

К ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МОЛЕКУЛ
ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Л. И. Гудзенко, Л. А. Кулевский,

И. С. Дакоба, А. А. Медведев

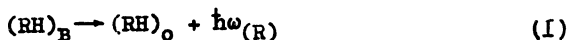
УДК 539.196

Обсуждается характер излучения поперечного импульсного разряда в плотных инертных газах, водороде и их смесях в диапазоне длин волн $2000 + 5000 \text{ \AA}$.

Считая соотношение энергий диссоциации основного электронного термина D_0 и электронно-возбужденных состояний D_B важной характеристикой малых молекул, можно грубо разбить молекулы на три класса: А) $D_0 \gg D_B$, В) $D_B \gg D_0$, С) $D_0 \sim D_B$. Целый ряд процессов протекает в классах (А) и (В) по-разному. Например: 1) Если молекула XU принадлежит к классу А ($XU \in A$), то скорости химических реакций типа $X + Y \rightarrow XY$ в основном состоянии намного выше, чем в возбужденных. В классе В ситуация противоположна. 2) При формировании активной среды в случае $XU \in A$ естественно рассчитывать на инверсную заселенность атомных уровней X или Y , определяемую очисткой нижних уровней из-за ухода этих атомов в химическую реакцию. Если же $XU \in B$, следует ориентироваться на инверсную заселенность молекулярных состояний, так как нижний терм XU быстро распадается. 3) В жидкой среде, если $XU \in A$, в месте концентрации возбуждения XU возможен фазовый переход жидкость \rightarrow газ. При $XU \in B$ можно ожидать перехода газ \rightarrow жидкость или жидкость \rightarrow кристалл.

Кратко остановимся на резонансной флуоресценции одной важной группы молекул из класса В — водородосодержащих молекул с разлетным основным состоянием и термически весьма прочными электронно-возбужденными /1/. При поисках таких молекул можно ориентироваться на атомы (или молекулы) X , которые, не образуя из-за расщепления X и H молекулу XH в основном состоянии, обладают высоким сродством к протону ($P(x) \sim 4 + 9 \text{ эВ}$). Последнее говорит,

как правило, о большой прочности не только основного термина молекулярного иона ($D_0(XH^+) \approx P(x)$), но и ридберговски возбужденных состояний нейтральной молекулы XH . Среди таких молекул сейчас доступнее для анализа гидриды RH инертных газов R , а также трехатомная молекула водорода H_3 . Отметим, что с атомным номером Z_R глубина $D_B(RH)$ возбужденных термов растет, а соответствующая радиационному распаду

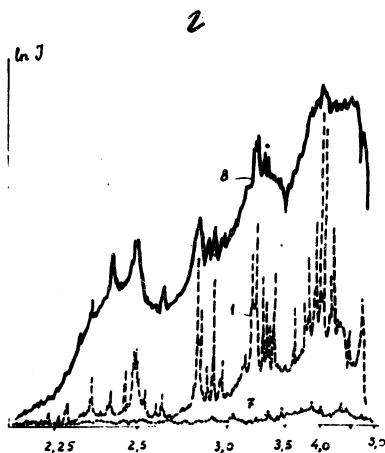
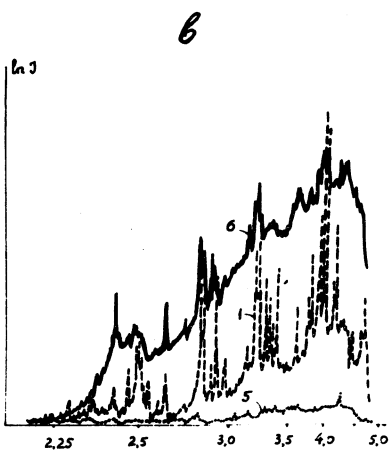
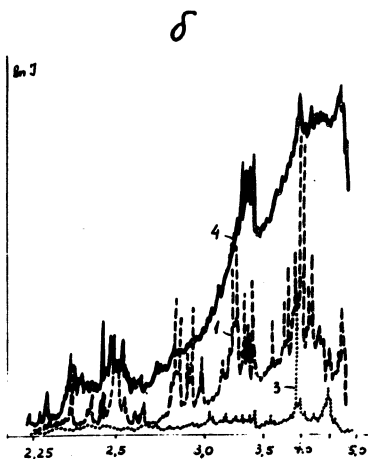
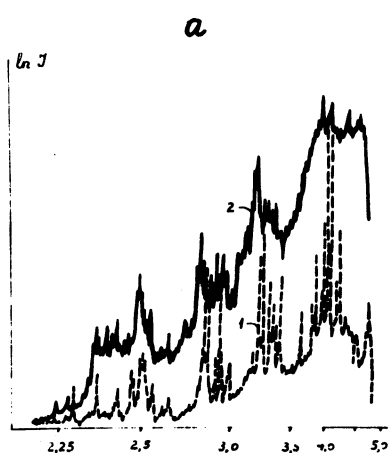


