

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
w Bydgoszczy



ZESZYTY NAUKOWE

Nr 25

MATEMATYKA-FIZYKA

(1)

JULIUSZ SKONIECZNY

DOŚWIADCZALNE BADANIE ZJAWISK TWORZENIA SIĘ I ROZPADU
DROBIN Hg_2 W MIESZANINACH PAR RTĘCI I AZOTU

Bydgoszcz 1975

E r r a t a

strona	wiersz od góry	wiersz od dołu	jest	powinno być
3	5		Departament	Department
11		3	Hg ₂	H ₂
14	6		zanika	znika
38		5	specjany	specjalny
55	prawa strona	r-nia(33)	$n_0 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} A_{i\nu} e^{-I_{i\nu} t}$	$n_0 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} A_{i\nu} e^{-I_{i\nu} t}$
65	prawa strona	wzoru(64)	(0 ⁵ +1,04×10 ⁴ p)	(10 ⁵ +1,04×10 ⁴ p)
99	9		resultig	resulting

A K A D E M I A T E C H N I C Z N O - R O L N I C Z A
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
w Bydgoszczy

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 25

MATEMATYKA-FIZYKA

(1)

JULIUSZ SKONIECZNY

DOŚWIADCZALNE BADANIE ZJAWISK TWORZENIA SIĘ I ROZPADU
DROBIN Hg_2 W MIESZANINACH PAR RTECI I AZOTU



Bydgoszcz 1975

REDAKTOR NACZELNY

Zbigniew Kikiewicz

REDAKTOR NAUKOWY

Mikołaj Rozwadowski

REDAKTOR TECHNICZNY

Elżbieta Rubaszkiewicz

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY

Druk UMK zam. 969, nakład 150, ark. wyd. 3,8, — S-6 3 IX 75, cena zł 10

✓ 35 / 73

Wyrazy serdecznego podziękowania Panu Profesorowi dr A. Jabłońskiemu za życzliwe zainteresowanie i cenne rady, Panu Docentowi dr hab. S. Łęgowskiemu za wieloletnią opiekę naukową o r a z Panu Profesorowi dr L. Krausemu /Department of Physics, University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada/ za stworzenie warunków wykonania tej pracy, pomoc i życzliwość składa

Autor

SPIS TREŚCI

	Strona
I. Wstęp	7
II. ZARYS TEORII ODDZIAŁYWAŃ W DROBINIE Hg ₂	9
1. Rodzaje oddziaływań w drobinie Hg ₂	9
2. Stany energetyczne drobin Hg ₂	15
III. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWEGO STANU BADAŃ FLUORESCENCJI DROBIN Hg ₂	18
1. Klasyfikacja pasm fluorescencji i absorpcji drobin Hg ₂	18
2. Pasma zielone "4050 Å" i ultrafioletowe "3350 Å" fluorescencji drobin Hg ₂	21
3. Zderzenia niesprężyste atomów rtęci w stanach wzbudzonych z atomami lub drobinami gazów obcych	28
IV. BADANIE MECHANIZMU TWORZENIA SIĘ I ROZPADU DROBIN Hg ₂ W MIESZANINACH Hg - N ₂	32
1. Aparatura	32
2. Technika pomiaru	39
3. Wyniki doświadczalne	44
4. Interpretacja i dyskusja wyników	50
4.1. Mechanizm tworzenia się drobin Hg ₂	50
4.2. Wpływ dyfuzji na mierzone czasy gaśnięcia fluorescencji drobin Hg ₂	54
4.3. Równania kinetyczne populacji atomów i drobin w różnych stanach energetycznych	56
4.3.1. Rozwiązania dla n ₁ (6 ³ P ₀) i n ₂ (6 ³ P ₁)	58
4.3.2. Rozwiązania dla n ₃ (3 ¹ U) i n ₄ (3 ⁰ U)	59
4.4. Analiza wyników doświadczalnych	61
V. BADANIE WPŁYWU ZDERZEŃ Hg ₂ - Hg NA POWSTAWANIE I ROZPAD DROBIN Hg ₂ W MIESZANINACH Hg - N ₂	71
1. Wprowadzenie	71
2. Wyniki i dyskusja	72
VI. WPŁYW ZDERZEŃ ATOMÓW GAZU SZLACHETNEGO ZE WZBUDZONYMI DROBINAMI Hg ₂ NA OBSERWOWANE CZASY GAŚNIĘCIA FLUORESCENCJI DROBIN RTĘCI	80

	Strona
VII. ZAŁĄCZNIKI	83
Załącznik 1	83
Załącznik 2	86
Załącznik 3	88
VIII. OMÓWIENIE WYNIKÓW	91
Literatura	94

