наиболее перспективные для достижения максимальной

интенсивности непрерывного излучения в ВУФ области и для получения сверхизлучения на возбужденных димерах тяжелых инертных газах.

Рассмотрим основные теоретические предпосылки, используемые в современных исследованиях для расчета ВУФ спектров димеров инертных газов.

2. Теоретическое предсказание ВУФ континуумов димеров инертных газов

2.1. Основные соотношения. Теоретическое предсказание молекулярных континуумов заключается в вычислении выражения

$$I_v(\lambda) = \frac{1}{\lambda^6} \left| \int_0^\infty \psi_v(R) \mu(R) \varphi_\epsilon(R) dR \right|^2 \quad (1)$$

и суммировании I_v по дискретным колебательным уровням v электронного состояния ψ с учетом заселенности колебательных уровней. Выражение (1) с точностью до константы определяет зависимость плотности распределения энергии излучения эксимерной молекулы от длины волны; здесь λ — длина волны перехода $v \rightarrow \epsilon$, $\psi_v(R)$ — колебательная волновая функция верхнего связанного электронного состояния ψ , $\varphi_\epsilon(R)$ — ядерная волновая функция нижнего отталкивательного электронного состояния φ , $\mu(R)$ — дипольный момент электронного перехода $\psi \rightarrow \varphi$.

Наиболее последовательным методом получения колебательных волновых функций является интегрирование колебательного волнового уравнения

$$d^2\psi/dR^2 + (E - U(R))\psi = 0. \quad (2)$$

Вид уравнения (2) соответствует системе единиц, где длина и энергия безразмерны; здесь $U(R)$ — межъядерный потенциал, E — собственное значение энергий, принимающее для дискретных уровней v отрицательное значение.

Очевидно, что точность волновых функций ψ , получаемых интегрированием уравнения (2), определяется точностью межъядерного потенциала $U(R)$, а также численной процедурой интегрирования. Заметим, что с чисто вычислительной точки зрения при интегрировании уравнения (2) приближение, в котором рассчитан $U(R)$, не очень существенно. Более существенным моментом при этом является форма, в которой приводится результат — формула, таблица или график. В последующих разделах кратко рассмотрим межъядерные потенциалы, имеющиеся в литературе для димеров инертных газов, а также обсудим численную процедуру интегрирования уравнения (2).

2.2. Потенциальные кривые. Прежде чем представить краткий обзор межъядерных потенциалов, отметим следующее. Нас интересуют континуумы, возникающие в результате переходов между электронными состояниями, диссоцииирующими к возбужденным атомным уровням 1P_1 , 3P_1 конфигураций $np^5(n+1)s$ и основному уровню 1S_0 конфигурации np^6 . Учитывая жесткий запрет по спину в LS -связи, триплетные состояния не должны давать вклад в этот переход, а потому они не очень существенны для оценки континуума.

При учете спин-орбитального взаимодействия вклады возбужденных

электронных состояний в молекулярный континуум определяются весовым содержанием синглетных состояний [11]. Проявляются эти весовые коэффициенты при вычислении функции дипольного момента $\mu(R)$. Если же есть основания считать, что континуум определяется переходом с какого-либо одного электронного состояния, то знание $\mu(R)$ менее существенно и форма континуума в ряде случаев хорошо оценивается выражением (1) в пренебрежении зависимостью дипольного момента от межъядерного расстояния. Иначе говоря, (1) сводится к интегралу перекрывания функций $\psi_v(R)$ и $\varphi_\varepsilon(R)$. Такое приближение тем лучше, чем больше оснований считать, что континуум определяется переходом с низких колебательных состояний — область определения $\psi_v(R)$ при $v \geq 0$ достаточно мала, чтобы в ее пределах с хорошей точностью считать $\mu(R)$ постоянным. Зачастую такой подход является вынужденным, поскольку сведения о дипольных моментах переходов в димерах инертных газов практически отсутствуют. Для интересующих нас переходов ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ (или ${}^0_u \rightarrow {}^0_g$ с учетом спин-орбитального взаимодействия) нам известны данные только для Xe_2 [21] и Kr_2 [22].

Что касается потенциальных кривых, то здесь выбор богаче. Очень удобны для численных приложений межъядерные потенциалы основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$, полученные в работе [23] для Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 и в работах [24 — 26] для Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 соответственно. Эти результаты получены с привлечением экспериментальных данных по рассеянию молекулярных пучков и представлены в виде простых аналитических формул. Авторы работ [24 — 26] отмечают, что с помощью найденных ими потенциалов хорошо воспроизводятся как макроскопические (вариальные коэффициенты, вязкость, теплопроводность), так и микроскопические (дифференциальное сечение рассеяния) величины. Отметим как существенный момент совпадение в работах [24 — 26] и в работе [23] формы неглубокой потенциальной ямы, имеющейся у этих потенциалов. Следствием этого совпадения является практически одинаковое расщепление колебательных уровней в этой яме, полученное в [26] и в [23] для Xe_2 . Аналогичный вариант потенциалов состояния ${}^1\Sigma_g^+$ димеров гелия и генона можно найти в [27]. В работе [28] в табличном виде, также вполне пригодном для интегрирования колебательного уравнения, представлен чисто теоретический вариант потенциала ${}^1\Sigma_g^+$ димера гелия.

Данные по потенциальным кривым возбужденных состояний эксимеров инертных газов, диссоциирующих на атомные состояния $npr^6 + npr^5(n+1)s$ также довольно обширны. Значительная часть результатов получена с элементами полуэмпирики. Так в работах [21, 22], где рассмотрены соответственно молекулярные состояния Xe_2^* и Kr_2^* , расчет проведен в приближении LS -связи, а вклад спин-орбитального взаимодействия учтен полуэмпирически. Так же полуэмпирически учитывается спин-орбитальное взаимодействие в работе [29], где исследованы эксимеры Ne_2^* , Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* . Теоретический расчет потенциальных кривых состояний Ar_2^* и Kr_2^* выполнен в [30], а для He_2^* — [28]. Отметим, что потенциальные кривые, полученные для эксимеров, представлены, как правило, в виде мелкомасштабных графиков [21, 22, 29, 30], таблиц с крупным шагом по R [21], или сложных формул [29]. Поэтому эти данные довольно затруднительно использовать в приложениях. Более

удобны с этой точки зрения потенциалы, представленные в форме потенциала Морзе. Параметры этого потенциала для состояния эксимеров Kr_2^* и Xe_2^* можно найти в [31].

2.3. Интегрирование колебательного уравнения. При вычислении функции $\psi_v(R)$ дискретных колебательных уровней v **приходится** не просто интегрировать дифференциальное уравнение (2), а решать задачу на собственное значение энергии уровня. Для этого имеется широко известный подход [32], при котором численное интегрирование уравнения (2) ведется с двух концов — от начала координат, т.е. от $R = 0$, и от $R = R_{\max}$, где R_{\max} — некое межъядерное расстояние, при котором $\psi_v(R)$ предполагается исчезающе малой. При этом значение энергии E уровня v определяется в первую очередь числом узлов функции $\psi_v(R)$, т.е. колебательным квантовым числом v , а окончательное уточнение E производится при сшивании двух ветвей функции. Процедура сшивания определяется условиями непрерывности функции и ее производной и не всегда происходит гладко.

В последнее время появились численные процедуры, позволяющие решать задачу на собственные значения интегрирования с одного конца — от начала координат [33, 34]. При этом E по-прежнему определяется числом узлов, а окончательное уточнение производят, контролируя поведение функции $\psi_v(R)$ на конце промежутка интегрирования. Таким образом, отпадает необходимость в процедуре сшивания.

При получении волновой функции сплошного спектра $\varphi_\epsilon(R)$ численная процедура упрощается, поскольку решение задачи на собственное значение заменяется интегрированием уравнения (2) при фиксированном положительном значении $E = \epsilon$. Амплитуда функции $\varphi_\epsilon(R)$ при $R \rightarrow \infty$ нормируется на величину $1/\sqrt{\pi}\epsilon^{1/4}$. Техническая сложность заключается в том, что для этого надо добиться стабилизации амплитуды. Это оказывается тем сложнее, чем **меньше** ϵ , так как период колебаний функции $\varphi_\epsilon(R)$ растет как $2\pi/\epsilon^{1/2}$ и для достижения стабильной амплитуды требуется большой промежуток интегрирования, что чревато накоплением ошибок.

2.4. Результаты. Несмотря на сравнительную простоту и очевидность описанной процедуры вычисления выражения (1), результатов в литературе не очень много. Для тяжелых инертных газов нам известна всего одна работа [34], где выполнены систематические расчеты $I_v(\lambda)$ в пренебрежении зависимостью дипольного момента перехода от межъядерного расстояния. В этой работе рассмотрен переход ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ ($v = 0 \rightarrow 9$) в спектрах димеров криптона и ксенона. Результаты представлены в табличном виде с достаточно мелким шагом по λ .

3. Экспериментальные методы исследования молекулярных спектров

Изучение структуры молекулярных термов, механизмов формирования, их физических свойств было предметом исследования многих экспериментальных работ, основанных на самых разнообразных методиках. Рассмотрим последовательно основные работы, в которых проводились такие опыты.

3.1. Фотовозбуждение и фотоионизация инертных газов. В экспериментах такого рода использовались вакуумированные ячейки, наполненные исследуемым газом до определенного давления. В ранних экспериментах газ возбуждался излучением резонансных атомных линий исследуемого элемента. Эта методика позволяла просмотреть эволюцию возбуждения по излучательным каналам молекул, находящихся только в наиболее глубоких возбужденных молекулярных состояниях. Характерные первые результаты работ этого цикла прослеживаются в сообщении Фримана с соавторами [35], исследовавшими возбуждение димера ксенона с помощью резонансной ксеноновой лампы. В экспериментах изучался спектральный состав выходящего из ячейки ВУФ излучения после поглощения резонансной линии ксенона $\lambda \sim 146,9$ нм. Зависимость интенсивности от давления газа в ячейке представлено на рис. 2. Интерпретация экспериментальной зависимости по-

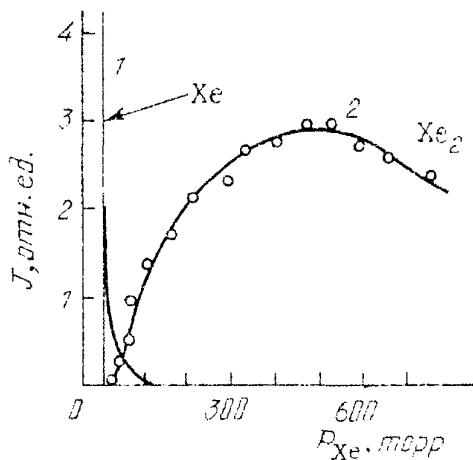
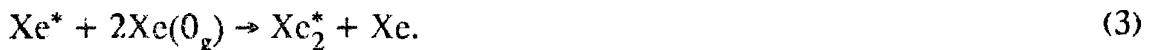


Рис. 2. Зависимость интенсивности флюоресценции от давления газа. 1 — флюоресценция атомов ксенона, 2 — флюоресценция димеров ксенона

зволила авторам обоснованно доказать, что основным каналом рождения излучающих молекул Xe_2^* был процесс трехтельных столкновений возбужденных атомов Xe^* с нейтральными по схеме:



Эксперименты позволили найти коэффициент скорости этого процесса для ксенона $\gamma = (1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}^{-1}$. Главное направление экспериментальных исследований в ранних работах этого цикла определялось в основном двумя задачами: изучением особенностей ВУФ спектров и восстановлением на основе этих результатов потенциальных кривых возбужденных состояний димеров. Такой подход давал возможность получать информацию только о наиболее глубоких возбужденных состояниях, поскольку спектроскопические переходы с более высоких возбужденных уровней экспериментально не наблюдались.

Эффективным методом исследования структуры термов возбужденных молекул инертных газов стал развивающийся в последние годы способ, основанный на изучении кинетики ВУФ эмиссии инертных газов, возбуждаемых за счет селективного фотопоглощения (в том числе и многофотонного).

Схематически эксперимент выглядел следующим образом (рис. 3) [36]. Импульсное излучение фокусировалось на газовую ячейку, содержащую ис-

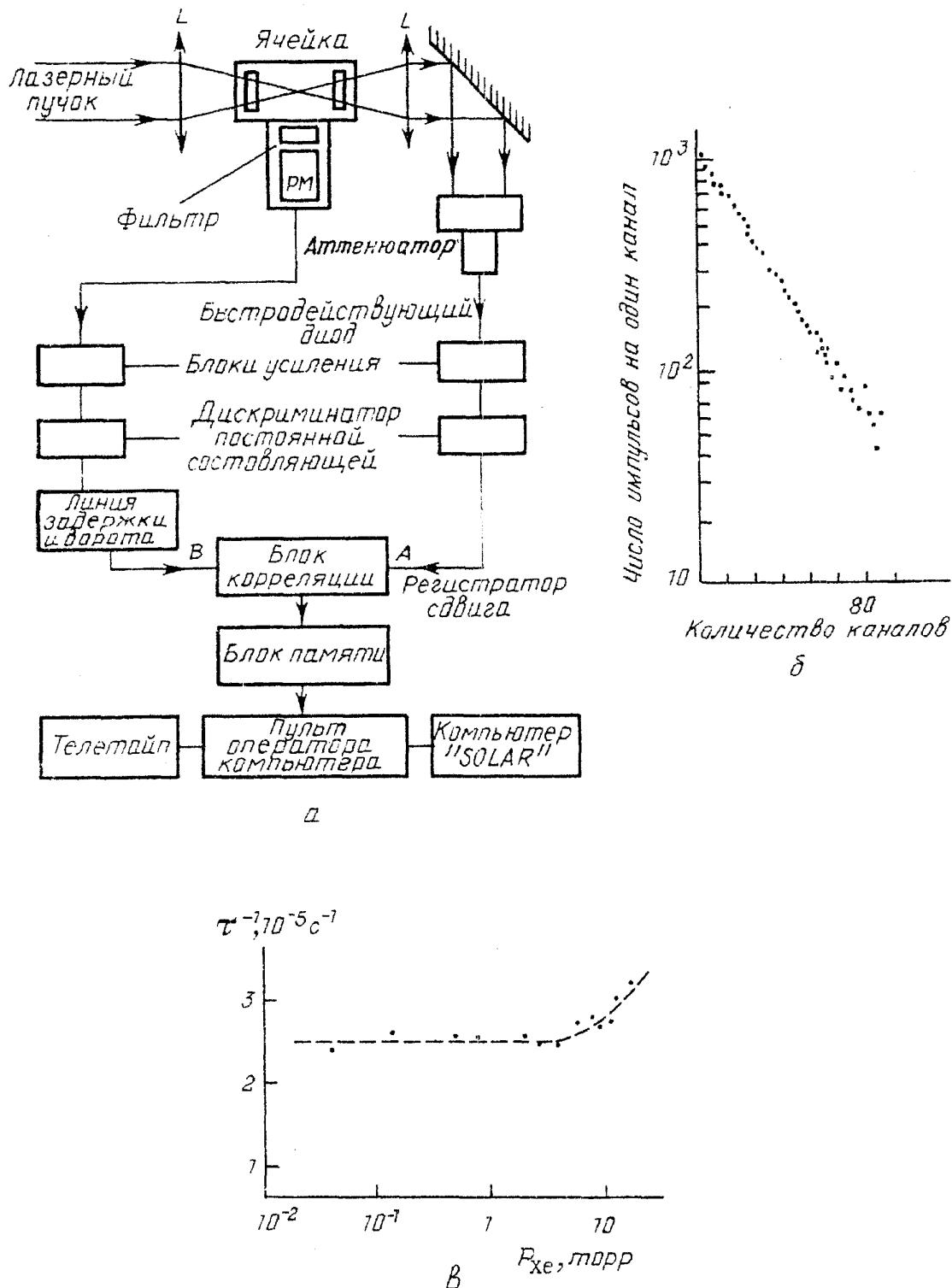


Рис. 3. Лазерный метод исследования люминесценции ксенона. Схема экспериментальной установки [36] (а) и исследование кинетики люминесценции ксенона [36]: спад интенсивности резонансной линии (3P_1 -уровень) (б), зависимость скорости распада 3P_1 -состояния от давления, $P = 0,5$ торр (в)

следуемый инертный газ. ВУФ излучение молекул, образующихся в ячейке, выделялось с помощью монохроматора и регистрировалось фотоумножителем. Применение импульсного источника с крутым задним фронтом импульса возбуждения позволяло изучать кинетику процесса люминесценции в зависимо-

сти от давления газа в ячейке, от состава ее наполнения и характеристик возбуждающего излучения.

