Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР С. Э. ФРИШ и Э. К. КРАУЛИНЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ УДАРОВ ВТОРОГО РОДА ИЗ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Изучению ударов 2-го рода посвящено много работ, тем не менее до сих пор остается не выясненным вопрос о величине эффективных сечений ударов 2-го рода. Экспериментально не только не определены абсолютные значения эффективных сечений, но даже нет надежных данных об их относительных значениях. Относительные значения эффективных сечений ударов 2-го рода между возбужденными атомами ртути и нормальными атомами натрия, приведенные в статье Бейтлера и Жозефи ([1]), вычислены по измеренным интенсивностям в спектре сенсибилизированной флуоресценции без соответственного учета вероятностей переходов. Кроме того, Бейтлер и Жозефи без всякого основания наносят данные для возбуждения S- и D-уровней натрия на одну кривую (для получения плавного характера кривой им приходится делить интенсивности линий диффузной серии на 5).

Рассмотрим более подробно условия возбуждения атомов в опытах по сенсибилизированной 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.

Предположим, что оптически возбуждается лишь один уровень ртути, который мы обозначим индексом l. Тогда условие стационарности запишется в виде:

$$N_0(\mathrm{Na})\,\bar{v}Q_{0k}\cdot N_l(\mathrm{Hg}) + \sum_m A_{mk}N_m(\mathrm{Na}) =$$

$$= N_0(\mathrm{Hg})\,\bar{v}\,Q_{k0}\cdot N_k(\mathrm{Na}) + N_k(\mathrm{Na})\sum_i A_{ki}, \qquad (1)$$

где $N(\mathrm{Na})$ и $N(\mathrm{Hg})$ — соответственно, концентрации атомов натрия и ртути в состояниях, отмечаемых индексом; Q_{0k} и Q_{k0} — эффективные сечения ударов 2-го рода; A_{mk} — вероятности переходов в атоме натрия; $\bar{v}$ — скорости движения атомов. Суммирование выполняется при соблюдении условий $m > k$ и $i < k$. Между эффективными сечениями Q_{0k} и Q_{k0} имеет место известное соотношение

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

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

При том малом давлении паров, при котором производится эксперимент, время между столкновениями больше времени жизни возбужденных состояний натрия. Это позволяет пренебречь тушащими ударами, т. е. пренебречь в формуле (1) членом $N_0(\mathrm{Hg})\bar{v}Q_{k0}N_k(\mathrm{Na})$.

Таблица 1

Переход	λ	ΔW, эв	I_λ	Q_{0k}
$5S \to 3P$	6161/54	—0,76	302	2,72
$6S \to 3P$	5154/49	—0,37	34	0,59
$7S \to 3P$	4752/48	—0,17	20	0,57
$8S \to 3P$	4545/42	—0,05	26	1,17
$9S \to 3P$	4423/20	+0,02	144	10,4
$10S \to 3P$	4343/40	+0,07	13	1,31
$4D \to 3P$	5688/83	—0,60	437	2,24
$5D \to 3P$	4983/79	—0,29	**100**	**1,00**
$6D \to 3P$	4669/65	—0,13	38	0,74
$7D \to 3P$	4498/94	—0,03	121	3,93
$8D \to 3P$	4993/90	+0,04	122	6,16
$9D \to 3P$	4324/21	+0,09	18	1,25
$3P \to 3S$	5896/90	—2,76	1700	—

Кроме того, между концентрацией возбужденных атомов натрия $N_k(\mathrm{Na})$ и интенсивностью линий I_{ki}, испускаемой при переходе с данного k-го уровня на какой-либо более глубокий i-й уровень, имеет место соотношение

$$I_{kl} = A_{kl}N_k(\mathrm{Na})\,h\nu_{kl}, \tag{2}$$

где ν_{kl} — частота рассматриваемой линии.

При указанных условиях получаем из формул (1) и (2) для эффективных сечений

$$Q_{0k} \sim \frac{I_{kl}}{A_{kl}\,h\nu_{kl}} \sum_{l=k-1}^{0} A_{kl} - \sum_{m=k+1}^{\infty} N_m(\mathrm{Na})\,A_{mk}. \tag{3}$$

Сумма $\sum_{m=k+1}^{\infty} N_m(\mathrm{Na})\,A_{mk}$ учитывает роль каскадных переходов. Определить ее трудно, так как это потребовало бы измерения в спектре сенсибилизированной флуоресценции интенсивностей большого числа слабых линий. Мы предположим, что для тех линий побочных серий натрия, для которых эффективные сечения достаточно велики, можно пренебречь как каскадными переходами, так и ступенчатыми переходами, учитываемыми суммой $\sum_{l=k-1}^{0} A_{kl}$. Такое одновременное пренебрежение в формуле (3) двумя факторами оправдывается еще тем, что они влияют на определяемое значение Q_{0k} в противоположных направлениях. Тогда получается следующее приближенное выражение для относительных значений эффективных сечений:

$$Q_{0k} \sim \frac{I_{k0}}{A_{k0}\,\nu_{ki}}. \tag{4}$$

В наших опытах 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 λ 2537 Å, но поглощает всю более коротковолновую радиацию. Кроме того, при помощи жидких фильтров (дифинилбутадиен + сульфат кобальта + сульфат никеля) поглощалась и более длинноволновая радиация. Таким образом, возбуждение паров ртути производилось лишь при помощи одной линии ртути λ 2537 Å, и удары 2-го рода осуществлялись только между нормальными атомами натрия и возбужденными атомами ртути, находящимися в состоянии $^3P_1$. Давление паров ртути равнялось 0,008 мм рт. ст., а паров натрия 0,01—0,02 мм рт. ст. Следует отметить, что из-за образования амальгамы натрия трудно поддерживать давление паров натрия постоянным в течение опыта.