Juliusz Skonieczny

DOŚWIADCZALNE BADANIE ZJAWISK TWORZENIA SIĘ
I ROZPADU DROBIN Hg_2 W MIESZANINACH PAR RTĘCI I AZOTU

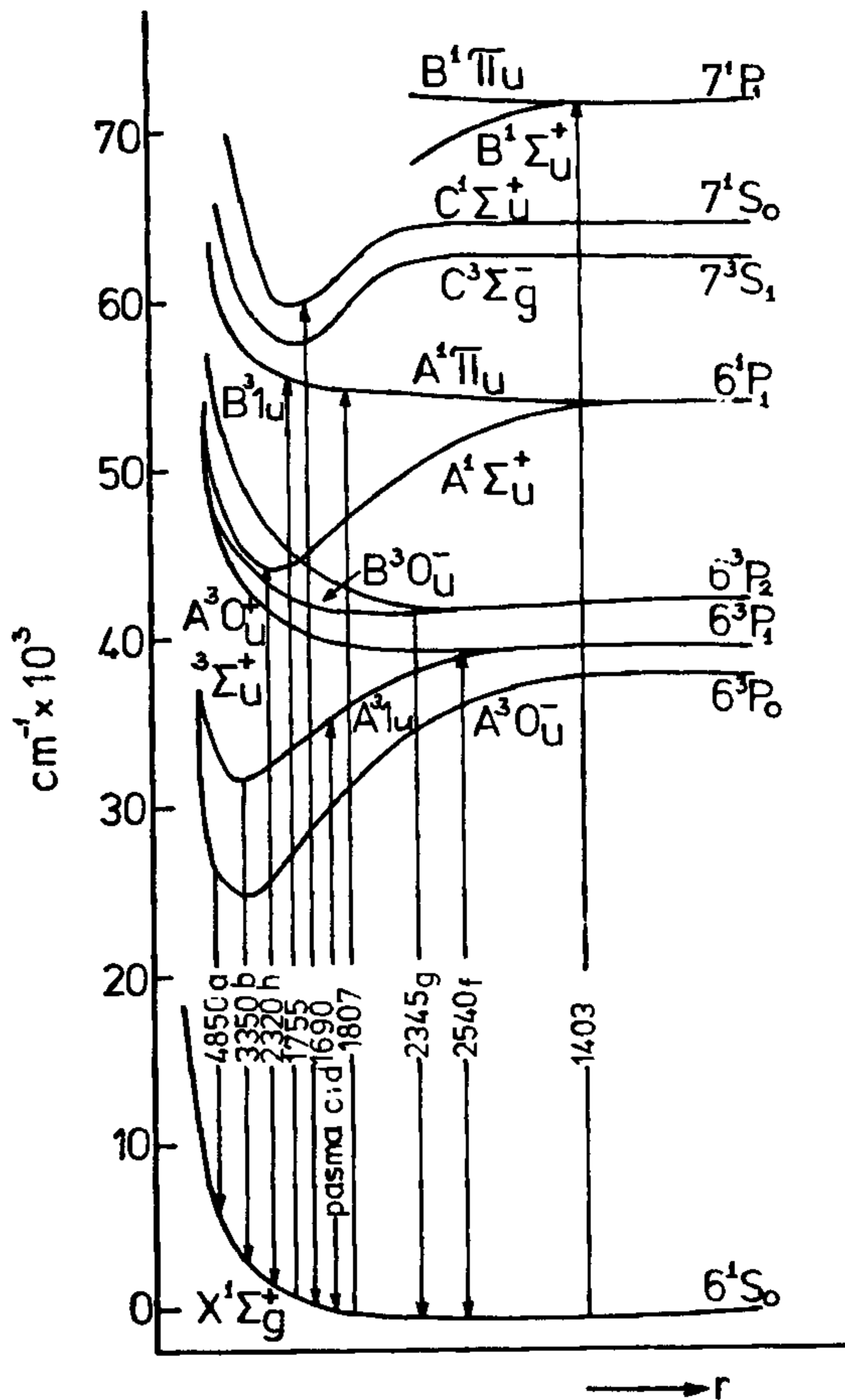
Stosując metodę koincydencji opóźnionych, badano procesy tworzenia się i rozpadu wzbudzonych drobin Hg_2 w mieszaninach par $Hg - N_2$, napromieniowanych światłem rezonansowym linii rtęci 2537 Å. Widma czasowe zaniku fluorescencji pasm 3350 Å i 4850 Å drobin Hg_2 badano w zależności od gęstości N_2 i par Hg , zaś otrzymane stałe czasowe zaniku ekstrapolowano do zerowych ciśnień N_2 i Hg . Umożliwiło to otrzymanie szeregu przekrojów czynnych na zderzeniowe przekazywanie energii między stanami wzbudzonymi drobin Hg_2 oraz promienisty czas życia stanu 3O_u .

I Wstęp

Fluorescencja dwuatomowych drobin była przedmiotem dużego zainteresowania w latach międzywojennych i stała się tematem licznych prac doświadczalnych oraz teoretycznych. Tylko niewielka część prac dotyczyła fluorescencji pasmowej drobin Hg_2 w obecności gazów obcych, w szczególności azotu, natomiast większość z nich związana była z powstawaniem pasm drobinowych w czystych parach rtęci pod wysokim ciśnieniem.

Duże zasługi w poznaniu mechanizmu fluorescencji drobin Hg_2 położyli Rayleigh i Mrozowski, których podstawowe prace ukazały

się w latach 20-tych i 30-tych. W oparciu o bogaty materiał doświadczalny Mrozowski podał schemat krzywych potencjalnych, odpowiadających różnym stanom energetycznym drobiny Hg_2 i przyporządkował obserwowane pasma fluorescencji oraz absorpcji odpowiednim przejściom kwantowym między tymi stanami [1]. Ten powszechnie uznany schemat przedstawiony jest na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywe potencjalne drobiny Hg_2 /według Pringsheima [25]/

W latach 50-tych ukazało się wiele prac, głównie McCoubrey'a [2,7], które wniosły sporo wątpliwości i krytycznego spojrzenia na pewne szczegóły modelu Mrozowskiego, związane z pochodzeniem dwóch głównych pasm fluorescencji drobin Hg_2 . Kontrowersyjne prace McCoubrey'a inspirowały szereg nowych badań eksperymentalnych, w wyniku których ich autorzy skłonni są raczej uznawać oryginalną koncepcję Mrozowskiego [55-59,72,73,76].

Wzrost zainteresowania fluorescencją drobin Hg_2 w ostatnich latach wiąże się z jednej strony z rozwojem badań kinetyki reakcji fotochemicznych [8-11], z drugiej strony z możliwością wykorzystania przejścia $3^0_{\text{u}} \rightarrow 1^1\sum_{\text{g}}^+$ do wszczęcia akcji laserowej, opartej o dysocjację drobin Hg_2 [12,13]. Najnowsze badania wykazały, że wzbudzone drobin Hg_2 odznaczają się niewielkim prawdopodobieństwem emisji wymuszonej w porównaniu z analogicznym prawdopodobieństwem absorpcji światła drobin Hg_2 w niezwiązanym stanie podstawowym [14,15]. Te cechy układu drobin Hg_2 wydają się eliminować przejście $3^0_{\text{u}} \rightarrow 1^1\sum_{\text{g}}^+$ z możliwości zastosowania go do przeprowadzenia akcji laserowej. Przypuszcza się jednak, że energia wyzwolona podczas tego przejścia, przy właściwym doborze mechanizmu przekazywania, może być wykorzystana do wzbudzenia innego układu laserującego [14].

Obok ewentualnych praktycznych zastosowań, niemniej ważnym wydaje się być aspekt poznawczy badań fluorescencji drobin Hg_2 . Ciągłe jeszcze mechanizm tworzenia się drobin Hg_2 w różnych stanach wzbudzonych nie jest w pełni poznany i zrozumiały.

Przedstawione w tej pracy badania czasów gaśnięcia fluorescencji pasmowej stanowią przyczynek do lepszego poznania licznych procesów zderzeniowych, prowadzących do powstania drobin Hg_2 w ich różnych stanach energetycznych.

II ZARYS TEORII ODDZIAŁYWAŃ W DROBINIE Hg_2

1. Rodzaje oddziaływań w drobinie Hg_2

Istnienie drobin złożonych z dwóch jednakowych atomów, uwarunkowane jest obecnością trzech rodzajów oddziaływań: wymiennych, rezonansowych i vanderwaalsowskich. Klasyczny i kwantowo-mechaniczny opis oddziaływań w drobinie dwuatomowej można zna-

leść w monografiach [23,105,106,81]. Podstawy teoretyczne i metody matematyczne zostały ugruntowane już w latach 20-tych i 30-tych. Dopiero jednak ostatnie lata przyniosły duży postęp w dziedzinie dokładnego wyznaczania potencjałów oddziaływania, głównie dzięki rozwojowi techniki cyfrowej.