В экспериментах такого вида возбуждается атомарный газ и изучается кинетика свечения атомарных линий и молекулярных полос в зависимости от давления газа. Скорость затухания люминесценции аппроксимировалась параболической функцией давления P .

$$\frac{1}{\tau} = \alpha + \beta P + \gamma P^2;$$

здесь τ — экспериментально измеряемая константа разрушения возбужденного состояния, α, β, γ — коэффициенты скоростей реакций спонтанного разрушения, разрушения в парных и тройных столкновениях исследуемых возбужденных состояний. На рис. 3, б приведены некоторые результаты этого цикла исследований, выполненных в работе [36]. Такой подход к исследованию процессов формирования молекул инертных газов за счет механизма атомных столкновений позволил непосредственно из экспериментов определять константы скоростей реакций. Первые эксперименты, посвященные такому методу исследований, были начаты в работах Диксон [37], основные результаты изучения процесса формирования возбужденных молекул инертных газов приведены в обзоре А.В. Елецкого и Б.М. Смирнова (табл. I [12]). Рассматриваемый метод исследования помимо возбуждения атомных состояний в последующем формированием излучающих молекулярных состояний, позволил изучать процессы фотовозбуждения двухатомных молекул непосредственно из основного слабосвязанного молекулярного состояния ${}^1\Sigma_g^+$, анализировать каналы релаксации энергии по возбужденным уровням эксимерной молекулы. Кинетическая схема процессов с участием нижних ${}^3P_1, {}^3P_2$ атомных уровней и ${}^1S_u {}^1S_i$ молекулярных уровней ксенона приведена на рис. 4, а [38]. Эта работа продолжает исследования, выполненные в работе [39] (рис. 4, б). Здесь авторы, используя лазер, перестраиваемый в области 429 — 454 нм, методом многофотонного возбуждения заселяли высоколежащие уровни атома ксенона ($5f, 8p, 4f, 6p', 7p$). На второй стадии опыта изучались процессы релаксации энергии по системе атомных и молекулярных уровней.

Таблица I. Константы скоростей образования молекул инертных газов в реакции (3)

Возбужденный атом	Константа скорости процесса, $10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [12]	$T, \text{ К}$
He	3S_1 1S_0	$0,23 \pm 0,04$ $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
	3P_2 3P_0	$0,5$ $0,04 \pm 0,05$
Ne	3P_0 3P_0	$0,07$ 11 ± 4
	3P_2 3P_0	10 ± 2 36 ± 8
Ar	3P_2 3P_0	69 55 ± 20
	3P_2 3P_0	40 ± 13 300
Kr		300
Xe		196

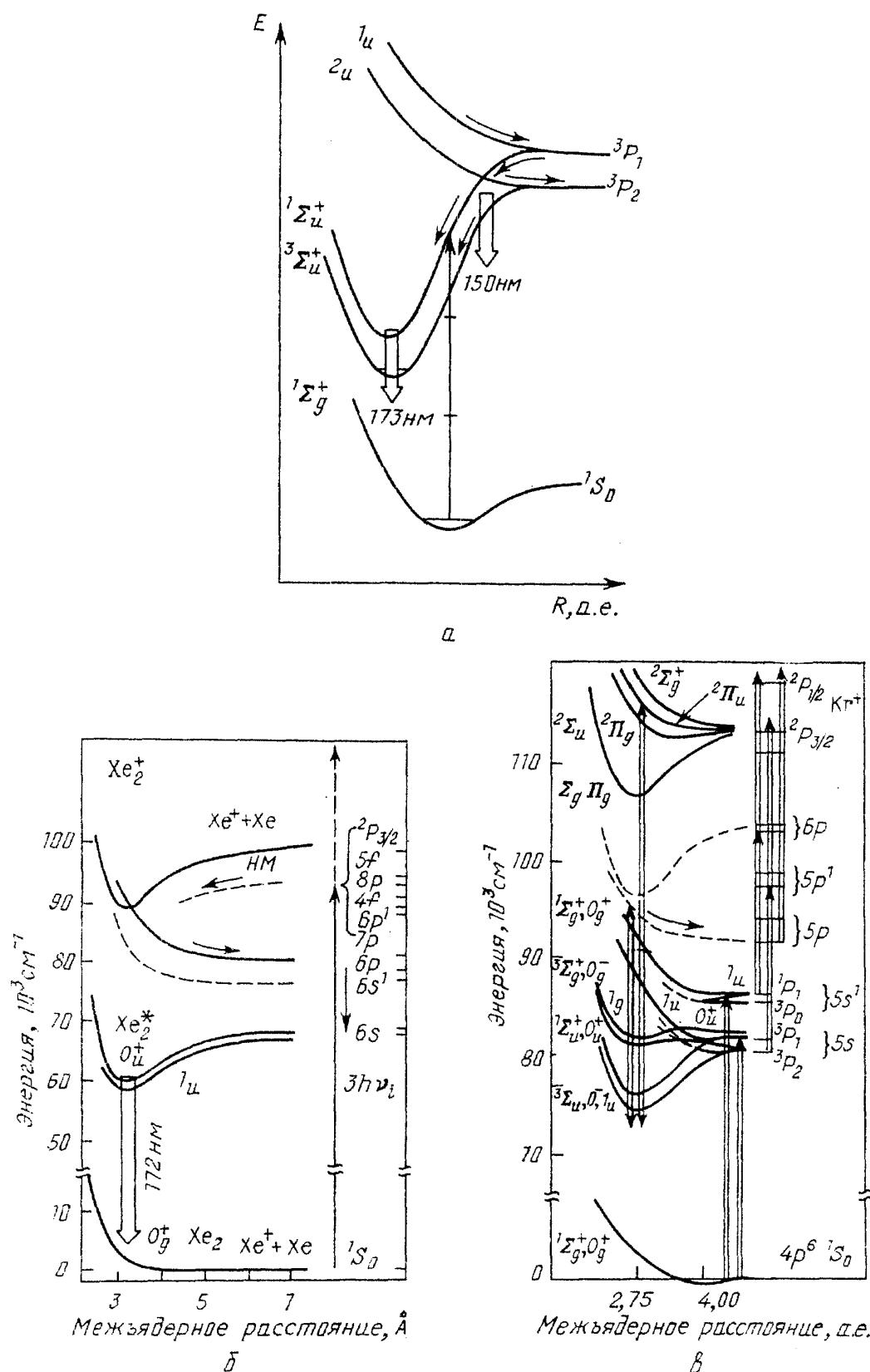


Рис. 4. а — Схема кинетических процессов, исследуемых в ксеноне методом трехфотонного возбуждения [38] при возбуждении $1\Sigma_u^+$ состояния. б — Упрощенная система термов ксенона, иллюстрирующая процессы распада при фотовозбуждении ксенона [39]. в — Упрощенная система термов криптона и основные каналы возбуждения и девозбуждения атома и молекулы криптона [40].

В результате таких экспериментов исследователь может получать информацию о механизме формирования излучающих молекулярных состояний и их разрушении в радиационных и столкновительных процессах. В последующих работах тех же авторов по аналогичной методике были выполнены исследования аргона [40]. В исследованиях криптона использовалась более совершенная экспериментальная техника [41]. На первой ступени возбуждения криптона использовалось излучение ВУФ лазера, заселяющего в однофотонном процессе 3P_1 и 1P_1 состояния атома криптона. На последующих ступенях возбуждения использовались одно- и двухфотонные способы возбуждения, позволяющие селективно заселять практически любые возбужденные состояния атома и молекулы криптона, а также и их основные ионные состояния. На рис. 4, в представлена схема термов криптона и основные процессы, использовавшиеся в работе [41].

Уникальные возможности открылись в связи с применением синхротронного излучения в качестве источника возбуждения молекулярных спектров инертных газов [42 — 45]. В этом случае синхротронное излучение использовалось в качестве источника возбуждения или фотоионизации. Удобство применения синхротронного излучения состоит прежде всего в том, что оно позволяет получать перестраиваемое монохроматическое излучение и тем самым селективно воздействовать на отдельные возбужденные состояния атома, иона или молекулы и исследовать механизмы элементарных процессов с их участием.

Недостатком описываемой методики является невозможность заселения уровней, не комбинирующихся с основным состоянием. Примером использования синхротронного излучения в экспериментах такого рода служит работа [45]. Синхротронное излучение падало на входную щель первого монохроматора, обеспечивающего полуширину выходящего излучения $\Delta\lambda = 0,1$ нм. Монохроматизированный таким образом луч использовался для фотовозбуждения исследуемого газа в ячейке. Для фокусировки излучения применялось эллипсоидальное зеркало. Эмиссионный спектр люминесценции регистрировался в направлении, перпендикулярном возбуждающему излучению. Полуширина аппаратной функции второго монохроматора в работе [45] составляла около 1 нм, этого было вполне достаточно для исследования непрерывных ВУФ спектров тяжелых инертных газов. В работе основное внимание уделялось динамике заселения наиболее глубоких возбужденных состояний аргона, криптона и ксенона. Исследованы деформации ВУФ континуумов и их времен жизни при изменении давления в газовой ячейке. Некоторые результаты исследований [45] приведены на рис. 5.

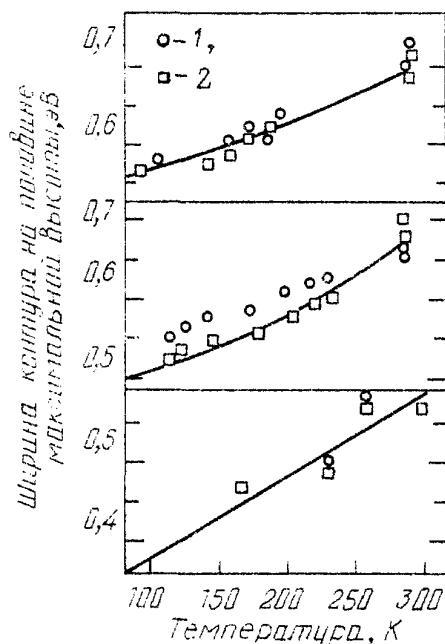


Рис. 5. Температурная зависимость ширины контура: 1 — медленная составляющая, 2 — быстрая составляющая

денных состояний аргона, криптона и ксенона. Исследованы деформации ВУФ континуумов и их времен жизни при изменении давления в газовой ячейке. Некоторые результаты исследований [45] приведены на рис. 5.

3.2. Возбуждение в сверхзвуковых струях. Принципиальным шагом в совершенствовании экспериментальной методики исследования

молекул инертных газов стали опыты, основанные на возбуждении газа в сверхзвуковых струях.

Этот метод получил наибольшее развитие в последние годы, его суть заключается в том, что исследуемый газ пропускался сквозь сверхзвуковое сопло. За счет адиабатического расширения он резко охлаждался, а скорость его направленного движения приобретала величину, превышающую скорость звука. В сверхзвуковом потоке реализовались физические условия, способствующие формированию молекул и релаксации их по колебательным уровням. Метод обладает рядом преимуществ по сравнению с методом исследования, основанном на использовании газовых ячеек. Например, здесь становится реальным изучение спектров атомов, молекул и более сложных структур, находящихся при низких температурах. Характерной особенностью метода является принципиальная возможность наблюдать спектры "переохлажденных" молекул, т.е. молекул, находящихся при температурах много ниже температуры их конденсации. Эта возможность позволяет исследовать тонкие эффекты, наблюдение которых в газовых ячейках затруднено из-за теплового размытия мелкомасштабных спектроскопических структур. Демонстрация таких возможностей осуществлена, в частности, в работах [46, 47]. В работе [47] рассматривается источник излучения спектров, свободных от допплеровского Уширения, Газ возбуждался электрическим разрядом в сверхзвуковой струе, в полом катоде. Экспериментально показано, что вращательная температура молекулы гелия и температура газа, измеренная по допплеровскому уширению, примерно равны 15 К. Исследование допплеровского контура было выполнено с использованием прибора высокого разрешения ($r = 0,9 \cdot 10^6$). Рис. 6 демонстрирует основные результаты исследований, полученных в работе [47]. Современные экспериментальные установки для исследования свойств димеров, используемые в опытах со сверхзвуковыми струями [46], состоят, как правило, из трех основных частей: лазерного источника, генерирующего ВУФ

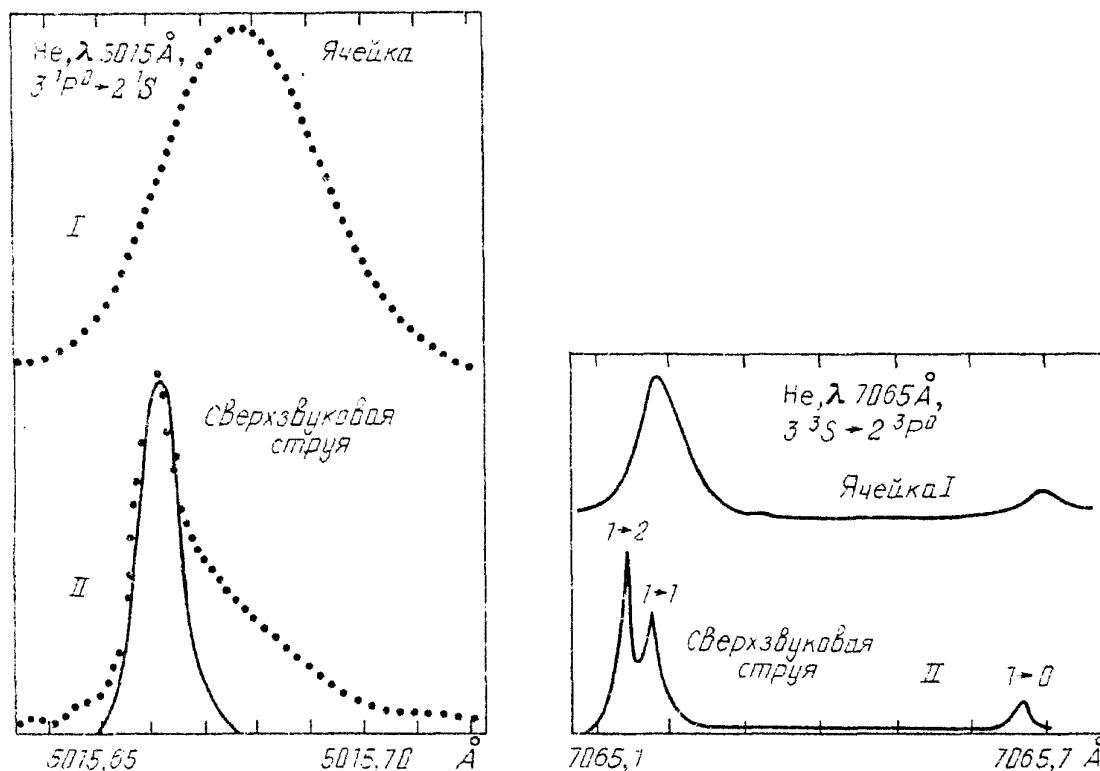


Рис. 6. Спектр излучения гелиевого разряда [47] в обычном разряде (I) и в сверхзвуковой струе (II)

излучение, сверхзвукового сопла, производящего димеры инертного газа и детектирующей системы. В качестве лазерного источника используются, как правило, перестраиваемые по частотам лазеры, накачиваемые ультрафиолетовым эксимерным XeCl-лазером.