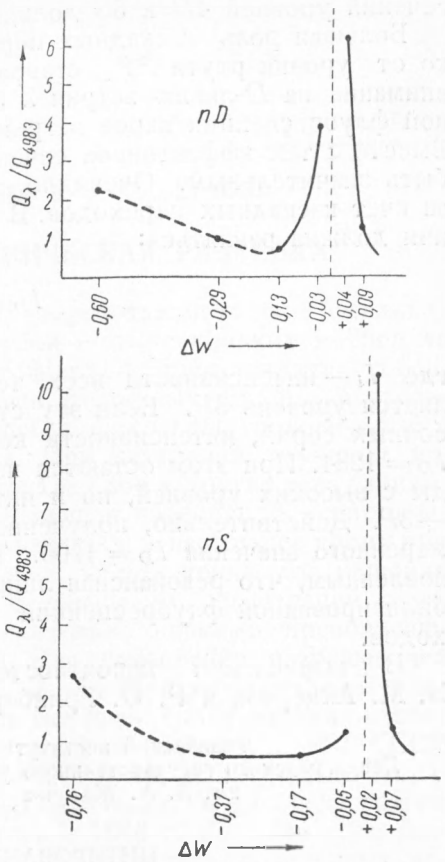


Рис. 1

Методом фотографической фотометрии в спектре флуоресценции были измерены относительные интенсивности 12 линий побочных серий натрия $3P - nS$ и $3P - nD$ и резонансной линии натрия $3S - 3P$. Интенсивности всех линий путем сравнения со сплошным спектром, получаемым от накаленной вольфрамовой полоски, отнесены к интенсивности линии λ 4983/79 Å, которая условно принята за 100. Снимки делались с настолько широкой щелью спектрографа, что компоненты дублетной структуры линий сливались.

В табл. 1 приведены: символы переходов и длины волн λ исследованных линий; разности энергий ΔW уровней натрия и уровней ртути $^3P_1$ (знак + означает, что уровень натрия лежит выше уровня ртути $^3P_1$); измеренные относительные интенсивности линий I_λ; относительные эффективные сечения Q_{0k}, вычисленные по формуле (4). Вероятности переходов A_{ki}, знание которых необходимо для вычисления эффективных сечений по формуле (4), были вычислены по методу, предложенному М. И. Петрашень и И. В. Абаренковым [2]. Эффективное сечение для возбуждения атома натрия на уровень $5D$ (верхний уровень линии λ 4938/79) условно положено равным 1,00.

На рис. 1 относительные значения эффективных сечений представлены в зависимости от разности энергий ΔW отдельно для nS-уровней и nD-уровней.

Из рис. 1 видно, что эффективные сечения сильно возрастают при малых значениях разности энергий ΔW. При этом эффективные сечения больше в тех случаях, когда уровень натрия лежит выше уровня ртути $^3P_1$. Это обстоятельство уже было отмечено в работе одного из нас, совместной с А. А. Ферхмин [3]. Кривые на рис. 1 возрастают при переходе к возбуждению уровней $4D$, $5D$ и $5S$, что объ-

ясняется 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 $^3P_1$, становится особенно ясной, если обратить внимание на D-линию натрия λ 5896/90. В спектре сенсибилизированной флуоресценции паров натрия эта линия является наиболее яркой. Вместе с тем эффективное сечение ударов 2-го рода для нее не может быть значительным. Очевидно, эта линия в основном возбуждается за счет каскадных переходов. В таком случае интенсивность этой линии должна равняться:

$$I_D = \nu_D \sum_i \frac{I_i}{\nu_i},$$

где I_i — интенсивности всех тех линий, для которых нижним является уровень $3P$. 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 $4S \rightarrow 3P$ и $3D \rightarrow \rightarrow 3P$. Действительно, полученное число 1234 несколько меньше измеренного значения $I_D = 1700$. Таким образом, можно считать установленным, что резонансная линия натрия возникает в спектре сенсибилизированной флуоресценции в основном за счет каскадных переходов.

В вычислении вероятностей переходов принимали участие Э. М. Андерсон и Р. О. Гринберг.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
7 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Beutler, B. Josephy, Zs. f. Phys., 53, 747 (1929). [2] М. И. Петрашень, И. В. Абаренков. Вестн. ЛГУ, № 5, 141 (1954). [3] С. Э. Фриш, А. А. Ферхмин, Phys. Zs. d. Sowietunion, 9, 466 (1936).