Oddziaływania wymienne wynikają z częściowego nakładania się rozkładów ładunków elektronowych obu atomów oraz z własności elektronów, jako cząstek podlegających statystyce Fermiego-Diraca. W rezultacie tych oddziaływań pojawiają się siły przyciągające lub odpychające, dzięki którym mogą tworzyć się dwuatomowe drobiny w stanach związanych /bound/ lub swobodnych /free/. Zasięg tych sił nie przekracza kilku angstromów. Najprostszym przykładem oddziaływań wymiennych, opisanych przez Heitlera i Londona kwantowo-mechanicznie za pomocą rachunku zaburzeń, jest drobina H_2 . Może ona istnieć w związanym stanie singletowym $^1\Sigma$ oraz nietrwałym stanie trypletowym $^3\Sigma$. Otrzymane potencjały oddziaływania, odpowiedzialne za odpychanie i przyciąganie atomów wodoru w stanie podstawowym, są wynikiem stosowania pierwszego przybliżenia rachunku zaburzeń. Siły wymienne odgrywają podstawową rolę w tworzeniu się wzbudzonych drobin Zn_2 , Cd_2 i Hg_2 w ich licznych stanach związanych [24,18].

Teoretyczne wyznaczanie krzywej potencjalnej wzbudzonego stanu drobin Hg_2 jest niemożliwe z uwagi na nieznaną wszytkich oddziaływań między elektronami w atomie Hg, jak i poważne trudności rachunkowe. W praktyce stosuje się empiryczne wyrażenia opisujące mniej lub więcej poprawnie przebieg krzywych potencjalnych stanów drobinowych a ich parametry wyznacza się doświadczalnie. Jednym z takich wyrażen jest potencjał Morse'a:

$$V(R) = D(1 - e^{-a(R-R_0)})^2 \quad (1)$$

gdzie:

$a = \pi\omega_0 c \sqrt{m/D}$, R - odległość międzyjądrowa, R_0 - odległość jąder w minimum krzywej potencjalnej, ω_0 - częstość podstawowa drgań drobin, D - energia dysocjacji, m - masa atomu, c - prędkość światła w próżni.

Potencjał Morse'a niezbyt precyzyjnie opisuje przebieg rzeczywistej krzywej potencjalnej na odległościach znacznie odbiega-

jących od położenia równowagi R_0 . Zaletą potencjału Morse'a jest jego przydatność do analitycznego rozwiązywania równania Schrödingera. Znacznie lepszą zgodność z doświadczeniem daje empiryczny potencjał Lenarda-Johnsa:

$$V(R) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (2)$$

gdzie:

ϵ_0 - głębokość minimum potencjału.

Postać matematyczna potencjału Lenarda-Johnsa uniemożliwia analityczne rozwiązanie równania Schrödingera.

Na odległościach 1Å lub mniejszych działają siły odpychania, które maleją z odległością jak R^{-n} , gdzie $n \geq 9$. Na przykład w potencjale Lenarda-Johnsa człon odpowiedzialny za te siły maleje jak R^{-12} . W dużym uproszczeniu, siły odpychania można uważać za elastyczne, wynikające z oporu, jaki stawiają atomy podczas wzajemnego przenikania się [24]. Ich natura i własności nie znalazły dotychczas ścisłego wyjaśnienia kwantowo - mechanicznego.

Jeśli odległości między jądrami znacznie przekraczają rozmiary atomu, wówczas można pominąć efekty wynikające z nierozróżniania elektronów i rygorystycznego stosowania zasady wykluczania. Pod nieobecność oddziaływań wymiennych, którym zawdzięczamy istnienie wielu trwałych drobin, dominują oddziaływania dalekiego zasięgu. Do nich zaliczamy oddziaływania rezonansowe i vanderwaalsowskie. Pierwsze występują pomiędzy dwoma jednakowymi atomami, z których jeden znajduje się w stanie wzbudzonym, drugi w stanie podstawowym. Za czyste oddziaływanie vanderwaalsowskie uważa się takie, które ma miejsce między dwoma jednakowymi atomami w stanie podstawowym, posiadającymi sferyczną symetrię rozkładu ładunku elektrycznego. Wspomniane wyżej drobin Cd_2 , Zn_2 i Hg_2 w stanie podstawowym mogą służyć za przykład istnienia takich oddziaływań.

Podstawowe prace związane z opisem kwantowo - mechanicznym oddziaływań dalekiego zasięgu zawdzięczamy Wangowi, Eisenschtzowi i Londonowi. Dotyczą one głównie drobin Hg_2 . Choć wiedza o istniejących oddziaływaniach nie jest specjalnie przydatna w ilościowej analizie układów wieloelektronowych, to jed-

nak drobina H_2 jest jedyną, dla której dokładne rozwiązanie jest możliwe. Rozpatrzmy dwa atomy wodoru 1 i 2. Hamiltonian układu można przedstawić następująco:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{V} \quad (3)$$

gdzie:

$\hat{\mathcal{H}}_1$ i $\hat{\mathcal{H}}_2$ są operatorami energii nieoddziaływających atomów 1 i 2, zaś \hat{V} jest operatorem oddziaływania atomów. Zakładamy, że atomy wodoru znajdują się w wystarczająco dużej odległości R , iż można zaniedbać efekty związane z nakładaniem się chmur ładunków elektronowych. Ze wszystkich możliwych stanów energetycznych nieoddziaływających atomów wybieramy tylko dwa, stan podstawowy i rezonansowy stan wzbudzony. Jeżeli jeden z atomów znajduje się w stanie podstawowym, wówczas stan układu opisuje funkcja falowa:

$$|0,n\rangle = |1,0\rangle |2,n\rangle \quad (4)$$

gdzie:

$|1,0\rangle$ i $|2,n\rangle$ są funkcjami falowymi odpowiednio atomu 1 i 2.

Stosując rachunek zaburzeń oraz ograniczając się do I i II przybliżenia, możemy napisać wyrażenie na energię oddziaływania:

$$\Delta E(R) = \langle 0,n | \hat{V} | 0,n \rangle + \sum_{i,j \neq 0} \frac{\langle 0,n | \hat{V} | i,j \rangle^2}{E_1^0 + E_2^0 - E_1^i - E_2^j} + \dots \quad (5)$$

Energie E_1^0 , E_1^i , E_2^0 , E_2^j są wartościami własnymi operatorów $\hat{\mathcal{H}}_1$ i $\hat{\mathcal{H}}_2$ nieoddziaływających atomów 1 i 2.