ВУФ излучение генерируется в специальной ячейке при смешивании частот излучений перестраиваемых лазеров. Тонкая регулировка частот излучения перестраиваемых лазеров позволяет воздействовать на отдельные компоненты электронно-колебательной структуры молекулы инертного газа. Наибольшее спектральное разрешение при реализации такого эксперимента необходимо в опытах с димерами ксенона. На рис. 7, а и б представлены блок-схема экспериментальной установки и основные результаты опытов, выполненных в работе Пирсона с соавторами [46].

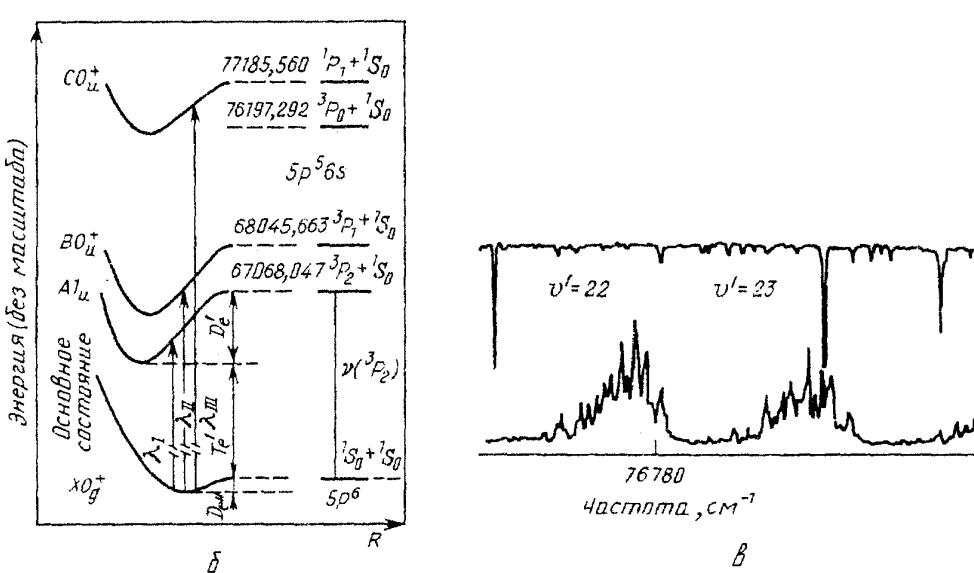
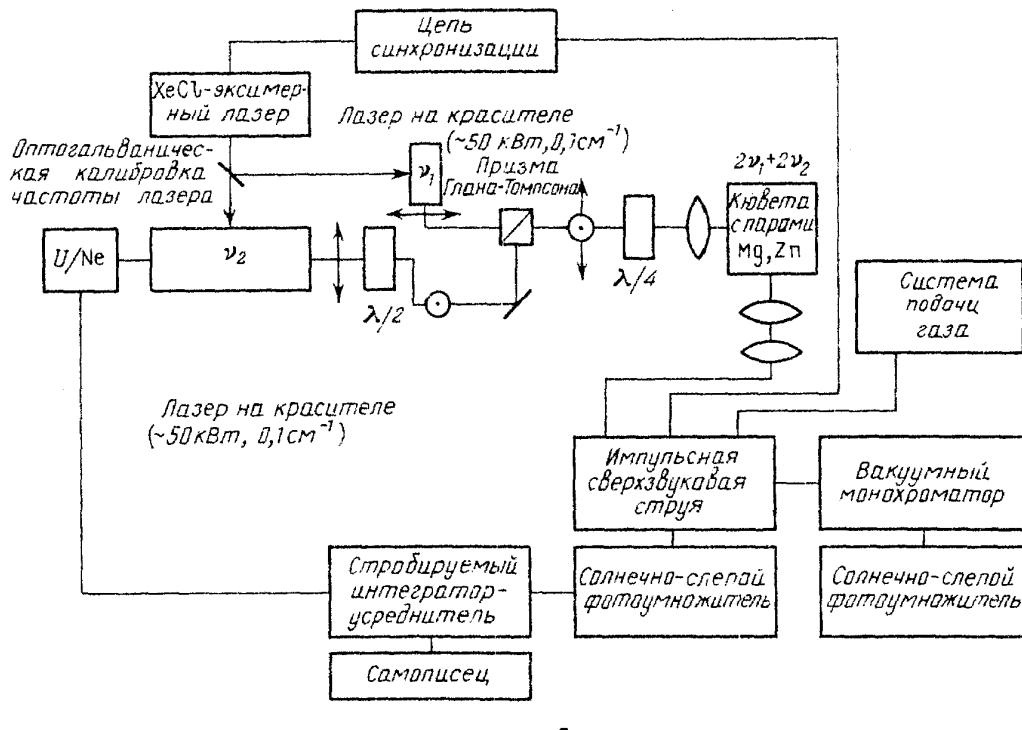


Рис. 7. Блок-схема установки для исследования ВУФ спектров димеров инертных газов [46] (а) и исследование структуры димера ксенона [46]: область воздействия лазерного излучения на молекулу ксенона (б), фрагмент спектра люминесценции молекулы ксенона при фотовозбуждении излучением на $\lambda = 130$ нм (в)

Такие эксперименты позволяют изучать основные закономерности излучающих молекул, определять их фундаментальные характеристики, как колебательная и вращательная постоянная, постоянная ангармонизма, энергия диссоциации молекулы и т.д. Недостаток этой методики состоит в том, что она позволяет наблюдать люминесценцию только для наиболее глубоких возбужденных состояний эксимерной молекулы ($A^{1,3}\Sigma_u^+$).

Действительно, наблюдение излучения низкотемпературной плазмы неона, аргона, криптона и ксенона в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области показывает, что в спектре обнаруживаются только атомные линии. Наиболее убедительное объяснение этого явления опирается на большую вероятность диссоциативных процессов в сравнении с радиационным разрушением образующихся возбужденных молекул. По этой причине непосредственное наблюдение спектров двухатомных молекул с участием высоковозбужденных состояний затруднено. Для получения сведений о таких состояниях больший интерес представляют эксперименты, основанные на использовании эффекта многофотонной ионизации [48, 49]. В опытах такого рода прослеживалась цепочка реакций:



Высокая чувствительность фотоионизационного метода, а также тонкая перестройка длины волн возбуждающего и ионизующего излучения позволили получить детальную информацию о структуре молекулярных термов.

На рис. 8 показан фрагмент спектра фотоионизации [48] димера ксенона при возбуждении эксимерной молекулы $X^1\Sigma_g^+$, образующейся в сверхзвуковом потоке газа. В табл. II приведены параметры молекулы, найденные из экспериментов по ступенчатой фотоионизации (4).

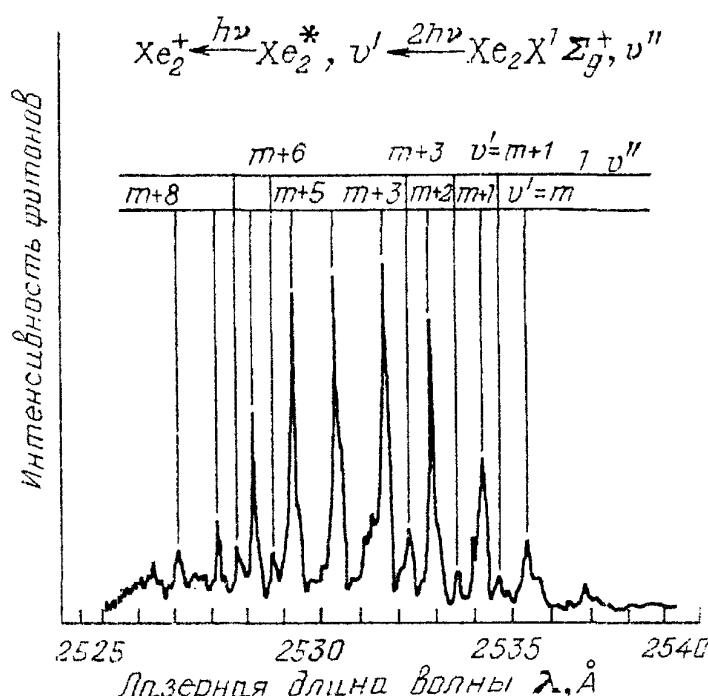


Рис. 8. Фотоионизационный спектр ксенона [48]. Исследуется молекулярное состояние, диссоциирующее к атомному уровню $Xe^* 5d[1/2]_1^0$

Таблица II. Молекулярные полосы, диссоциирующие к пределу $\text{Xe}^1\text{S}_0 + \text{Xe}^*(\text{Sd}[1/2]_1^0)$ [48]

v''	v'	Длина волны лазера, нм	Двухфотонная энергия (первая ступень возбуждения), см $^{-1}$	$\Delta\sigma_{v+1/2}$	$\Delta\sigma'_{v+1/2}$
0	0	2512,26	79609,7	19,8	34,3
	1	2511,17	79644,0	18,8	34,7
	2	2510,08	79678,7	18,8	34,0
	3	2509,01	79712,7	19,7	31,6
	4	2508,02	79744,3	18,3	
	1	2512,88	79589,9	15,9	35,3
	1	2511,77	79625,2		34,7
	2	2510,67	79659,9		33,1
	3	2509,63	79693,0		33,0
	4	2508,59	79726,0	18,8	29,2
2	5	2507,67	79755,2	15,6	
	0	2513,38	79574,0		
	4	2509,18	79707,2		32,4
	5	2508,16	79739,6		28,8
	6	2507,26	79768,4	16,5	
	3	2507,78	79751,9		
$v = -$					
$\Delta\sigma_{v+1/2} =$					
$D_0 = 562,6 \text{ см}^{-1}$ (молекула, диссоциирующая к пределу $\text{Xe}^1\text{S}_0 + \text{Xe}^*\text{Sd}[1/2]_1^0$)					

Развитая в работах [48 — 50] методика позволила принципиально решить проблему экспериментального определения параметров устойчивых высоко-возбужденных молекулярных состояний и получить подробную информацию о самой сложной в экспериментальном плане молекуле Xe_2^{**} [49].

Эксперименты со сверхзвуковыми струями и селективным лазерным фотовозбуждением молекул в определенные электронно-колебательные состояния позволили получить такие важные молекулярные константы как радиационные времена жизни молекул. Наиболее систематические и детальные исследования радиационных характеристик молекул тяжелых инертных газов проведены в работе [53]. Использовавшаяся техника эксперимента позволила исследовать отдельные колебательные состояния излучающих молекул, а в случае аргона и отдельные вращательные уровни. В цитируемой работе изучался радиационный спад селективно возбуждаемых в сверхзвуковом потоке эксимерных молекул аргона, криптона и ксенона. Это достигалось благодаря использованию возбуждающего лазерного излучения с полушириной $\approx 0,3 \text{ см}^{-1}$. Возбуждаемые димеры инертного газа формировались в импульсном сверхзвуковом сопле [54]. Детальные исследования радиационного разрушения возбужденных состояний позволили авторам работы [54] не только найти зависимость радиационных времен жизни от номера колебательного квантового числа возбужденных излучающих состояний димеров аргона, криптона и ксенона, но и получить для ряда колебательных состояний зависимость дипольного матричного элемента спектроскопического перехода от величины межъядерного расстояния. Данные эксперимента сравнивались с результатами теоретических расчетов и дали удовлетворительное согласие с ними. Эти результаты представляют интерес не только для изучения возможностей применения ВУФ излучения эксимеров инертных газов, но и для

понимания общих закономерностей формирования двухатомных молекул и объяснения их радиационных свойств. На рис. 9 приведены основные результаты работы Мадея и Стойчева [53] и сравнение полученных величин с результатами теоретических расчетов зависимости дипольного матричного элемента от величины межъядерного расстояния, полученными в цитируемой работе на основании анализа результатов публикаций [55, 56]. Одновременно в этой работе были найдены наиболее достоверные данные о положении клас-

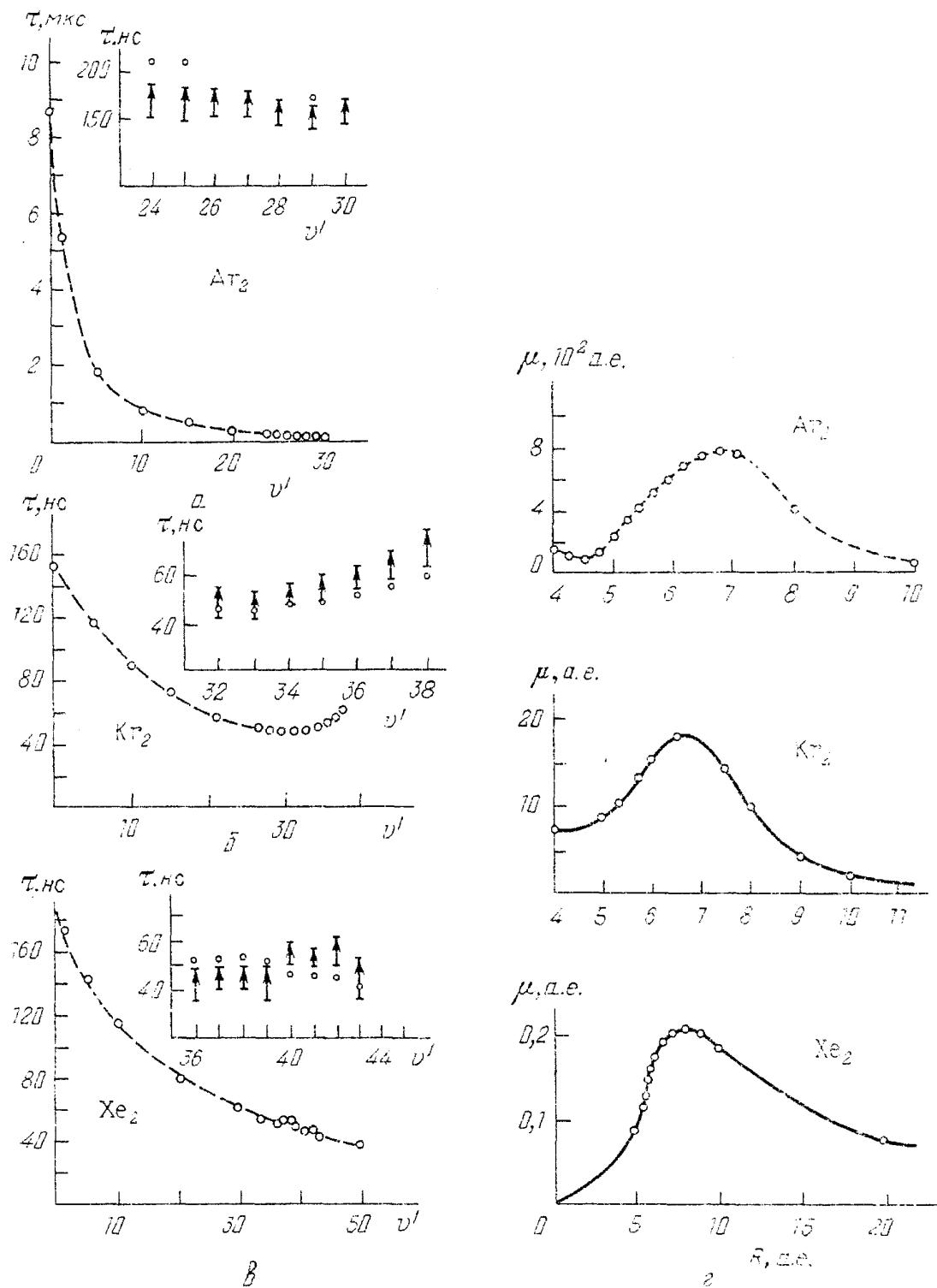


Рис. 9. Расчетные времена жизни различных колебательных состояний молекул аргона, криптона и ксенона (*a–c*) и зависимость дипольного матричного элемента спектроскопического перехода от межъядерного расстояния в молекуле аргона, криптона и ксенона (*d*)

сических левых и правых поворотных точек колебательного движения молекул. Эти результаты крайне важны при идентификации спектров излучения молекул в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Проблема отнесения спектров, соответствующих спектроскопическим переходам в области классических левых поворотных точек колебательного движения молекул, до настоящего времени остается дискуссионной [4, 56, 58].