этих термов кинетическая энергия $\epsilon_{(R)}$ разлета $(RH)_0 \rightarrow R + H + \epsilon_{(R)}$ основного состояния примерно на столько же падает. Это приводит к выводу о близости спектрального состава излучения (I) для всех инертных газов R (за исключением, может быть, Xe). Центр тяжести такого излучения должен лежать около границы видимого и ближне-ультрафиолетового излучения. То же можно сказать и о молекуле H_3 , спектр которой, так же как и спектр "прочных" гидридов RH , насколько нам известно, не обсуждался до последнего времени. Большая глубина возбужденных термов "прочных" молекул класса B благоприятна для создания на их основе лазеров, широко перестраиваемых по частоте, но она приводит к сложной картине релаксации молекул вглубь таких термов по их колебательным уровням /2/.

Отправляясь от намеченных тут представлений, была создана небольшая установка для наблюдения излучения (I) в сжатых инертных газах, водороде и их смесях. Давление газа в ячейке (длиной ≈ 280 мм, высотой ≈ 5 мм) могло меняться от нескольких десятых до ~ 15 атм. Пробой газа проводился - после предионизации - поперечными ячейке импульсами электрического поля ($V \sim 20 + 50$ кв). После пробоя газ оставался холодным, так что свободные электроны должны были быстро остывать и рекомбинировать, заполняя возбужденные состояния. Излучение ячейки регистрировалось спектрографом ИСП-30 в диапазоне $\{\lambda\} \sim 2000 - 5000 \text{ \AA}$.

Краткие выводы из приведенных предварительных экспериментов можно сформулировать следующим образом:

I) С ростом давления от 1 до 12 атм интенсивность свечения чистого водорода в диапазоне $\{\lambda\}$ значительно возрастает, в зависимости от участка, на 2 + 5 порядков. Наибольший рост связан



Р и С.И. Зависимость от длины волны λ (в 10^3 \AA) спектральных интенсивностей J свечения разряда в плотном газе: (а) водороде, (б) гелии и гелии с водородом, (в) аргоне и аргоне с водородом, (г) криптоне и криптоне с водородом: 1 - 5 атм H_2 ; 2 - 10 атм H_2 ; 3 - 7,5 атм He; 4 - 4 атм H_2 и 8 атм He; 5 - 9 атм Ar; 6 - 2,5 атм H_2 и 9,5 атм Ar; 7 - 5 атм Kr; 8 - 6 атм H_2 и 4 атм Kr.

с интервалами $2330 + 2580 \text{ \AA}$, $3100 + 3400 \text{ \AA}$, $3700 + 5000 \text{ \AA}$. Характер этого спектра подобен известному участку сплошного спектра излучения водорода сравнительно малого давления ($\sim 1+10 \text{ тор}$), лежащему в существенно более коротковолновой области ($\lambda < 1200 \text{ \AA}$) - такое излучение принято интерпретировать радиационными переходами обычной молекулы H_2 из связанных электронно-возбужденных состояний в разлетное $^3\Sigma_u^+$. Зарегистрированное нами излучение плотного водорода можно по аналогии интерпретировать связанно-свободными переходами молекулы H_2 .

2) Интенсивность свечения как чистых инертных газов R, так и их смесей друг с другом в диапазоне $\{\lambda\}$ на несколько порядков слабее, чем смесей R + H_2 с водородом. С повышением плотности смеси интенсивность ее излучения в диапазоне $\{\lambda\}$ весьма быстро растет, уменьшается изрезанность спектра. Наиболее изрезан спектр излучения чистого водорода. Сказанное можно интерпретировать тем, что в условиях поперечного пробоя плотной смеси R + H_2 кроме молекул H_2 присутствуют (и становятся все более существенными) молекулы типа RH.

Типичные спектрограммы излучения показаны на рис. I. Не входя здесь в обсуждение их деталей, скажем, что они согласуются с проведенными ранее оценками /1/.

Поступила в редакцию
23 сентября 1975 г.

Л и т е р а т у р а

1. Л. И. Гудзенко, И. С. Лакоба, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 3 (1975).
2. Л. И. Гудзенко, Ю. Б. Конев, В. С. Марченко. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 23, (1975).