Klasyczny operator oddziaływania \hat{V} dla układu dwóch dipoli elektrycznych można przedstawić jako przybliżenie oddziaływania dipolowego:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{R^3} \left[\vec{r}_1 \vec{r}_2 - 3 \frac{(\vec{r}_1 \vec{R})(\vec{r}_2 \vec{R})}{R^2} \right] \quad (6)$$

gdzie:

e - ładunek elektronu, \vec{r}_1 i \vec{r}_2 - wektory wodzące elektronów w atomach 1 i 2, \vec{R} - odległość międzyjądrowa. Rolę pojedynczego

dipola elektrycznego odgrywa tutaj układ atom - elektron. O- bierając układ odniesienia w taki sposób, że oś z pokrywa się z osią międzyjądrową, otrzymamy:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{R^3} \left[x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 \right] = \frac{e^2}{R^3} w \quad (7)$$

Założmy, że atom 1 znajduje się w stanie podstawowym, zaś atom 2 w stanie wzbudzonym rezonansowym. Można przyjąć, że energia wzbudzenia będzie przekazywana wielokrotnie od atomu do atomu. Wobec tego prawdopodobieństwo znalezienia się atomu 1 lub 2 w stanie wzbudzonym, dzięki możliwości przekazywania energii, jest takie samo. W zerowym przybliżeniu układ atomów można opisać dwiema funkcjami falowymi:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,0\rangle |2,n\rangle + |1,n\rangle |2,0\rangle \right] \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,0\rangle |2,n\rangle - |1,n\rangle |2,0\rangle \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Pomijając w rozwinięciu (5) wyrazy drugiego i wyższych rzędów, wyrażenie na energię oddziaływania atomów przyjmie postać:

$$\Delta E(R) = \langle 0,n | \hat{V} | 0,n \rangle \quad (9)$$

Wstawiając do (9) funkcje falowe opisane przez (8) otrzymamy:

$$\Delta E_1(R) = \langle + | \hat{V} | + \rangle ; \quad \Delta E_2(R) = \langle - | \hat{V} | - \rangle \quad (10)$$

Korzystając z (7), wyrażenia (10) przyjmują ostatecznie postać:

$$\Delta E_1(R) = -\Delta E_2(R) = \frac{e^2}{R^3} \langle n | \vec{r} | 0 \rangle \Phi_{12} \quad (11)$$

gdzie:

$\langle n | \vec{r} | 0 \rangle$ jest momentem dipolowym przejścia, Φ_{12} - trygonometryczną funkcją kątów utworzonych przez momenty dipolowe przejścia w atomie 1 i 2 z osiami układu x,y,z.

Z równań (11) widocznym jest, że energia oddziaływania, jako rezultat wymiany energii wzbudzenia między atomami, może być dodatnia lub ujemna. Wynikające stąd siły, zwane r e z o- n a n s o w y m i, mogą mieć charakter odpychający lub przy- ciągnający.

Rozpatrzmy obecnie przypadek, gdy dwa jednakowe atomy 1 i 2 znajdują się w stanie podstawowym. Wówczas wyrażenie na energię oddziaływania tych atomów przybiera postać:

$$\Delta E(R) = \langle 0,0 | \hat{V} | 0,0 \rangle + \sum_{i,j \neq 0} \frac{\langle 0,0 | \hat{V} | i,j \rangle^2}{E_1^0 + E_2^0 - E_1^i - E_2^j} + \dots \quad (12)$$

Z uwagi na to, że funkcja falowa układu $|0,0\rangle = |1,0\rangle |2,0\rangle$ posiada symetrię kulistą, pierwszy wyraz w (12) zanika:

$$\langle 0,0 | \hat{V} | 0,0 \rangle = 0$$

Biorąc pod uwagę, że $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E_{00}$ oraz $E_1^i + E_2^j = E_{ij}$, otrzymamy:

$$\Delta E(R) = \sum_{i,j \neq 0} \frac{\langle 0,0 | \hat{V} | i,j \rangle^2}{E_{00} - E_{ij}} \quad (13)$$

Wstawiamy (7) do (13):

$$\Delta E(R) = \frac{e^4}{R^6} \sum_{i,j \neq 0} \frac{\langle 0,0 | w | i,j \rangle^2}{E_{00} - E_{ij}} \quad (14)$$

Doświadczenie wykazuje, że energia oddziaływania atomów maleje z odległością, jak:

$$\Delta E(R) = - \frac{A_{vw}}{R^6} \quad (15)$$

gdzie:

A_{vw} jest tzw. współczynnikiem Van der Waalsa. Porównując (14) z (15) uzyskujemy wyrażenie na współczynnik Van der Waalsa:

$$A_{vw} = - e^4 \sum_{i,j \neq 0} \frac{\langle 0,0 | w | i,j \rangle^2}{E_{00} - E_{ij}} > 0 \quad (16)$$

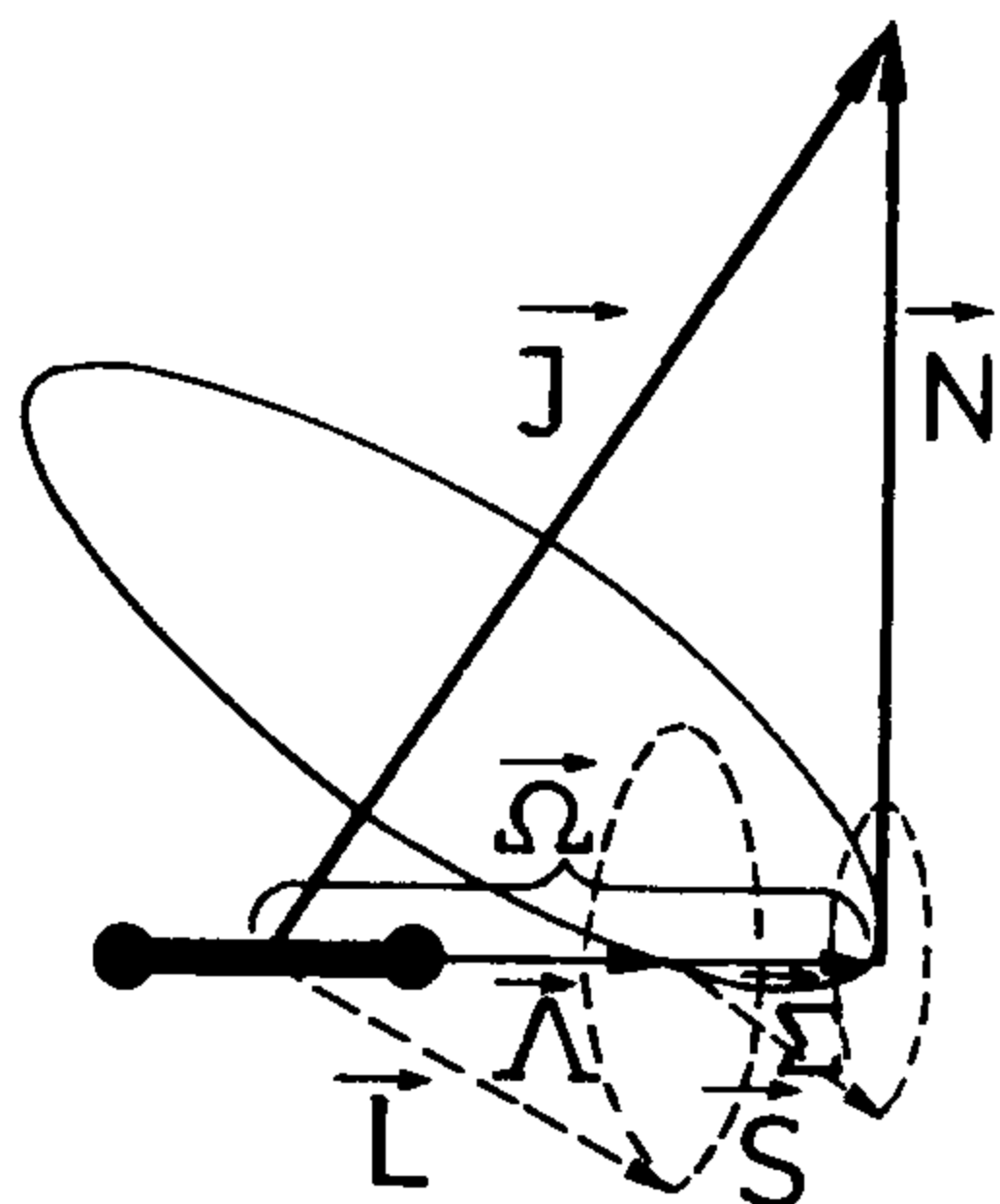
gdyż $E_{00} - E_{ij} < 0$.