Изучение структуры электронных термов молекул представляется важной проблемой, без решения которой понять и эффективно использовать их спектроскопические свойства весьма затруднительно [58, 65]. Особенно тяжела эта задача при изучении несвязанных или слабосвязанных состояний. Спектры излучения и поглощения с включением таких уровней в схему спектроскопических переходов приводят к появлению участков спектра, представляющих известные трудности при их идентификации. В работе [58] впервые рассмотрены экспериментальные возможности исследования несвязанных и слабосвязанных уровней ксенона. Для этих целей использовалась оригиналь-

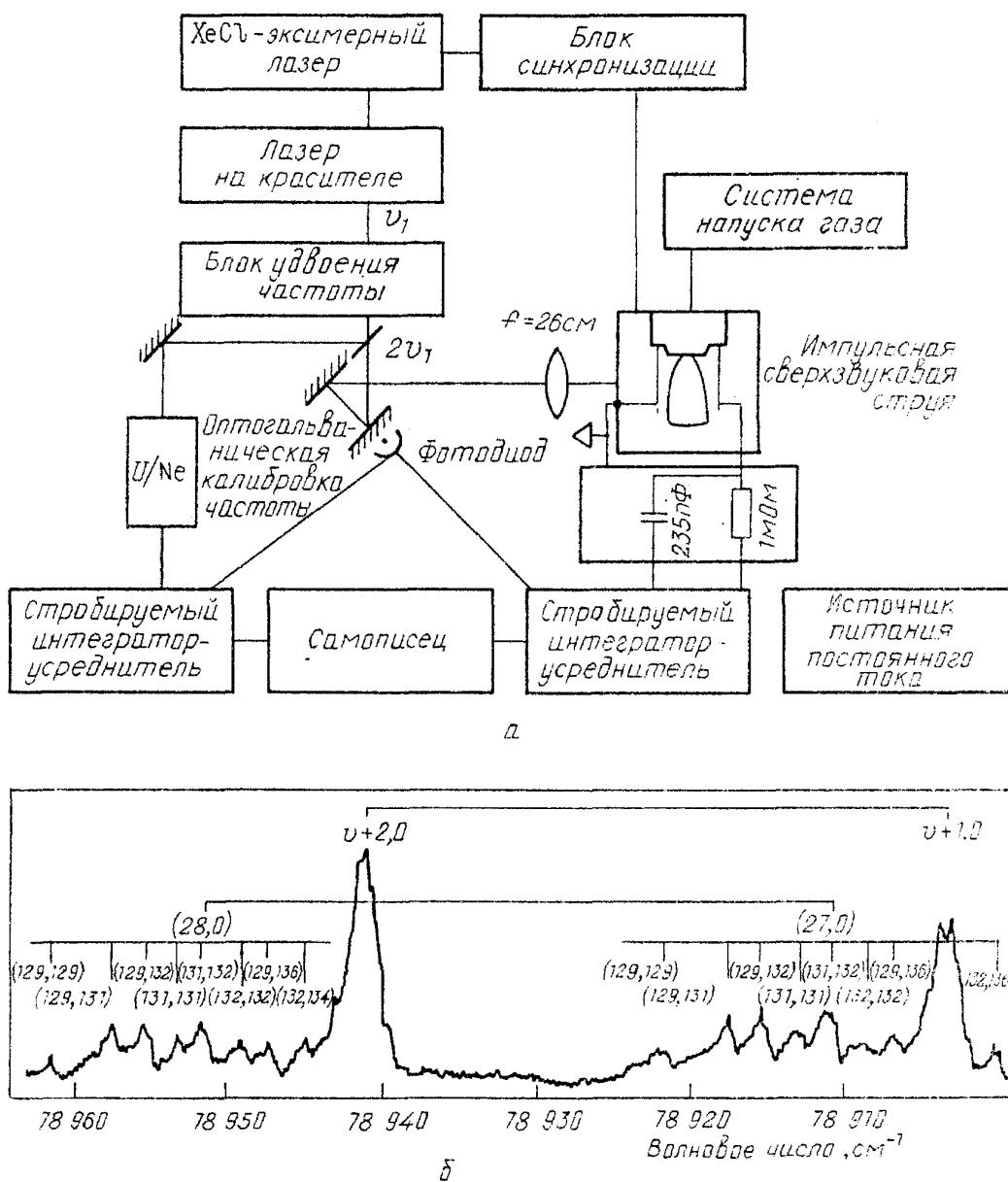


Рис. 10. а — Блок-схема установки для исследования молекулы методом трехфотонной ионизации [58]. б — Спектр молекулы Xe₂ в области $1_g \leftarrow 0_g^+$ перехода и в области перехода $2g \leftarrow 0_g$ (приведена расшифровка изотопической структуры перехода [58])

ная экспериментальная техника, схематически представленная на рис. 10,а. Димеры ксенона, находящиеся в основном слабосвязанном состоянии ${}^1\Sigma_g^+$, формировались в сверхзвуковом сопле при адиабатическом охлаждении газа при его истечении в вакуум. За счет двухфотонного возбуждения молекула переводилась в одно из "g"-состояний, диссоциирующих к одному из трех пределов атома 6P [5/2], 6P [2/2] и 6P [1/2]. Дополнительный, третий лазерный импульс ионизовал образующуюся возбужденную молекулу. В результате эксперимента регистрировался ионный фототек. Данная экспериментальная установка сочетала в себе высокую чувствительность фотоионизационной методики и высокое энергетическое разрешение лазерного метода анализа. Последнее свойство позволило авторам работы [58] наблюдать изотонически разрешенную вращательную структуру молекулы ксенона (рис.).

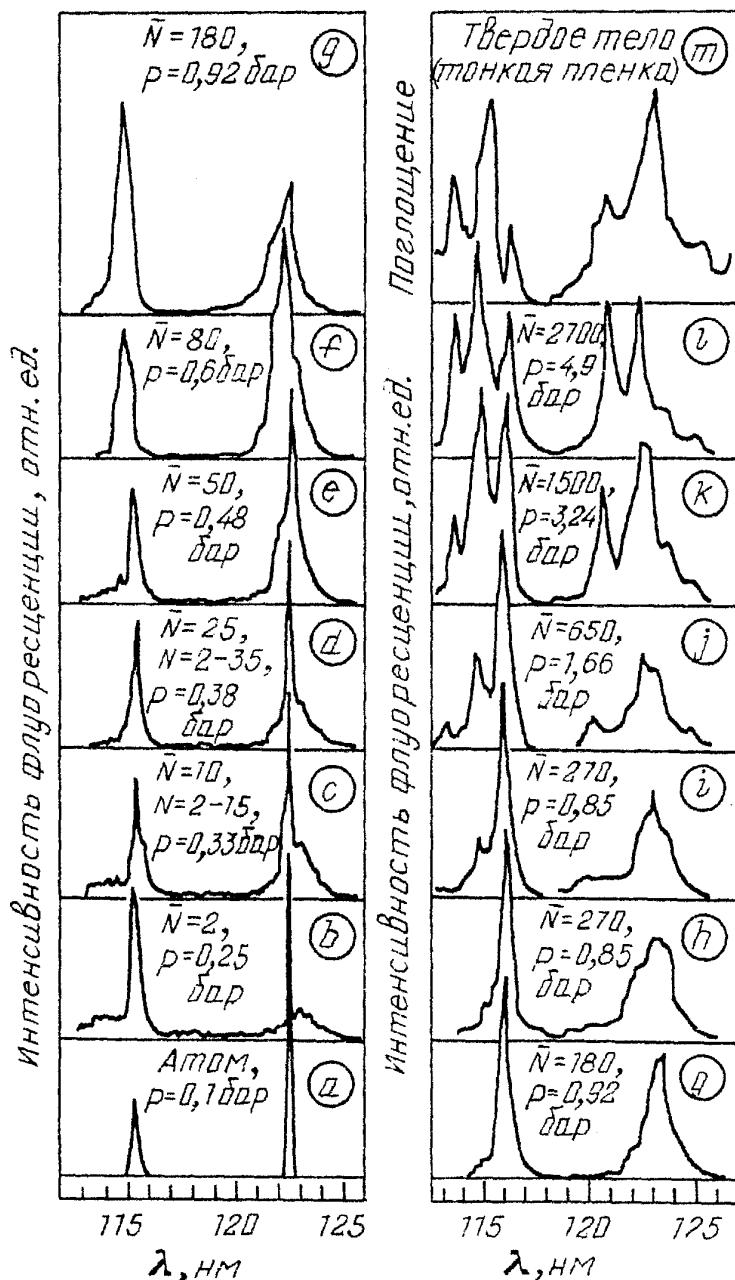


Рис. 11. Спектры флюоресценции кластеров криптона, содержащих различное количество атомов [66]

10, б), получить с высокой точностью такие параметры как энергия диссоциации исследуемых уровней, вращательная постоянная и постоянная ангармонизма.

Использование сверхзвуковых струй для формирования слабосвязанных молекул в основном состоянии с последующим фотовозбуждением их на верхние электронные уровни — один из мощных современных методов изучения структуры эксимерных молекул. Другим интересным приложением использования сверхзвуковых потоков можно считать методику изучения более сложных слабосвязанных структур — кластеров. Спектры излучения таких комплексов в ВУФ области похожи на излучение эксимерных молекул и в рамках данного обзора необходимо кратко остановиться на них. ВУФ спектры флуоресценции таких комплексов были предметом исследования большого количества работ [64 — 67]. Достоверно установлено, что характер спектра кластера в значительной степени зависит от числа атомов, составляющих его. При большом количестве атомов, содержащихся в нем, ВУФ спектры излучения кластеров имеют характерные пики, позволяющие идентифицировать тип кластера по числу входящих в него атомов. На рис. 11 приведен фрагмент спектра флуоресценции кластеров криптона, содержащих в своем составе различное количество атомов [66]. Как показывают результаты работы [66], увеличение общего числа атомов в кластере от 10 до 2700 приводит к появлению характерной структуры вблизи коротковолнового крыла резонансной линии. Таким образом, анализ оптических спектров флуоресценции кластеров в вакуумной ультрафиолетовой области дает возможность судить о числе атомов, содержащихся в нем. Результаты, аналогичные приведенным на рис. 11, для других инертных газов содержатся в работах [64 — 67].

Результаты исследований кластерных ионов обобщены в обзоре Елецкого А.В. и Смирнова Б.М. [68]. Последние публикации по этой проблеме по-

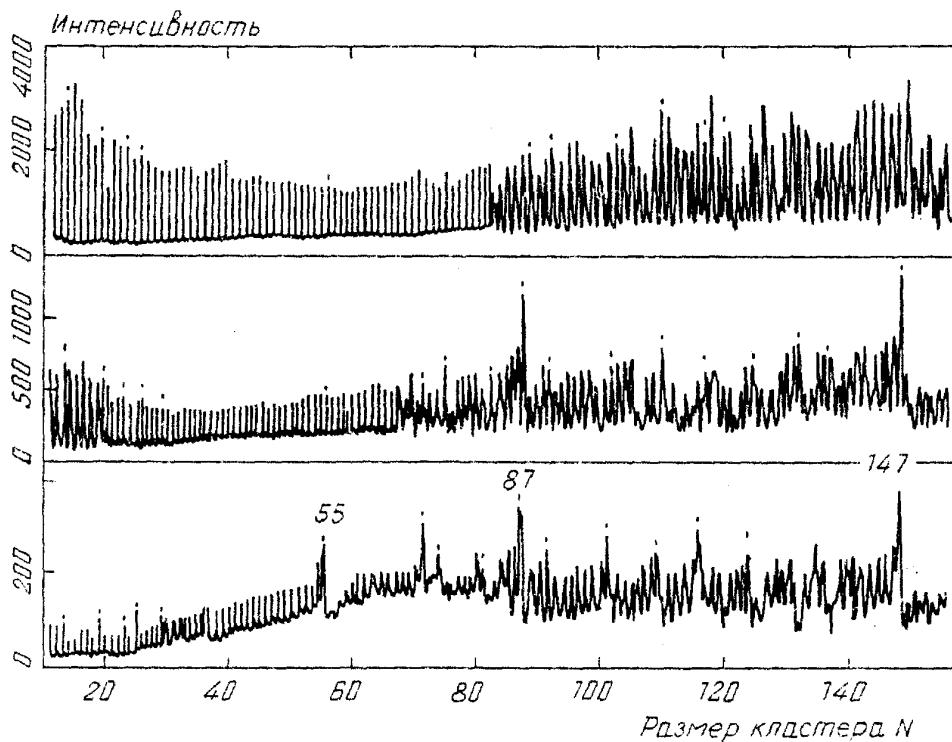


Рис. 12. Фрагменты масс-спектров кластеров аргона, криптона и ксенона, содержащих в своем составе до 150 атомов. Кластеры, содержащие такое количество атомов, имеют заполненными три икосаэдрические оболочки [70]

священы масс-спектрометрическому способу регистрации кластеров тяжелых инертных газов в сверхзвуковом потоке [69, 70]. Прямые экспериментальные результаты подтверждают факт существования в низкотемпературной плазме сверхзвуковых струй кластеров, содержащих в своем составе от нескольких единиц до тысячи атомов. На рис. 12 приведен фрагмент масс-спектров кластеров аргона, криптона и ксенона, взятых из работы [70]. Данные о структуре кластеров, закономерностях заполнения их слоев, зависимости энергии диссоциации и потенциала ионизации кластера от числа атомов, содержащихся в нем, приведены в работах [67 — 71].

При малом количестве атомов в кластере его ВУФ спектр содержит не значительные отличия от спектра двухатомной молекулы. По этой причине анализ спектроскопических свойств двухатомной молекулы в сверхзвуковых потоках требует известной осторожности.

3.3. Возбуждение пучком быстрых электронов, распадающаяся плазма. Помимо рассмотренных выше методов получения и исследования ВУФ спектров димеров инертных газов известны несколько оригинальных направлений, посвященных решению этой проблемы, но не получивших столь широкого распространения. Коротко остановимся на них.

Достаточно большой цикл исследований выполнен методом, когда в качестве источника возбуждения инертного газа применялся пучок быстрых электронов [72 — 76]. Многообразие элементарных процессов, протекающих при таких экспериментах, в значительной мере усложняет анализ полученных результатов. В табл. III приведен перечень реакций и константы скоростей их протекания, учитывавшиеся при выполнении экспериментов с электронным возбуждением ксенона в работе [75]. Построение согласованной картины кинетики процессов, протекающих в объеме при таком способе возбуждения инертного газа, требует большого объема предварительной информации о свойствах возникающей плазмы. Для определения параметров плазмы, образующейся в результате взаимодействия электронного пучка с нейтральным газом решается система связанных дифференциальных уравнений, учитывающая действие всех элементарных процессов. Решение таких уравнений представляет собой определенные трудности как из-за обилия процессов, так и из-за отсутствия информации о точностях величин коэффициентов скоростей реакций, а также сведений об их температурных зависимостях. Подход к исследованию свойств плазмы ксенона, основанный на такой методике продемонстрирован в работе [75]. На рис. 13 показана зависимость скорости накачки эксимерной молекулы ксенона и скорость флуоресценции от времени. Приведены расчетные данные и результаты экспериментов. Получено удовлетворительное согласие расчетных зависимостей с экспериментом.