Reasumując, czyste oddziaływanie vanderwaalsowskie jest zawsze źródłem sił przyciągających, tzw. sił Van der Waalsa.

2. Stany energetyczne drobin Hg_2

Szczegółowe wyjaśnienie symboliki stanów drobin rtęci Hg_2 oraz ich przyporządkowanie różnym stanom atomowym podał Herzberg [18].

Rozpatrzmy drobinę Hg_2 złożoną z atomów w stanach S i P. Załóżmy ponadto, że w drobinie istnieje sprzężenie opisane jako przypadek (a) Hunda. Polega ono na obecności silnego oddziaływania całkowitego orbitalnego momentu pędu \vec{L} drobiny z polem elektrycznym o symetrii osiowej /oś z łącząca jądra atomów Hg /, przy jednoczesnym słabym oddziaływaniu orbitalnego momentu pędu \vec{L} drobiny z całkowitym jej spinem \vec{S} . Model wektorowy sprzężenia w przypadku (a) Hunda przedstawiony jest na rysunku 2. Całkowity orbitalny moment pędu drobiny $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$,



Rys. 2. Model wektorowy sprzężenia momentów pędu \vec{L} , \vec{S} i \vec{N} w drobinie dwuatomowej w przypadku (a) Hunda /według Herzberga [18]/

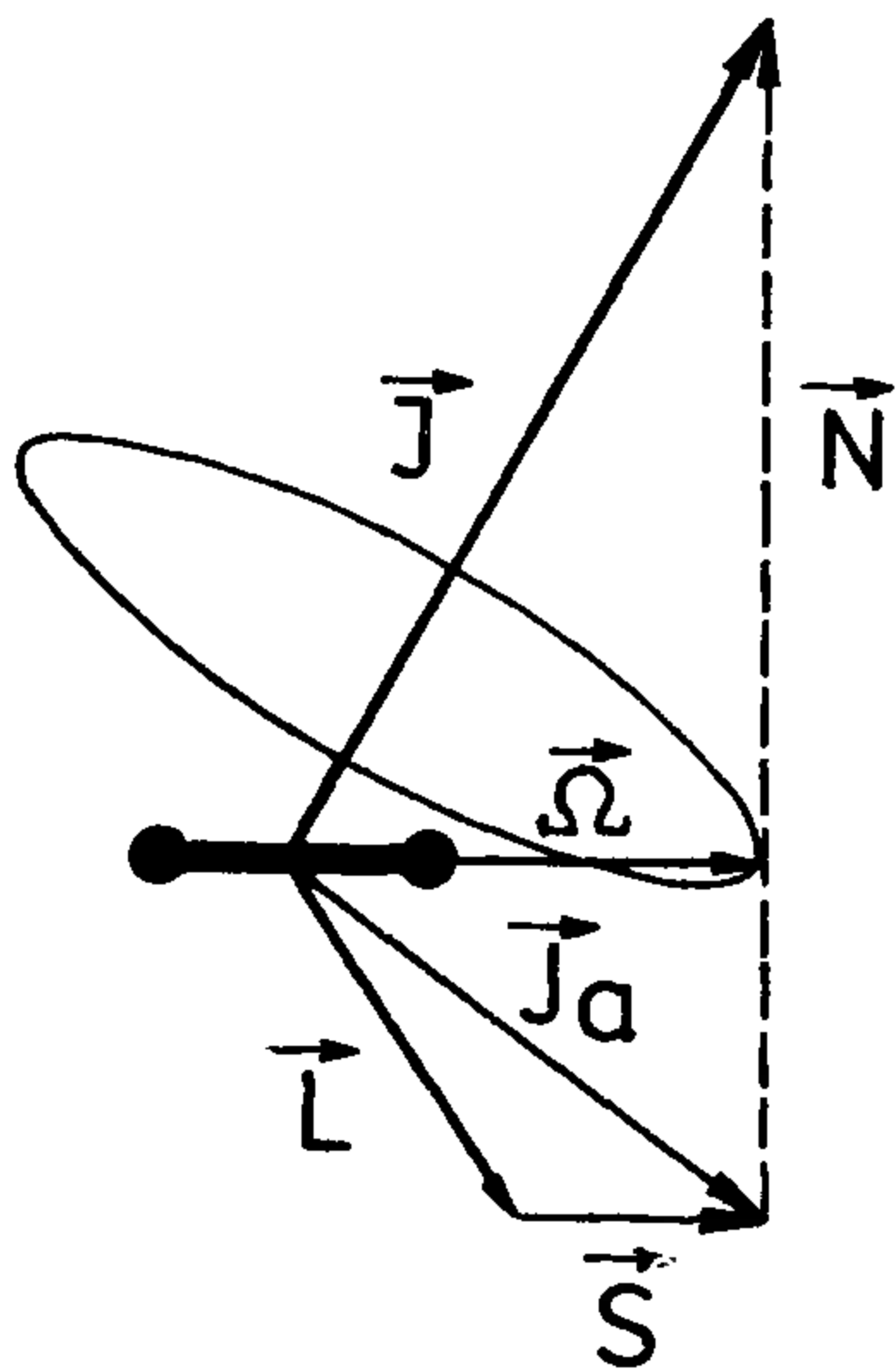
gdzie \vec{L}_1 i \vec{L}_2 są odpowiednimi orbitalnymi momentami pędu atomów Hg w stanach S i P. Liczba kwantowa L kwadratu momentu pędu $(\vec{L})^2$, w rozpatrywanym przypadku drobiny Hg_2 , wynosi 1, gdyż $L_1=0$, zaś $L_2=1$. Rzut całkowitego orbitalnego momentu pędu \vec{L} na oś z tworzy wektor $\vec{\Lambda}$, którego liczba kwantowa $\Lambda = |M_L|$ może przyjąć tylko dwie wartości 0, 1. Rzut całkowitego spinu \vec{S} drobiny na oś z tworzy wektor $\vec{\Sigma}$ o liczbie kwantowej $\Sigma = M_S = 1$. Zatem wzdłuż osi z istnieje całkowity moment pędu drobiny $\vec{\Omega} = \vec{\Sigma} + \vec{\Lambda}$ o liczbie kwantowej $\Omega = |\Sigma + \Lambda|$, która w przypadku

rozpatrywanej drobiny Hg_2 przyjmuje wartości 2, 1, 0. W rezultacie stan Π drobiny / $\Lambda = 1$ / rozszczepia się na trzy poziomy trypletowe ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$, ${}^3\Pi_0$. Stan ${}^3\Sigma$ / $\Lambda = 0$ / jest trzykrotnie zwyrodniały, gdyż wzdłuż osi pole magnetyczne rozszczepiające jest równe zero.

Tworzenie się drobin w określonych stanach energetycznych jest nieodłącznie związane z właściwościami symetrii tych drobin. Funkcja własna zwyrodniałego stanu może pozostać niezmienną lub zmienić znak podczas operacji odbicia w dowolnej płaszczyźnie przechodzącej przez środki jąder atomowych rozpatrywanej drobin. W pierwszym przypadku taki stan oznaczamy Σ^+ , w drugim Σ^- . Zgodnie z Wingerem i Witnerem [18] drobina znajduje się w stanie Σ^+ , gdy suma liczb kwantowych $L_1 + L_2 + \Sigma l_{i_1} + \Sigma l_{i_2}$ jest liczbą parzystą. W przeciwnym przypadku drobina znajduje się w stanie Σ^- .

Jeśli podczas operacji odbicia w płaszczyźnie przechodzącej przez środek symetrii drobin elektronowa funkcja własna zachowuje znak, stan drobin oznaczamy przez g/gerade/. W przeciwnym przypadku stan drobin oznaczamy przez u/ungerade/.

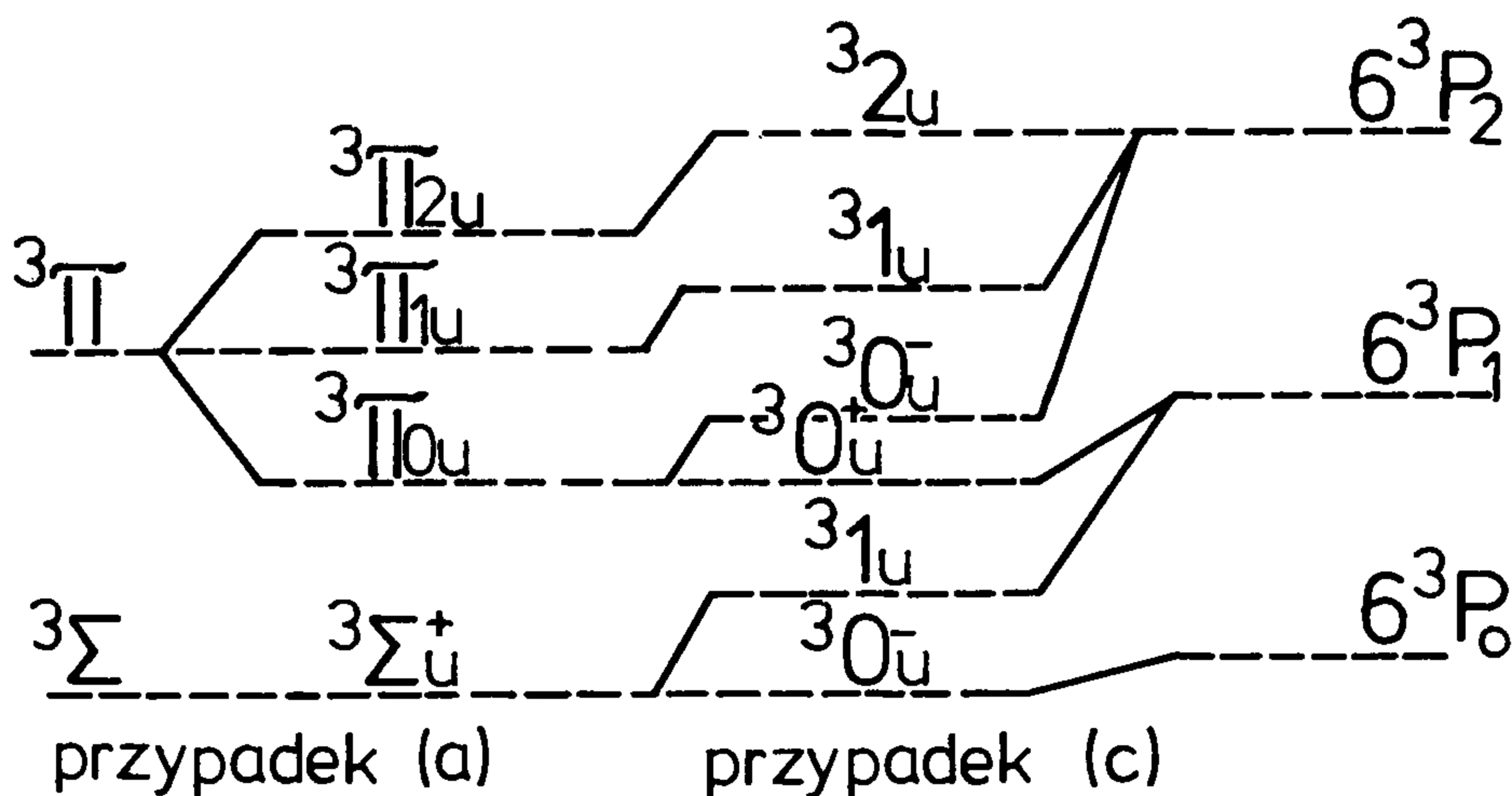
Dla dużych odległości międzyjądrowych stan drobin Hg_2 , której produktami dysocjacji są atomy w stanach 6^3P_0 i 6^1S_0 , oznaczamy przez $^30_u^-$, co odpowiada przypadkowi (c) sprzężenia Hunda. Model wektorowy odpowiadający temu przypadkowi pokazany jest na rysunku 3. Wynika z niego, że oddziaływanie pomiędzy