Таблица III. Реакции, учитываемые в кинетической модели возбуждения ксенона [75] и криптона [83]

Реакция	Коэффициент скорости, сечение реакций
Xe:	
1. $\text{Xe}^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	$2 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{1/2}$
2. $\text{Xe}_2^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_3^+ + \text{Xe}$	$6 \cdot 10^{-32} (300/T_g)^{1/2}$
3. $\text{Xe}_2 + e \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe}$	$2,3 \cdot 10^{-7} T_e^{-0,7}$
4. $\text{Xe}_3^+ + e \rightarrow \text{Xe} + 2\text{Xe}$	$1 \cdot 10^{-5} T_e^{-0,5}$
5. $\text{Xe}^{**} + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^{**} + \text{Xe}$	$5 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{1/2}$

Таблица III (продолжение)

Реакция	Коэффициент скорости, сечение реакций
6. $\text{Xe}_2^{**} \rightarrow \text{Xe}^{**} + \text{Xe}$	$1 \cdot 10^8$
7. $\text{Xe}_2^{**} + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^* + 2\text{Xe}$	$1 \cdot 10^{-11} (T_g/300)^{1/2}$
8. $\text{Xe}^* + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^{*(3)} + \text{Xe}$	$4,4 \cdot 10^{-32} (300/T_g)^{1/2}$
9. $\text{Xe}^* + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^{*(1)} + \text{Xe}$	$2 \cdot 10^{-32} (300/T_g)^{1/2}$
10a. $e + \text{Xe}_2^{*(3)} \rightarrow e + \text{Xe}_2^{*(1)}$	$1,8 \cdot 10^{-8} (T_e = 1 \text{ эВ})$
10б. $e + \text{Xe}_2^{*(1)} \rightarrow e + \text{Xe}_2^{*(3)}$	$4,9 \cdot 10^{-8} (T_e = 1 \text{ эВ})$
11а. $\text{Xe}_2^{*(3)} + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^{*(1)} + \text{Xe}$	$4,6 \cdot 10^{-15} (T_g/300)^{1/2}$
11б. $\text{Xe}_2^{*(1)} + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^{*(3)} + \text{Xe}$	$1,2 \cdot 10^{-13} (T_g/300)^{1/2}$
12. $\text{Xe}_2^{*(1)} \rightarrow 2\text{Xe} + h\nu$	$2,1 \cdot 10^8$
13. $\text{Xe}_2^{*(3)} \rightarrow 2\text{Xe} + h\nu$	$1 \cdot 10^7$
14. $\text{Xe}_2^{*(1)} + h\nu \rightarrow \text{Xe}_2^+ + e$	$2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$
15. $\text{Xe}_2^{*(3)} + h\nu \rightarrow \text{Xe}_2^+ + e$	$2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
16. $2\text{Xe}_2^* \rightarrow \text{Xe}_2^+ + 2\text{Xe} + e$	$8 \cdot 10^{-11}$
17. $2\text{Xe}^* \rightarrow \text{Xe}^+ + \text{Xe} + e$	$8 \cdot 10^{-11}$
18. $\text{Xe}_2^* + e \rightarrow \text{Xe}_2^+ + 2e$	$5 \cdot 10^{-9}$
19. $\text{Xe}^* + e \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
20. $\text{Xe}_2^* + e \rightarrow 2\text{Xe} + e$	$4 \cdot 10^{-9}$
21. $\text{Xe}^* + e \rightarrow \text{Xe} + e$	$3 \cdot 10^{-9}$
22. $\text{Xe}_2^* + e \rightarrow \text{Xe}^* + \text{Xe} + e$	$2 \cdot 10^{-7}$
23. $\text{Xe}_2^* + e \rightarrow \text{Xe}_2^{**} + e$	$3 \cdot 10^{-7}$
24а. $\text{Xe}_2^{**} + e \rightarrow \text{Xe}_2^{*(3)} + e$	$6 \cdot 10^{-7}$
24б. $\text{Xe}_2^{**} + e \rightarrow \text{Xe}_2^{*(1)} + e$	$2 \cdot 10^{-7}$
25. $\text{Xe}^{**} \rightarrow \text{Xe}^* + h\nu$	$< 1 \cdot 10^6$
26. $\text{Xe}^{**} + e \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e$	$2 \cdot 10^{-8}$
27. $\text{Xe}^* + e \rightarrow \text{Xe}^{**} + e$	$3 \cdot 10^{-7}$
28. $\text{Xe}^{**} + e \rightarrow \text{Xe}^* + e$	$8 \cdot 10^{-7}$
29. $\text{Xe}^{**} + h\nu \rightarrow \text{Xe}^+ + e$	$1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
30. $2\text{Xe}^{**} \rightarrow \text{Xe}^+ + \text{Xe} + e$	$1 \cdot 10^{-10}$
31. $2\text{Xe}_2^{**} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + 2\text{Xe} + e$	$1 \cdot 10^{-10}$
32. $\text{Xe}_2^+ + e \rightarrow \text{Xe}^+ + \text{Xe} + e$	$1 \cdot 10^{-7}$
33. $\text{Xe}_2^{**} + e \rightarrow \text{Xe}_2^+ + 2e$	$6 \cdot 10^{-8}$
34. $\text{Xe}_2^{**} + h\nu \rightarrow \text{Xe}_2^+ + e$	$1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
Kr:	
1. $\text{Kr}^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$	$2,4 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{1/2}$
2. $\text{Kr}_2^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_3^+ + \text{Kr}$	$3,2 \cdot 10^{-32} (300/T_g)^{1/2}$
3. $\text{Kr}_2^+ + e \rightarrow \text{Kr} + \text{Kr}$	$1,9 \cdot 10^{-7} T_e^{-0.55}$
4. $\text{Kr}_3^+ + e \rightarrow \text{Kr} + 2\text{Kr}$	$4,9 \cdot 10^{-5} T_e^{-0.5}$
5. $\text{Kr}^{**} + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^{**} + \text{Kr}$	$1 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{1/2}$
6. $\text{Kr}_2^{**} \rightarrow \text{Kr}^* + \text{Kr}$	$3 \cdot 10^8$
7. $\text{Kr}_2^{**} + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}^* + 2\text{Kr}$	$1 \cdot 10^{-11} (300/T_g)^{1/2}$
8. $\text{Kr}^* + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^{*(3)} + \text{Kr}$	$2,3 \cdot 10^{-32} (300/T_g)^{1/2}$
9. $\text{Kr}^* + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^{*(1)} + \text{Kr}$	$4 \cdot 10^{-33} (300/T_g)^{1/2}$
10а. $e + \text{Kr}_2^{*(3)} \rightarrow e + \text{Kr}_2^{*(1)}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$

Таблица III (окончание)

Реакция	Коэффициент скорости, сечение реакций
106. $e + Kr_2^{*(1)} \rightarrow e + Kr_2^{*(3)}$	$4,60 \cdot 10^{-8}$
11a. $Kr_2^{*(3)} + Kr \rightarrow Kr_2^{*(1)} + Kr$	$2 \cdot 10^{-15} (T_g/300)^{1/2}$
11б. $Kr_2^{*(1)} + Kr \rightarrow Kr_2^{*(3)} + Kr$	$5 \cdot 10^{-14} (T_g/300)^{1/2}$
12. $Kr_2^{*(1)} \rightarrow Kr + Kr + h\nu$	$3 \cdot 10^8$
13. $Kr_2^{*(3)} \rightarrow Kr + Kr + h\nu$	$3 \cdot 10^6$
14. $Kr_2^{*(1)} + h\nu \rightarrow Kr_2^+ + e$	$1,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
15. $Kr_2^{*(3)} + h\nu \rightarrow Kr_2^+ + e$	$1,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
16. $2Kr_2^* \rightarrow Kr_2^+ + 2Kr + e$	$3 \cdot 10^{-11}$
17. $2Kr^* \rightarrow Kr^+ + Kr + e$	$1 \cdot 10^{-10}$
18. $Kr_2^* + e \rightarrow Kr_2^+ + 2e$	$3,6 \cdot 10^{-9}$
19. $Kr^* + e \rightarrow Kr^+ + 2e$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
20. $Kr_2^* + e \rightarrow 2Kr + e$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
21. $Kr^* + e \rightarrow Kr + e$	$9 \cdot 10^{-10}$
22. $Kr_2^* + e \rightarrow Kr^* + Kr + e$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
23. $Kr_2^* + e \rightarrow Kr_2^{**} + e$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
24а. $Kr_2^{**} + e \rightarrow Kr_2^{*(3)} + e$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
24б. $Kr_2^{**} + e \rightarrow Kr_2^{*(1)} + e$	$2 \cdot 10^{-7}$
25. $Kr^{**} \rightarrow Kr^* + h\nu$	$1 \cdot 10^6$
26. $Kr^{**} + e \rightarrow Kr^+ + 2e$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
27. $Kr^* + e \rightarrow Kr^{**} + e$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
28. $Kr^{**} + e \rightarrow Kr^* + e$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
29. $Kr^{**} + h\nu \rightarrow Kr^+ + e$	$8 \cdot 10^{-19}$
30. $2Kr^{**} \rightarrow Kr^+ + Kr + e$	$5 \cdot 10^{-10}$
31. $2Kr_2^{**} \rightarrow Kr_2^+ + 2Kr + e$	$5 \cdot 10^{-10}$
32. $Kr_2^+ + e \rightarrow Kr^+ + Kr + e$	$1 \cdot 10^{-7}$
33. $Kr_2^{**} + e \rightarrow Kr_2^+ + 2e$	$5,9 \cdot 10^{-8}$

Многообразие процессов, приведенных в табл. III, свидетельствует о сложности анализа механизма процессов, протекающих в низкотемпературной плазме ксенона. Однако даже такой достаточно подробный перечень реакций не является полным и в определенных условиях эксперимента может оказаться, что неучтенные реакции как раз и являются наиболее значимыми. Например, в табл. III, взятой из работы [75, 76], отсутствует детализация реакций хемоионизации с участием возбужденных атомов. Исследования такого рода процессов выполнены в работах Н.Б. Колоколова с сотрудниками, они указывают на высокие скорости этих процессов инертных газах. Табл. IV демонстрирует результаты исследований процесса хемоионизации в инертных газах [77].

Важную роль в понимании спектроскопических свойств димеров инертных газов, формировании ВУФ континуумов димеров сыграли эксперименты, проводившиеся в многочисленных ранних исследованиях распадающейся плазмы [78, 79]. В таких экспериментах низкотемпературная плазма создавалась, как правило, импульсным электрическим разрядом. После прекращения тока через разрядный промежуток в нем развивались релаксационные процессы, приводящие к заселению возбужденных состояний, формированию в процессе трехтельных столкновений молекулярных ионов и возбужденных молекул. Изучение всей гаммы элементарных процессов в распадающейся плазме по-

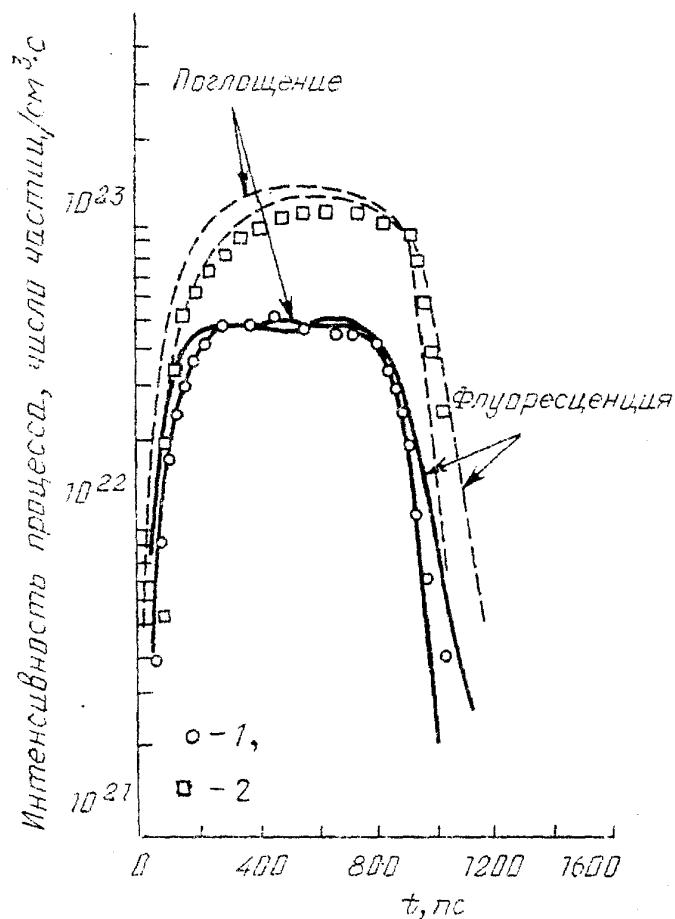


Рис. 13. Изменение скорости возбуждения и флуоресценции ксенона при возбуждении пучком электронов ($P = 3$ атм). Теория [75] (1, 2) и эксперимент (1, 2) (индексы 1 и 2): $j_1 = 5 \text{ A/cm}^2$, $j_2 = 18 \text{ A/cm}^2$, $P_1 = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Вт/cm}^3$; $P_2 = 4,0 \cdot 10^5 \text{ Вт/cm}^3$

зволило исследовать большое количество процессов, влияющих непосредственно на формирование молекулярных структур, ответственных за излучение ВУФ континуумов. Этой тематике посвящено большое количество оригинальных работ и обзоров [10, 38, 78], к которым мы отсылаем читателя. К недостаткам этих работ следует отнести отсутствие какой-либо информации о ВУФ излучении, без которой рассмотрение этой проблемы нельзя признать приемлемой.

Таблица IV. Основные характеристики реакций ионизации с участием возбужденных атомов инертных газов при $T_g = 300$ К [77]

Реакция	Коэффициент скорости реакции, $10^9 \text{ см}^3/\text{с}$	Выход молекулярных ионов, %
$\text{He}^{*(3)} + \text{He}^{*(3)} \rightarrow$ He ⁺ + e, He ⁺ + He + e	$0,9 \pm 0,1$	7 ± 4
$\text{He}^{*(3)} + \text{He}^{*(1)} \rightarrow$ He ₂ ⁺ + e, He ⁺ + He + e	$4,0 \pm 0,5$	16 ± 6
$\text{He}^{*(1)} + \text{He}^{*(1)} \rightarrow$ He ₂ ⁺ + e, He ⁺ + He + e	$4,1 \pm 0,9$	—
$\text{Ne}^{*(3)} + \text{Ne}^{*(3)} \rightarrow$ Ne ₂ ⁺ + e, Ne ⁺ + Ne + e	$0,38 \pm 0,04$	7
$\text{Ne}^{*(3)} + \text{Ne}^{*(1)} \rightarrow$ Ne ₂ ⁺ + e, Ne ⁺ + Ne + e	$1,3 \pm 0,4$	—
$\text{Ar}^{*(3)} + \text{Ar}^{*(3)} \rightarrow$ Ar ₂ ⁺ + e, Ar ⁺ + Ar + e	$1,2 \pm 0,2$	5

Таблица IV (окончание)

Реакция	Коэффициент скорости реакции, $10^9 \text{ см}^3/\text{с}$	Выход молекулярных ионов, %
$\text{Kr}^{*(3)} + \text{Kr}^{*(3)} \rightarrow$ $\text{Xe}^{*(3)} + \text{Xe}^{*(3)} \rightarrow$	$\begin{cases} \text{Kr}_2^+ + e, \\ \text{Kr}^+ + \text{Kr} + e \end{cases}$ $\begin{cases} \text{Xe}_2^+ + e, \\ \text{Xe}^+ + \text{Xe} + e \end{cases}$	$1,1 \pm 0,2$ $1,5 \pm 0,2$
		13 ± 6 12 ± 4

3.4. Метод радиолюминесцентного возбуждения. Этот метод возбуждения ВУФ континуумов инертных газов подробно обсуждается в монографии Г.А. Михальченко [80]. Радиолюминесцентное возбуждение димеров инертных газов используется в источниках ВУФ излучения невысокой интенсивности, но характеризующихся достаточно хорошей стабильностью во времени. Излучатели, работающие на таком принципе, представляют собой отпаянные, обезгаженные и наполненные очищенным инертным газом баллоны с прозрачными в ВУФ области спектра окнами. Энергия, выделяющаяся при спонтанном распаде специальных радиоактивных веществ, помещенных в газовом объеме, после возбуждения и ионизации газа трансформируется в энергию возбужденных молекулярных состояний, излучающих ВУФ континуумы. Благодаря высокой стабильности энергии, выделяющейся при радиоактивном распаде, практически неограниченному ресурсу и автономности источника питания, компактности и простоте конструкции такие источники могут найти применение в различных автономных установках, а также при калибровке излучателей в ВУФ области. Близкие радиолюминесцентным источникам по принципам возбуждения излучения ВУФ спектров инертных газов способы рассмотрены в работе [81] — монографии Гудзенко и Яковленко. Здесь, в частности, проведено обобщение результатов исследований по использованию активных сред с ядерной накачкой. Качественно механизмы формирования излучающих состояний эксимерных молекул подобны тем, которые реализуются в радиолюминесцентных источниках. Отличие состоит лишь в большей мощности ядерной энергии, подводимой к инертному газу и большем объеме возбуждаемого газа.