Rys. 3. Model wektorowy sprzężenia momentów pędu \vec{L} , \vec{S} i \vec{N} w drobinie dwuatomowej w przypadku (c) Hunda [według Herzberga [18]]

orbitalnym momentem pędu \vec{L} a wypadkowym spinem \vec{S} drobin jest znacznie silniejsze w porównaniu z oddziaływaniem tych wektorów z polem elektrycznym drobin o symetrii osiowej /oś z/. Należy podkreślić, że w rozpatrywanym przypadku liczby kwantowe $\Lambda = |M_L|$ i $\Sigma = |M_S|$ nie są dobrymi liczbami. Wektory \vec{L} i \vec{S} najpierw tworzą wypadkowy moment pędu \vec{J}_a , który następnie sprzęga się z osią międzyjądrową dając na jej kierunku składową $\vec{\Omega}$. Składowa $\vec{\Omega}$ i moment pędu \vec{N} , związany z rotacją drobin, tworzą z kolei wypadkowy moment pędu \vec{J} . Stanów energetycznych drobin nie można dłużej o-

znaczać Σ , Π , Δ gdyż tylko Ω zachowuje swój właściwy sens jako dobra liczba kwantowa. W przypadku sprzężenia typu (c) stan ${}^3\Sigma_u^+$ rozszczepia się na dwa stany 31_u i ${}^30_u^-$. Zatem możliwe jest tutaj przyporządkowanie składowym multipletu stanów drobinowych, odpowiednich składowych multipletu rozdzielonych atomów rtęci [18]. Można wówczas zauważyć, że stan ${}^30_u^-$ koresponduje ze stanem atomowym 6^3P_0 , zaś stan drobinowy 31_u ze stanem atomowym 6^3P_1 . Inne przyporządkowania, uwidocznione na rysunku 4, możliwe są do przeprowadzenia w analogiczny sposób.



Rys. 4. Schemat rozszczepienia wzbudzonych poziomów drobin Hg_2 w zależności od typu sprzężenia Hunda

W rozpatrywanym wyżej przypadku sprzężenia przejście $0^+ \rightarrow 0^-$ jest wzbronione, a tym samym również i przejście ${}^30_u^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Przy zbliżaniu się jąder atomowych, sprzężenie typu (c) przechodzi w sprzężenie typu (a). Odpowiada temu zmniejszanie się odległości między poziomami 31_u i ${}^30_u^-$ aż do złączenia się w jeden poziom ${}^3\Sigma_u^+$ /czyste sprzężenie typu (a)/, z którego przejście do stanu podstawowego ${}^1\Sigma_g^+$ jest dozwolone $/+ \rightarrow +/$. Natężenie fluorescencji odpowiadające temu przejściu, zależy również od populacji różnych poziomów oscylacyjnych wyższego stanu.

W ogólności, dla widm ciągłych prawdopodobieństwo przejścia jest praktycznie stałe, gdy stan niższy jest trwały. Kiedy jednak ten ostatni nie jest stanem trwałym, odległość R zmienia się w dużych granicach, wówczas warunek stałości prawdopodobieństwa przejścia nie może być spełniony [18]. Szczególnie duże zmiany prawdopodobieństwa przejścia mają miejsce, gdy przejścia są ściśle wzbronione dla oddzielnych atomów /będących produktami dysocjacji drobiny/, natomiast są słabo wzbronione dla drobin [44]. Jak to wynika ze sprzężenia typu (a) oddziaływanie między momentem pędu \vec{N} a elektronowym momentem pędu jest bardzo słabe, zaś ten ostatni jest silnie sprzężony z osią międzyjądrową z. Wówczas $\Omega = |M_L| + |M_S| = |\Lambda + \Sigma|$ jest dobrą liczbą kwantową. $\vec{\Omega}$ wraz z \vec{N} tworzą wypadkowy wektor \vec{J} . W tej sytuacji w miarę zbliżania się jąder, właściwym oznaczeniem stanu drobinowego jest $^3\Sigma_u^+$, przy czym prawdopodobieństwo przejścia do stanu $^1\Sigma_g^+$ rośnie.

III. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWEGO STANU BADAŃ FLUORESCENCJI DROBIN Hg_2

1. Klasyfikacja pasm fluorescencji i absorpcji drobin Hg_2

Dokładne omówienie licznych, obserwowanych pasm fluorescencji i absorpcji drobin Hg_2 można znaleźć w monografiach Finkelburga [24] i Pringsheima [25]. W niniejszym przeglądzie najważniejszych pasm drobin rtęci zachowano oznaczenia stosowane przez Pringsheima /patrz rys.1/. W większości przypadków eksperymenty, w których otrzymano informacje o pochodzeniu i własnościach pasm, przeprowadzono w czystych parach rtęci o dużych ciśnieniach.

Pasmo fluorescencji a jest szerokim pasmem ciągłym, nie posiadającym struktury, którego maksimum natężenia przypada dla $\lambda = 4850 \text{ \AA}$. Bywa ono również nazywane zielonym.

Pasmo fluorescencji b reprezentuje również stosunkowo szerokie pasmo ciągłe bez struktury z maksimum natężenia dla $\lambda = 3350 \text{ \AA}$.

Zielone i ultrafioletowe pasma a i b są najbardziej interesującymi ze wszystkich obserwowanych pasm fluorescencji dro-

bin Hg_2 z punktu widzenia badań przedstawionych w tej pracy. Powszechnie przypuszcza się, że istnieje ścisła zależność występowania tych pasm z obecnością atomów rtęci w metatrwałym stanie 6^3P_0 . Przeprowadzono wiele eksperymentów dotyczących warunków ich powstawania w czystych parach rtęci przy dużych ciśnieniach. Pasma te obserwowano również w obecności azotu przy znacznie niższych ciśnieniach par rtęci. Mrozowski, aczkolwiek nie dostarczył zbyt wielu informacji na ten temat, stwierdził znaczny wzrost natężenia obu pasm podczas dodawania azotu lub neonu do par rtęci w pokojowej temperaturze przypisując tym gazom ważną rolę w powstawaniu dużych ilości atomów w metatrwałym stanie 6^3P_0 . Późniejsze badania wykazały, że gazy szlachetne nie mają wpływu na wydajność tworzenia się atomów rtęci w stanie 6^3P_0 [25,82], natomiast biorą udział w procesach tworzenia się drobin Hg_2 w stanach wzbudzonych, jak również skutecznie zapobiegają dyfuzji metatrwałych atomów i drobin do ścianek naczynia [70,71].

Pasma c,d,h są pasmami fluktuacyjnymi, rozciągającymi się w pierwszym przypadku od 3020\AA do 2760\AA , w drugim przypadku od 2930\AA do 2760\AA , wreszcie w trzecim przypadku od 2345\AA do 2100\AA .

Pasma e,f,g są wąskie i skupione wokół długości fal równych odpowiednio 2650\AA , 2540\AA , 2345\AA ,

Pasmo g emitowane jest wówczas, gdy pary rtęci poddane zostają napromieniowaniu długością fali, odpowiadającą środkowi linii rezonansowej /core effect/, jak również i w tym przypadku, gdy długość fali światła wzbudzającego wynosi w przybliżeniu 1850\AA . Stosując wzbudzenie środkiem linii /core excitation/, pojawiają się ponadto wąskie pasma w okolicy $\lambda = 2338\text{\AA}$, 2334\AA i 2330\AA , które powszechnie przypisuje się systemowi fluktuacyjnemu h. Rayleigh wiązał owe pasma z atomowym stanem 6^3P_2 , gdyż obserwował on emisję wzbronionej linii 2270\AA [26-30].