3.5. Исследования континуумов в барьерном разряде. Оригинальное направление исследований ВУФ континуумов инертных газов развивается в работах [82, 85]. Здесь изучается особый вид импульсного электрического (безэлектродного частотного) разряда при давлении газа в разрядном промежутке немногим менее одной атмосферы. В объеме обеспечиваются условия поддержания практически полного отсутствия разогрева газа электрическим разрядом. Возбужденные атомы, образующиеся в импульсном разряде, за счет высокой скорости трехтельного процесса формируют систему излучающих молекулярных состояний. Такой механизм возбуждения позволяет преобразовать энергию электрического поля в ВУФ излучение с высоким к.п.д. Основной поток ВУФ радиации представляет собой молекулярный континуум, так как конкурирующие с ним атомные резонансные переходы за счет рсабсорбции сильно деградируют с ростом давления. Недостатком такого способа возбуждения является невысокая абсолютная плотность ВУФ излучения источника.

4. Особенности спектров

Основные спектроскопические свойства димеров удовлетворительно согласуются со сформировавшимися к настоящему времени представлениями о структуре их термов и механизмах рождения и гибели молекул. Тем не менее,

ряд особенностей спектров не нашел в литературе однозначного непротиворечивого объяснения. Изучение этих особенностей, выяснение их физической природы принципиально важно, так как димеры инертных газов представляют собой пример наиболее простых молекулярных структур, существующих в природе, и понимание их молекулярных свойств крайне необходимо для развития представлений о физике молекул. Обратимся к анализу особенностей молекулярных спектров гомоядерных димеров инертных газов.

4.1. Гелий и неон. ВУФ спектры димеров гелия известны из работ 30-х годов Хопфилда [2]. Несмотря на то, что эти спектры исследованы наиболее полно по сравнению со спектрами димеров тяжелых инертных газов, существует ряд особенностей, не вписывающихся в общую картину строения молекул инертных газов и требующих для их возбуждения отличающихся экспериментальных условий. Основное отличие термов димеров тяжелых инертных газов от термов гелия состоит в том, что среди потенциальных кривых возбужденных состояний гелия практически полностью отсутствуют чисто отталкивательные состояния. Другой особенностью этих термов можно считать наличие локальных максимумов — "горбов" на больших межъядерных расстояниях этих состояний. Эти две особенности объясняют, в частности, специфику возбуждения ВУФ континуумов в гелии. Как известно [74, 84], основным каналом образования возбужденных излучающих молекул тяжелых инертных газов при повышенных давлениях считается механизм трехтельных столкновений, протекающий по схеме (3).

В случае гелия этот способ формирования затруднен из-за наличия "горбов" на потенциальных кривых. Их "преодоление" в процессе формирования возбужденных молекул более вероятно при повышенных энергиях сталкивающихся атомов, способных образовать возбужденную молекулу, однако вероятность существования такой молекулы больше при пониженных температурах газа из-за невысокой энергии диссоциации. По этой причине основной способ формирования излучающих молекул гелия заключается в создании физических условий в низкотемпературной плазме, когда эти молекулы рождаются при рекомбинации двухатомных молекулярных ионов, минуя канал диссоциации образующихся в реакции рекомбинации возбужденных молекул. Механизм рекомбинации в гелии, в низкотемпературной плазме, до настоящего времени остается дискуссионным вопросом [10, 79, 85], тем не менее основные условия получения интенсивных ВУФ континуумов гелия были экспериментально обоснованы и сформулированы в работах Танаки с соавторами [16 — 19]. Достоверно установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании импульсных источников возбуждения гелия и что время высвечивания ВУФ континуума запаздывает по отношению к импульсу возбуждения, оптимальное давление гелия в таких источниках составляет несколько десятков Тор. Перечисленные факты удовлетворительно укладываются в схему, когда основным способом формирования возбужденных состояний молекулы гелия становится рекомбинационный процесс с участием молекулярного иона и с последующей релаксацией возбуждения по молекулярным состояниям.

Интересен вариант получения континуума гелия, предложенный в работе [86]. Здесь ВУФ излучение формировалось текущим послесвещением гелиевой плазмы; параметры разряда и режим истечения плазмы из сопла выбраны с таким расчетом, что основные параметры плазмы текущего послесвещения были близки к параметрам гелиевой плазмы в работах Танаки с соавторами

[16 — 19]. На рис. 14 показана схема эксперимента и спектры излучения струи гелиевой плазмы. Авторы оставляют без объяснений причины низкой интенсивности молекулярного континуума и высвечивание только высоко-воздуженных колебательных состояний, ответственных за формирование ВУФ континуума гелия.

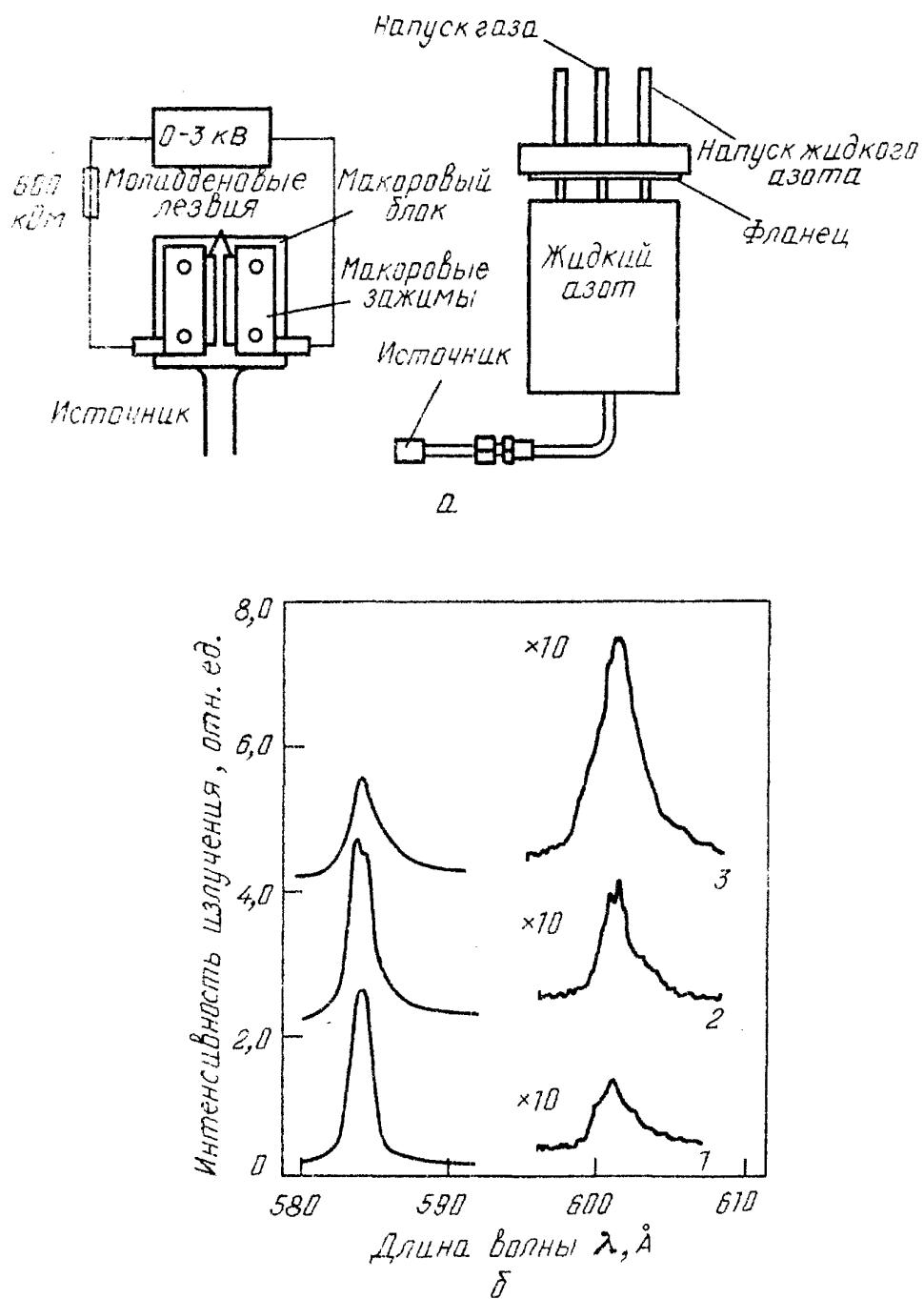


Рис 14. *a* - Схема источника с соплом для получения димеров. *б* - ВУФ спектры гелия, полученные при регистрации перпендикулярно потоку газа. 1 — $P_0 = 60$ кПа, температура сопла комнатная, 2 — $P_0 = 60$ кПа, сопло охлаждается жидким азотом, 3 — $P_0 = 70$ кПа, сопло охлаждается жидким азотом

Интересная особенность ВУФ спектров эксимерной молекулы гелия обнаружена в работе [18]. Авторы этой публикации, используя высокоразрешающий ВУФ спектрометр, наблюдали электронно-колебательно-вращатель-

ные спектры испускания и поглощения молекулы He_2 между состояниями $A^{1,3}\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$. Установлено, что спектроскопические переходы между одними и теми же состояниями при наблюдении их в испускании дают частоты переходов, не совпадающие с частотами в спектрах поглощения. При понижении температуры газа это различие возрастает. В статье делается вывод о том, что при поглощении наблюдаются спектроскопические переходы с нарушением принципа Франка—Кондона. На рис. 15 представлен фрагмент потенциальных кривых димера гелия и спектроскопические переходы, иллюстри-

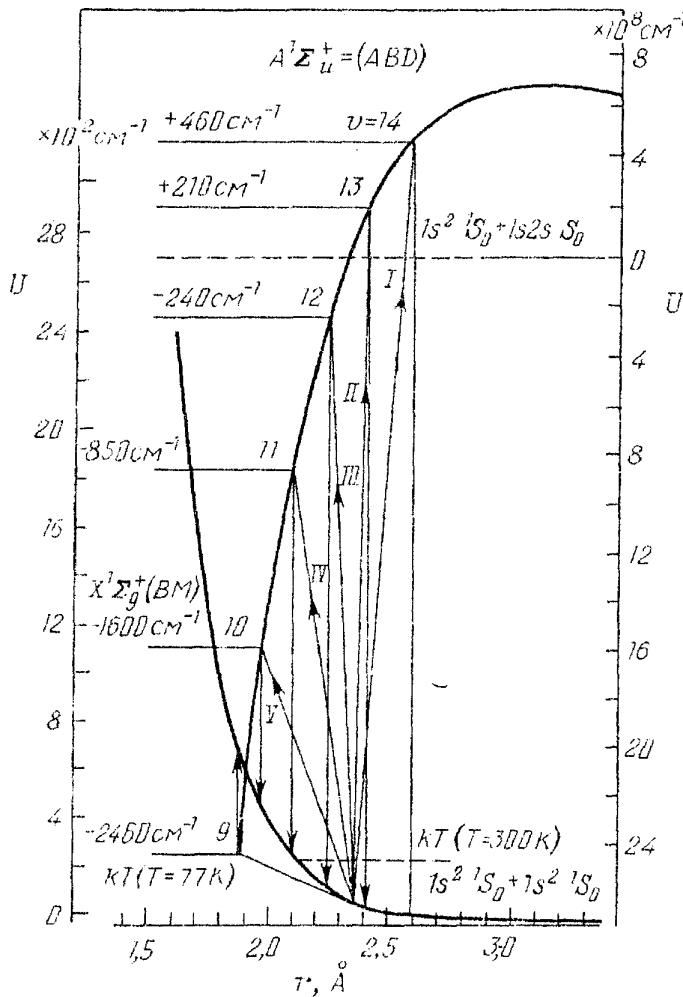


Рис. 15. Потенциальные кривые $A^1\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$ для межъядерных расстояний 1,5 — 3,0 Å гелия [17]

рующие различие в спектрах испускания и поглощения. Наклонными стрелками показаны переходы, соответствующие поглощению квантов из разлетного, несвязанного в верхнее связанное состояние. Учитывая тот факт, что наибольшие расхождения в спектрах испускания и поглощения достигают при охлаждении, эту особенность ВУФ спектров гелия можно объяснить "расплыванием" межъядерного расстояния в молекуле гелия в соответствии с соотношением неопределенности Гейзенберга. Эффект, наблюдаемый Танакой с соавторами [17], можно рассматривать как эффективный способ восстановления нижнего отталкивателяного состояния, поскольку разница в энергиях между отдельными вращательными компонентами в испускании и поглощении несет непосредственную информацию об основном состоянии молекулы.

Спектр эксимерной молекулы неона в вакуумной ультрафиолетовой об-

ласти исследован в сравнении со спектрами других инертных газов менее детально [15]. Это, вероятно, связано с тем, что ВУФ континуум неона не нашел широкого практического применения из-за того, что он расположен в области спектра, перекрываемой гелиевым континуумом и решение многочисленных научных и прикладных задач базировалось на применении более универсального гелиевого источника. Вид ВУФ спектра димера неона подобен спектрам других инертных газов. Его особенность состоит в том, что возбуждение в различных типах разрядов приводит к некоторой деформации спектра. На рис. 16 показан ВУФ спектр неона при высоком давлении в конденсированном и неконденсированном разрядах.

4.2. Аргон, криpton, ксенон.

Спектроскопические свойства тяжелых инертных газов изучены достаточно детально.

В работах [72 – 74, 87 – 95] исследованы их спектры в вакуумной ультрафиолетовой области: при возбуждении в сильноточных дугах [87], электронным пучком малой плотности [88, 89], пучком протонов [90 – 95], α -частицами [94 – 95], в газоструйных источниках [72 – 74]. Условия возбуждения газов существенно влияли на вид эмиссионных ВУФ спектров. Общие представления о структуре и свойствах электронных термов эксимеров удовлетворительно объясняли закономерности выисечивания молекул, однако ряд их особенностей не получил до настоящего времени окончательного объяснения. Прежде всего это относится к мало интенсивным непрерывным спектрам, лежащим в длинноволновую сторону от излучения нулевого колебательного уровня наиболее глубоких электронных возбужденных состояний ${}^{13}\Sigma_u^+$ в нижнее слабосвязанное состояние ${}^1\Sigma_g^+$. Обсуждению этой проблемы посвящено большое количество работ, начиная с самых ранних исследований и по настоящее время [4, 57, 60]. Одно из наиболее естественных предположений о природе возникновения обсуждаемых континуумов заключается в гипотезе о том, что они обусловлены спектроскопическими переходами при минимальных межъядерных расстояниях, когда молекула находится вблизи классических левых поворотных точек колебательного движения. Такое обоснование наблюдалось в работах [4, 57, 61, 96]. Трудности в интерпретации континуумов объясняются тем, что они практически бесструктурны, обладают невысокой интенсивностью, лежат в области, в которой сосредоточены участки непрерывных спектров разного происхождения (например, рекомбинационные спектры). По этой причине общее объяснение для всех случаев возникновения континуумов принципиально невозможно в большинстве случаев их наблюдения, для надежного их отождествления требуются дополнительные эксперименты. Показательной в этом смысле можно считать работу [97] (рис. 17), где исследовались спектры тяжелых инертных газов, возбуждаемые мощным электронным пучком при давлениях газа $\sim 10^6$ Па. Экспериментально показано, что природа бесструктурных континуумов объясняется спектроско-

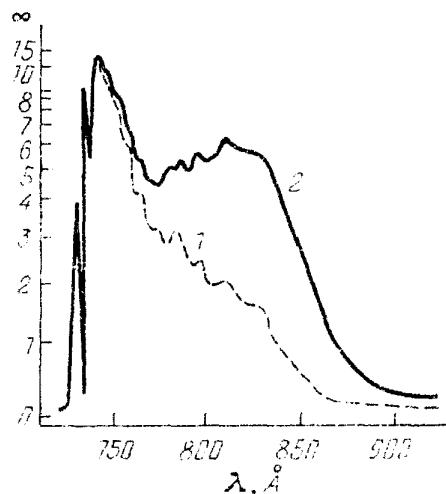


Рис. 16. Денситограмма ВУФ спектра димера неона при высоком давлении [15]. 1 — неконденсированный разряд, 2 — конденсированный разряд

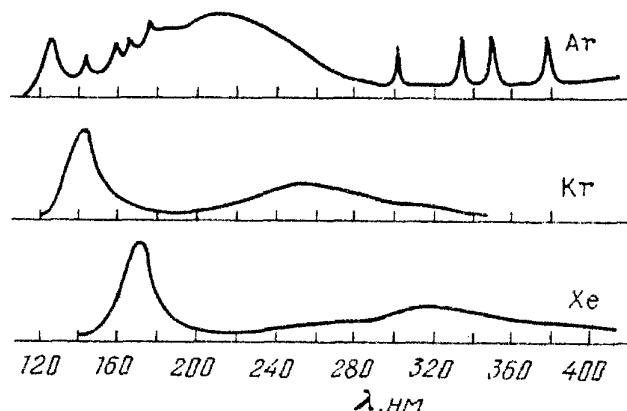


Рис. 17. Спектры излучения аргона, криптона и ксенона [97]. $P = 1,5 \cdot 10^5$ Па

тическими переходами между электронными термами двухатомного молекулярного иона. Доказательства справедливости такой гипотезы представляются весьма убедительными точно так же, как и обоснования, приведенные в работах [4, 96], где механизм возникновения континуумов имеет другую природу, но связанную со спектроскопическими переходами в молекуле, соответствующими переходам в области классических левых поворотных точек колебательного движения молекулы. Однозначного ответа на вопрос о спектре испускания димеров тяжелых инертных газов, соответствующих классическим левым поворотным точкам колебательного движения, пока что не получено.

Интересная экспериментальная работа была выполнена с целью решить эту проблему [98]. Экспериментальная методика, использовавшаяся в этой работе, позволяла "приготавлять" слабосвязанные гомоядерные димеры тяжелых инертных газов в основном состоянии ${}^1\Sigma_g^+$. Образовавшиеся молекулы возбуждались узкополосным ($\Delta\lambda \sim 0,25$ нм) ВУФ синхротронным излучением. Длина волны возбуждающего излучения выбиралась с таким расчетом, чтобы при фотопоглощении заселялись наиболее высокие колебательные состояния. Наблюдение ВУФ спектров аргона, криптона и ксенона, проводимые в таких режимах возбуждения, позволили обнаружить слабые осциллирующие структуры в связанных-свободных переходах. Измерения спектров проводились методом кинетической спектроскопии с временным разрешением ≈ 1 нс, это позволяло исключить влияние релаксационных процессов на перераспределение заселеностей по различным колебательным состояниям. Авторы работы [98] идентифицировали наблюдавшиеся осцилляции как спектроскопические переходы (${}^1,3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$), соответствующие левым поворотным точкам колебательного движения молекулы (рис. 18). Область спектра, заполненная осциллирующими структурами, существенно отличается от теоретически рассчитанной и экспериментально наблюденной в различных работах. В экспериментах, проведенных в работе [99], использовались "солнечнослепые" фотомножители. По этой причине участки спектра с длинами волн от 200 нм и выше были недоступны наблюдению. Авторами не обсуждено возможное влияние π -состояний на вид исследуемого спектра. Известно, что эти состояния имеют менее глубокий минимум в сравнении с Σ -состояниями, а отталкивателная часть этих термов лежит на больших межъядерных расстояниях.

Детальный анализ вида приведенных в цитируемой работе осцилляций заставляет усомниться в их достоверной идентификации. Перечисленные соображения дают основания сомнениям в выводах работы [98] о природе возникновения наблюдавшихся спектров.

Несовпадение спектров поглощения и испускания, отмеченное в настоя-

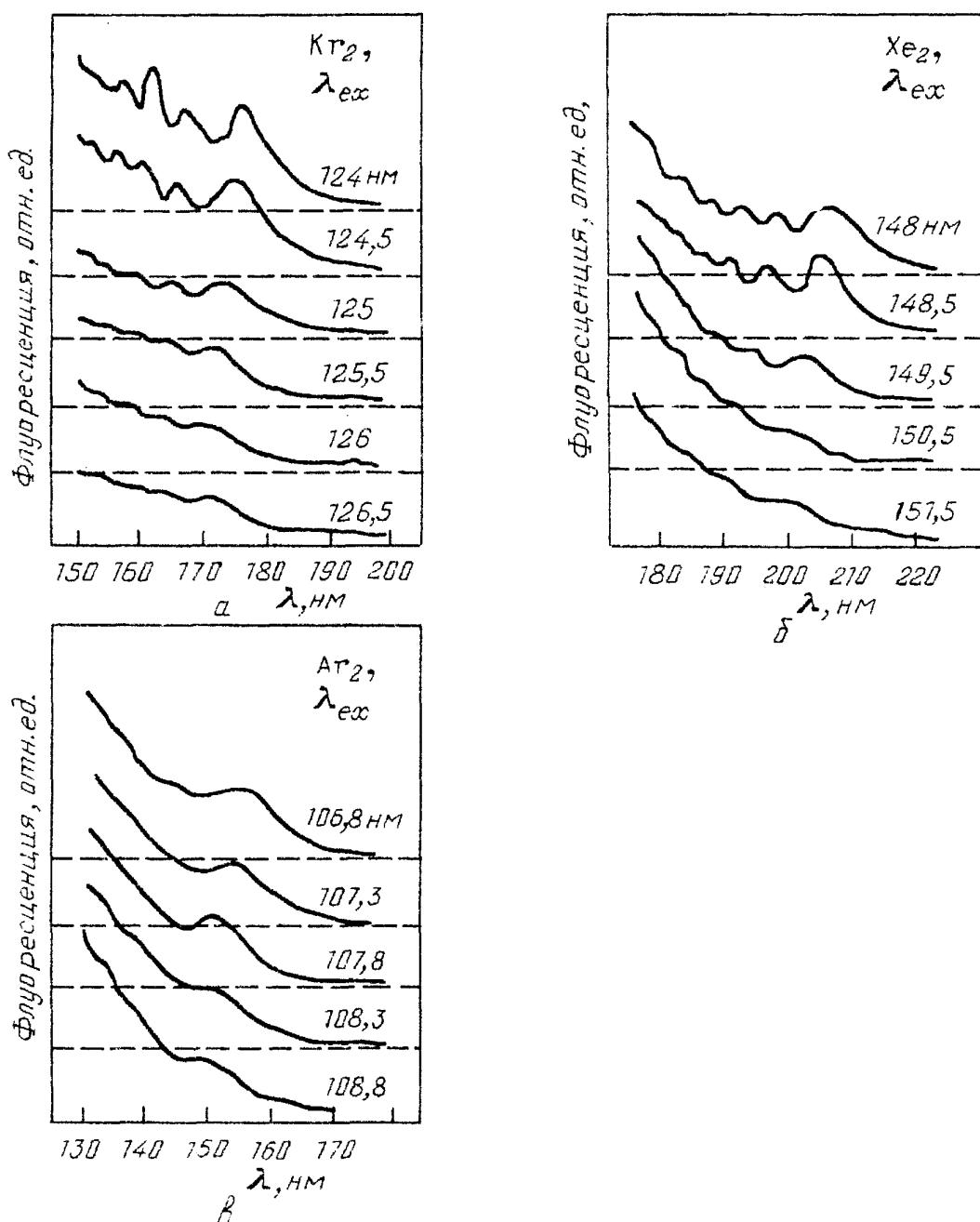


Рис. 18. Осциллирующие структуры, наблюдавшиеся в работе [98] при импульсном возбуждении высоких колебательных состояний

щем обзоре для димера гелия, характерно и для тяжелых инертных газов. В работах [100 — 109] экспериментально исследовались спектры испускания и поглощения аргона, криптона и ксенона. Использовалась спектральная аппаратура рекордно высокого разрешения, установлено, что спектры испускания и поглощения аргона имеют различия во вращательной структуре [100 — 103]. Разница в частотах в данном случае гораздо меньшая по сравнению с разницей в спектре гелия. Причины расхождения спектров авторами публикации не обсуждаются.

5. Лазеры на димерах тяжелых инертных газов

Исследования спектроскопических свойств димеров инертных газов не завершены. В настоящем обзоре мы затронули лишь отдельные проблемы,

требующие своего разрешения. Широкий фронт исследований димеров инертных газов, выполненный в последние годы, позволил, однако, существенно продвинуться в понимании их физических свойств и тем самым создать основу для применения этих свойств в решении конкретных практических задач. Наиболее интересная, на наш взгляд, задача связана с созданием оптического квантового генератора, излучающего в ВУФ области спектра.

Демонстрация принципиальной возможности создания лазера, генерирующего в вакуумной ультрафиолетовой области, была успешно выполнена в 1970 г. Н.Г. Басовым с соавторами [6]. В этой работе впервые было получено лазерное излучение димера ксенона на длине волны $\lambda = 173$ нм. Важным этапом в изучении спектроскопических свойств димеров инертных газов и возможности использовать их для создания инверсных сред, генерирующих в вакуумном ультрафиолете, стало исследование Миса [109]. Основное внимание в этой работе было уделено механизму формирования ВУФ спектра димеров ксенона. Используя метод отражения, автор построил теоретические контуры спектров испускания димеров ксенона, соответствующие спектроскопическим переходам с наиболее глубоких колебательных уровней возбужденных состояний на отталкивательную часть нижнего терма. Здесь же были получены температурные зависимости деформации и сдвига контура ВУФ континуума (рис. 19), качественно согласующиеся с экспериментами (рис. 20) [110]. Изучение структуры и особенностей полосы излучения молекулы было особенно важно в связи с поисками оптимальных условий со-

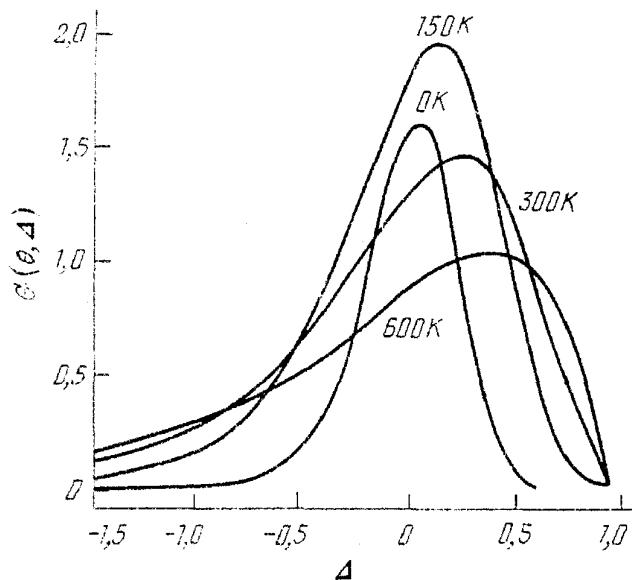


Рис. 19. Спектры излучения молекулы Xe_2 [109], рассчитанные для различных температур газа

здания активных сред в вакуумной ультрафиолетовой области. Исследуя спектроскопические свойства ВУФ излучения димера ксенона Мис, получил критерий инверсной заселенности и коэффициент усиления лазера на димере ксенона. По данным этой работы инверсия будет достигаться в ксеноне при повышении концентрации излучающих молекул величины $10^{18} \exp(-E/kT)$, где E — энергия конечного состояния перехода. Величина коэффициента усиления κ равна [11]

$$\kappa = \frac{\lambda^2 A_{21}}{8\pi\Delta\nu} N_v,$$

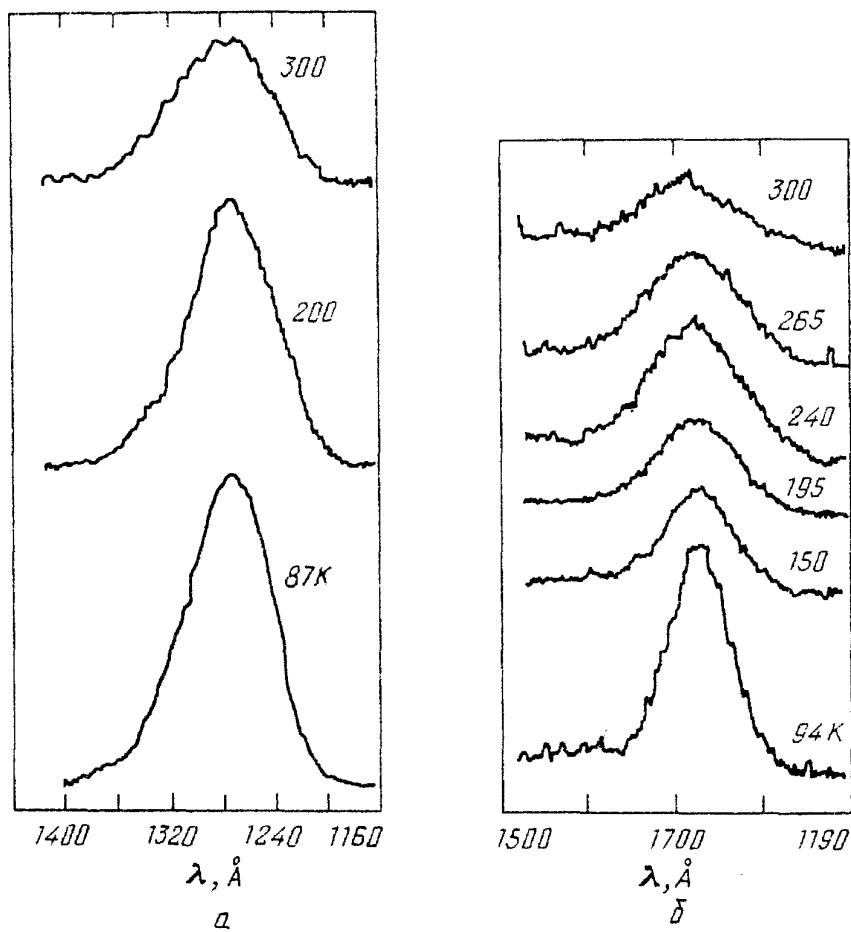


Рис. 20. Второй континуум аргона (а) и ксенона, (б) при различных температурах газовой ячейки [110]

здесь λ — длина волны лазерного перехода, $\Delta\nu$ — ширина линии усиления, A_{21} — вероятность перехода.

Для случая ксенона величины коэффициента усиления таковы: $\propto \sim 6,5 \cdot 10^{-18} N_\nu$, где N_ν — концентрация молекул в возбужденном состоянии. Высокая концентрация излучающих молекул, необходимая для достижения приемлемых величин коэффициента усиления активной среды, предъявляет жесткие требования к физическим условиям, при которых достигима генерация ВУФ излучения. Эксперименты, направленные на получение лазерного эффекта, проводились при повышенных давлениях газа (несколько атмосфер), возбуждение газа осуществлялось импульсным электронным пучком высокой плотности. В работах [111 — 112] была продемонстрирована лазерная эмиссия, где в качестве рабочего газа были молекулы аргона, криптона и ксенона. Качественно иной уровень реализации активной среды на димерах тяжелых инертных газов был продемонстрирован в недавней работе канадских физиков [9]. Основу лазерной среды представляла плазма аргона, создаваемая в импульсном сверхзвуковом сопле, возбуждаемом мощным импульсным разрядом. Была достигнута генерация на длине волн $\lambda = 123$ нм с коэффициентом $\geq 3 \text{ см}^{-1}$. Импульсный электрический разряд силой тока ~ 1 кА давал заселенности возбужденных молекул $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Длительность разряда составляла 0,2 мкс. Схема экспериментальной установки и основные результаты, полученные в работе [9], приведены на рис. 21. В отличие от предыдущих

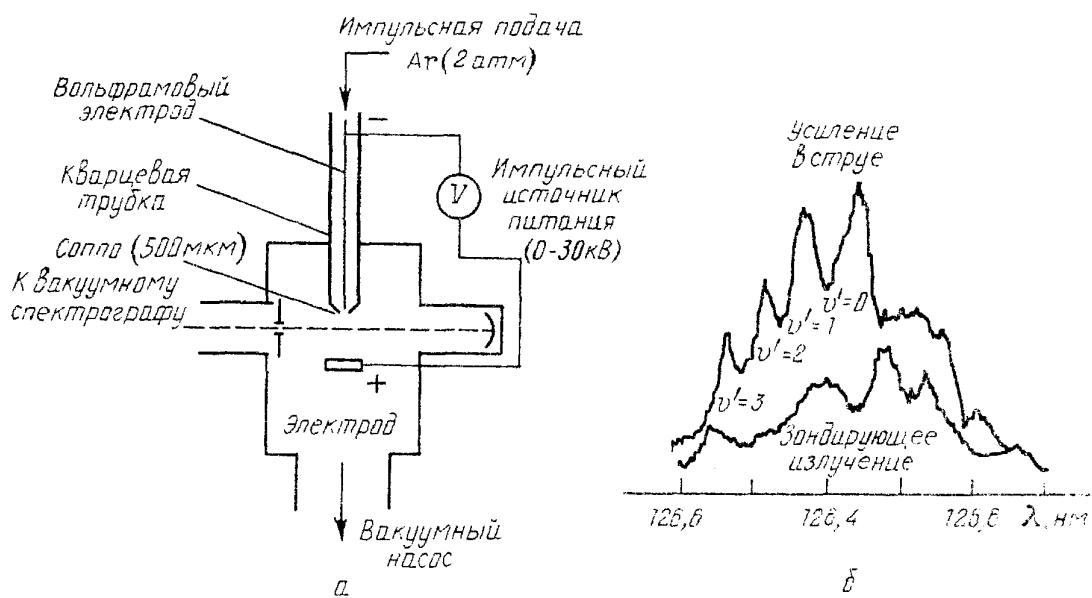


Рис. 21. *a* — Схема экспериментальной установки. *б* — Спектры ВУФ источника, просвечивающего аргоновую струю с разрядом и без разряда

работ за счет использования физических свойств сверхзвуковых струй здесь удалось избежать высоких давлений в активной среде, необходимых для более эффективного формирования излучающих димеров и протекания релаксационных процессов. Эта интересная публикация выполнена в форме достаточно краткого научного сообщения и многие детали эксперимента, а также физические условия, реализующиеся в данном опыте, остаются не до конца выясненными, однако высокие конечные параметры лазера и сравнительная простота реализации идеи свидетельствуют о глубоком понимании физики димеров инертных газов. Это понимание могло возникнуть благодаря широкому фронту исследований димеров, выполненных в последние годы.

Заключение

ВУФ спектры димеров инертных газов в последние несколько десятков лет были предметом пристального внимания исследователей. В последние годы этот интерес сосредоточен в основном на попытках создать эффективные источники излучения ВУФ области спектра. Эксперименты, проводившиеся с целью получения лазерного ВУФ излучения, начатые Басовым Н.Г. с соавторами [6], привели в последнее время к реализации эффективного и сравнительно простого в экспериментальном воплощении лазера на димерах тяжелых инертных газов [9]. Лазерное вакуумное ультрафиолетовое излучение на основе континуумов гелия и неона пока что не получено, однако, богатейшая информация о структуре и свойствах димеров этих газов позволили создать эффективные источники непрерывного спектра в той области, где компактные альтернативные лабораторные источники сплошного излучения отсутствуют, а потребность в них в последние годы возрастает.

Изучение димеров инертных газов помимо большого прикладного значения позволило глубже понять природу молекулярных связей, показать, что многие физические и спектроскопические свойства димеров кардинальным образом влияют на свойства низкотемпературной плазмы инертных газов, понять основные закономерности таких специфических механизмов объемной

деионизации плазмы как диссоциативная рекомбинация [10, 11]. Исследования димеров инертных газов непосредственным образом касаются проблемы образования и физических свойств многоатомных слабосвязанных молекулярных образований — кластеров. Тем самым строится переходный "мостик" между атомной, молекулярной физикой и физикой твердого тела.

Таким образом, инертные газы, долгое время считавшиеся классическим объектом атомной спектроскопии, дали новый стимул исследованиям в области молекулярной физики, физики кластеров и твердого тела.

Круг физических исследований димеров, выполненных в последние годы, необычайно широк, а возрастающий интерес к этому предмету позволяет надеяться, что в ближайшее время изучение ВУФ спектров димеров даст новые плоды как в решении практических задач, так и в более глубоком понимании физических свойств атомов и молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Rosen B. *Atlas des longueurs d'ondes caractéristiques des bandes d'émission et l'absorption des molécules diatomiques*. — Paris, 1952.
2. Hopfield J.J.//Phys. Rev. 1930, V. 35. P. 1133.
3. Wilkinson P.G., Tanaka Y.//J. Opt. Soc. Am. 1955. V. 45. P. 344.
4. Mulliken R.S.//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 5170.
5. Huffman R.E., Tanaka Y., Larrabee J.C.//Appl. Opt. 1963. V. 2. P. 617.
6. Басов Н.Г.//Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 545; 1970. Т. 12. С. 475.
7. Stevens P., Hutton S.//Nature. 1960. V. 186. P. 1045.
8. Самородов В.Г.//Обзоры по электронной технике: Плоские телевизионные экраны. 1980. Вып. 1. С. 701. — (Сер. "Электронные, вакуумные, газоразрядные приборы").
9. Efthimiopoulos T.E., Stoicheff B.P., Tompson R.I.//Opt. Lett. 1989. V. 14. P. 624.
10. Bardsley J.N., Biondi M.A. Dissociative Recombination//Adv. At. and Mol. Phys. 1970. V. 6.
- [11] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Физические процессы в газовых лазерах. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
12. Елецкий А.В., Смирнов Б.М.//УФН. 1982. Т. 136. С. 25.
13. Зайдель А.Н., Шрейдер Е.Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. — М.: Наука, 1976.
14. Samson J. A.R. Techniques of Vacuum Ultraviolet spectroscopy: London, 1967.
15. Tanaka Y., Jursa A.S., LeBlanc F.J.//J. Opt. Soc. Am. 1958. V. 5. P. 304.
16. Tanaka Y., Yoshino K.//J. Chem. Phys. 1963. V. 34. P. 3081.
17. Huffman R.E., Larrabee J.C., Tanaka Y.//Appl. Opt. 1965. V. 4. P. 1581.
18. Tanaka Y., Yoshino K.//J. Chem. Phys. 1968. V. 50. P. 3087.
19. Huffman R.E., Tanaka Y., Larrabee J.C.//J. Opt. Soc. Am. 1962. V. 52. P. 851.
20. Mulliken R.S.//Phys. Rev. 1964. V. A136. P. 962.
- [21] Ermler W.C., Lee Y.S., Pitzer K.S., Winter N.W.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 976.
22. Gadea F.X., Spiegelman F., Castex M.C., Mortals M.//Ibidem. 1983. V. 78. P. 7270.
23. Docken K.K., Schafer T.P.//J. Mol. Spectr. 1973. V. 46. P. 454.
24. Aziz R.A., Chen H.H.//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5719.
25. Aziz R.A.//Mol. Phys. 1979. V. 38. P. 177.
26. Aziz R.A., Slaman M.J.//Ibidem. 1986. V. 57. P. 825.
27. Siska P.E., Parson J.M., Shafer T.P., Lee Y.T.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 5762.
28. Yarkony D.R.//Ibidem. 1989. V. 90, P. 7164.
29. Vallee O., Tran Minh N., Chapelle J.//Ibidem. 1980. V. 73. P. 2784.
30. Castex M.C., Spigelman F.I.//J de Phys. 1984. V. 45. P. 1001.
- [31] Werner C.W., George E.V., Hoff P.W., Rhodes C.K.//IEEE J. Quantum Electron. 1977. V. 13. P. 769.
32. Cushion J.K.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1872.
Cooley J.W.//Math. Computation. 1961. V. 15. P. 363.
33. Hajj F.Y.//J. Phys. B. 1980. V. 13. P. 4521.
34. Логинов А.В., Соловьев Г.С.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 449.
35. Freeman C.G. et al.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. P. 530.
36. Salamero Y. et al.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4774.
37. Dixon J.R., Grant F.A.//Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 118.
38. Moutard P., Laporte P., Subtil J.-L., Damany H., Damany N.//J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7485.

39. *Damany N. et al.*//*Phys. Rev. A.* 1985. V. 32. P. 3418.
40. *Moutard P. et al.*//*J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 4576.
- [41] *Andouard E., Laporte P., Damany N.*//*J. Opt. Soc. Am.* 1989. V. 6. P. 1284.
42. *Brodmann R., Zimmerer C.*//*J. Phys. B.* 1977. V. 10. P. 3395.
43. *Wilcke H. et al.*//*Nucl. Instrum. and Meth.* 1983. V. 208. P. 45.
44. *Guriler P. et al.*//*Ibidem.* P. 835.
45. *Morikawa E. et al.*//*J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 1469.
46. *Lipson R.H., La Rocque P.E., Stoicheff B.P.*//1985. V. 82. P. 4470.
47. *Erman P., Gustafsson O., Lindblom P.*//*Physica Scripta.* 1988. V. 38. P. 789.
48. *Dehmer P.M., Pratt S.T., Dehmer J.L.*//*J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 13.
49. *Pratt S.T. et al.*//*Ibidem.* 1983. V. 78. P. 65.
50. *Ng C.Y., Trevor D.J., Mahan B.H., Lee Y.T.*//1976. V. 65. P. 4327.
- [51] *Dehmer P.M., Pratt S.T.*//*Ibidem.* 1981. V. 75. P. 5265.
52. *McCown A.W., Ediger M.N., Eden J.G.*//*Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. P. 2611.
53. *Madey A.A., Stoicheff B.P.*//*Ibidem.* 1988. V. 38. P. 3456.
54. *Vanderslice J.T. et al.*//*J. Mol. Spectr.* 1959. V. 3. P. 17.
55. *LaRocque P.E. et al.*//*J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. 1». 6627.
56. *Cadea F.X. et al.*//*Ibidem.* 1983. V. 78. P. 7270.
57. *Герасимов Г.Н., Крылов Б.Е.*//*Опт. и спектр.* 1983. Т. 56. С. 971.
58. *Lipson R.H., Hoy A.R., Chan E.J.*//*J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 4664.
59. *Freeman D.E., Yoshino K., Tanaka Y.*//*Ibidem.* 1974. V. 61. P. 4880.
60. *Castex M.C.*//*Ibidem.* 1981. V. 74. P. 759.
- [61] *Castex M.C. and Damany N.*//*Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 13. P. 158.
62. *Castex M.C.*//*Chem. Phys.* 1974. V. 5. P. 448.
63. *Dehmer P.M., Dehmer J.L.*//*J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. P. 3462.
64. *VerkhtJiiseva E.T. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 97. P. 483.
65. *Stapelfeld J. et al.*//*Zs. Phys. Kl. D.* 1989. Bd 12. S. 435.
66. *Stapelfeld J., WörnerJ., Möller T.*//*Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 98.
67. *WörnerJ. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 159. P. 321.
68. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.*//*УФН.* 1989. Т. 159. С. 45.
69. *Gante G. et al.*//*J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 7972.
70. *Miehle W. et al.*//*Ibidem.* P. 5940.
- [71] *Möller T., Zimmeren G.*//*J. Opt. Soc. Am. B.* 1989. V. 6. P. 1062.
72. *Верховцева Э.Т., Фогель Я.М., Осыка В.С.*//*Опт. и спектр.* 1968. Т. 25. С. 440.
73. *Верховцева Э.Т., Овечкин А.Е., Фогель Я.М.*//*Ibidem.* 1978. Т. 44. С. 192.
74. *Верховцева Э.Т., Яременко В.И.*//*Ibidem.* 1986. Т. 60. С. 656.
75. *Ecstrom D.J. et al.*//*J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 1679.
76. *Ecstrom D.J. et al.*//*Ibidem.* P. 1692.
77. *Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А.*//*Химия плазмы.* — М.: Энергоатомиздат, 1989. Вып. 15. С. 127.
78. *Phelps A. V.*//*Phys. Rev.* 1955. V. 99. P. 1307.
79. *Афанасьев Н.Б., Герасимов Г.Н., Старцев Г.П.*//*Опт. и спектр.* 1973. Т. 34. С. 664.
80. *Михальчечко Г.А.* Радиолюминисцентные излучатели. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — С. 152,
- [81] *Гудзенко Л.И., Яковленко С.И.* Плазменные лазеры. — М.: Атомиздат. 1978.
82. *Павловская Е.Н., Яковleva A.B.*//*Опт. и спектр.* 1983. Т. 54. С. 226.
83. *Павловская Е.Н., Подмошенский И.В., Яковлева A.B.*//*ЖПС.* 1974. Т. 20. С. 504.
84. *Смирнов Б.М., Яценко А.С.*//[77]. — С. 93.
85. *Malley T.F.*//*J. Phys. B.* 1981. V. 14. P. 1229.
86. *Baldwin K.G.H., Swift R. Paul, Wutts R.O.*//*Rev. Sci. Instn.* 1987. V. 58. P. 812.
87. *Johnson P.M.*//*J. Opt. Soc. Am.* 1970. V. 60. P. 1669.
88. *Thounard N., Hunt G.S.*//*Phys. Rev. A.* 1972. V. 5. P. 110.
89. *Leichner P.K.*//*Ibidem.* 1973. V. 8. P. 815.
90. *Stewart T.E. et al.*//*J. Opt. Soc. Am.* 1970. V. 60. P. 1290.
- [91] *Hurst G.S., Borner T.E., Strickler T.D.*//*Phys. Rev.* 1969. V. 178. P. 4.
92. *Hurst O.S., Bortner T.E., Strickler T.D.*//*J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 2460.
93. *Stewart T.E. et al.*//*Phys. Rev. A.* 1971. V. 3. P. 1997.
94. *Strickler T.D., Arakawa E.T.*//*J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 1783.
95. *Birot A. et al.*//*Ibidem.* 1975. V. 63. P. 1469.
96. *Герасимов Г.Н., Малешин М.Н.*//*Опт. и спектр.* 1985. Т. 56. С. 1029.
97. *Артееев М.С. и др.* Излучение плотных инертных газов в ВУФ, УФ и видимой областях спектра при возбуждении наносекундным электронным пучком. — Препринт ИСЭ АН СССР № 10. — Томск, 1987.

98. Möller T. et al.//*Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 117, P. 301.
99. Tanaka Y., Yoshino K.//*J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 2012.
100. Tanaka Y.//*J. Opt. Soc. Am.* 1970. V. 60. P. 1220.
- [101] Tanaka Y.//*Ibidem.* 1955. V. 45. P. 710.
102. Tanaka Y., Yoshino K., Freeman D.E.//*J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 5160.
103. Michaelson R.C., Smith A.L.//*Ibidera.* 1974, V. 61. P. 2566.
104. Yoshino K., Tanaka Y.//*J. Opt. Soc. Am.* 1979. V. 69. P. 159.
105. Kochler H.A. et al.//*Appl. Phys. Lett.* 1972. V. 21. P. 198.
106. Bradly D.J. et al.//*Opt. Commun.* 1974. V. 11. P. 335.
107. Kochler H.A.//*Phys. Rev. A.* 1975. V. 12. P. 968.
108. Hughes W.M.//*Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 24. P. 488.
109. Mies F.H.//*Mol. Phys.* 1973. V. 26. P. 1233.
110. Cheshnovsky O., Raz B., Jortner J.//*Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 15. P. 475.
- [111] Hutchinson M.H.R.//*App1. Phys.* 1980. V. 21. P. 95.
112. Uchara Y. et al.//*Opt. Lett.* 1984. V. 9. P. 539.

Статья поступила 12.12.91 г.