Pasmo fluktuacyjne h występuje również w absorpcji i można je wzbudzić długością fali od 1850\AA do 2260\AA . Pasmo to, wykryte przez Steubinga przypisuje się drobinom Hg_2 powstałym w wyniku połączenia atomów rtęci w stanach 6^1P_1 i 6^1S_0 [28,31-36].

Pasma c i d, tzw. serie rdzenia i skrzydła, wykryte przez Rayleigha [1,28-30,32-40] wiąże się na ogół z drobinami rtęci, które powstały z połączenia atomów w stanach 6^3P_1 i 6^1S_0 . Seria

rdzenia /c/ odpowiada fluktuacjom rozciągającym się od 2760 Å do 3020 Å, powstaje podczas wzbudzenia par rtęci o dużej gęstości nieodwróconą linią rezonansową, emitowaną przez chłodzony łuk rtęciowy. Seria skrzydła /d/ rozciąga się od 2760 Å do 2930 Å wykazuje różne odstęp między maksimami fluktuacji w porównaniu z tymi, jakie występują w serii c. Rayleigh obserwował tę serię podczas napromieniowania par rtęci szeroką linią z niechłodzonego łuku rtęciowego, usuwając środek linii za pomocą filtru rtęciowego. Serię d, w odróżnieniu od serii c, obserwuje się również w absorpcji. Pringsheim [25] sugerował, że obydwie serie dotyczą przejść pomiędzy tymi samymi stanami i charakteryzują się różnym rozkładem energii rotacyjnej owych stanów. Fakt ten wpływa według niego na nieznaczne różnice w odstępach między maksimami fluktuacji. Według Rayleigha seria rdzenia pochodzi od wzbudzonych drobin Hg_2 uformowanych w zderzeniach atomów w stanach $Hg(6^1S_0)$ i $Hg(6^3P_1)$. Natomiast seria skrzydła winna być związana ze świeceniem drobin rtęci, które powstały na drodze absorpcji drobinowej światła przy wysokich ciśnieniach par rtęci.

Fluorescencja wzbudzona nieodwróconą linią rezonansową okazała się bardzo czuła na zanieczyszczenia już rzędu 10^{-3} tora H_2 [40], podczas gdy ciśnienie H_2 nie przekraczające 0,1 tora nie powodowało gaszenia fluorescencji wzbudzonej odwróconą linią rezonansową. Powyższe obserwacje wydają się być zrozumiałe w świetle hipotezy Rayleigha o pochodzeniu serii rdzenia od drobin utworzonych przez połączenie atomu wzbudzonego z atomem w stanie podstawowym oraz wiązaniu fluorescencji skrzydła z absorpcją światła przez drobiny rtęci w swobodnym stanie podstawowym. W tym ostatnim przypadku pominięta jest faza zderzeniowa i o wiele większe ilości H_2 potrzebne są do wygaszenia świecenia. Niewodniczański [41] poparł hipotezę Rayleigha znajdując identyczne zmiany natężenia fluorescencji serii rdzenia pod wpływem pola magnetycznego, jak dla światła linii rezonansowej.

Pasmo f, skupione wokół $\lambda = 2540$ Å, badano również bardzo intensywnie [32-36, 39, 43]. Pojawia się ono podczas wzbudzenia par rtęci o dużych gęstościach światłem z różnych źródeł, między innymi linią rezonansową i wyładowaniem iskro-

wym A1. Pasma f przypisuje się przejściu pomiędzy dwoma stanami niezwiązanymi /free-free/. Przypuszcza się, że wzbudzona drobina wyższego stanu powstaje w wyniku połączenia atomów w stanach 6^3P_1 i 6^1S_0 . Produktami dysocjacji takiej drobiną są również atomy w stanach 6^3P_1 i 6^1S_0 .

Pochodzenie pasma e / $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ / budzi w dalszym ciągu szereg wątpliwości. Jest ono wąskie, zamglone i pojawia się w emisji dopiero przy dużych ciśnieniach par rtęci [32,25,36,38,40]. W dalszym ciągu brak jest rozstrzygających dowodów na to, czy słabe maksimum tego pasma jest niezależne, czy też stanowi jedynie krótkofalową fluktuację pasma c lub d [36].

2. Pasma zielone "4050 \AA " i ultrafioletowe "3350 \AA " fluorescencji drobin Hg_2

Powszechnie znany jest fakt, że jeśli pary rtęci o dużej gęstości zostaną napromieniowane światłem linii rezonansowej 2537 \AA , wówczas obserwuje się dwa podstawowe pasma fluorescencji 4850 \AA i 3350 \AA , które Pringsheim w swej klasyfikacji pasm drobin Hg_2 oznaczył literami a i b [25].

Bardziej szczegółowe informacje dotyczące pasm a i b sięgają roku 1913, kiedy to Phillips [45] po raz pierwszy stwierdził długotrwałość zielonej poświaty par rtęci napromieniowanych linią 2537 \AA . Dopiero pod koniec lat 30-tych Mrozowski [1,36], na podstawie bogatego materiału doświadczalnego wielu eksperymentatorów i własnych badań, skonstruował krzywe potencjalne odpowiadające różnym stanom energetycznym drobin Hg_2 oraz przyporządkował obserwowane pasma odpowiednim przejściom kwantowym /rys.1/.

Podstawowe fakty doświadczalne związane z badaniem pasm 4850 \AA i 3350 \AA są następujące:

Rayleigh wykazał [37], że pasma 4850 \AA i 3350 \AA są długotrwałe w odróżnieniu od pozostałych pasm emitowanych przez wzbudzone światłem rezonansowym pary rtęci. W swoim doświadczeniu z przepływającym strumieniem par rtęci, wzbudzonych na jednym końcu rury kwarcowej, obserwował fluorescencję obydwu pasm daleko od miejsca wzbudzenia. Na podstawie różnicy zasięgu wzbudzenia, Rayleigh przypuszczał [39], że pasmo 4850 \AA jest bar-

dziej długotrwałe w porównaniu z pasmem 3350 Å. Późniejsze doświadczenia Mrozowskiej [48] wykazały, że obydwa pasma zanikają z tą samą stałą czasową.

Franck i Grotrian [46] jako pierwsi wysunęli przypuszczenie, że pasma 4850 Å i 3350 Å wiążą się z elektronowymi stanami wzbudzonych dwuatomowych drobin rtęci.

Dużo uwagi poświęcono badaniom zależności fluorescencji obydwu pasm od temperatury [26,27,29,30,47,48]. Okazało się, że natężenie pasma 4850 Å wzrasta silnie z temperaturą, podczas gdy pasmo 3350 Å wykazuje odwrotną zależność.

Badając wpływ ciśnienia par rtęci na natężenie fluorescencji Rayleigh zauważył [38], że poniżej ciśnienia 5 torów natężenie pasma 3350 Å jest większe od natężenia pasma 4850 Å. Przy ciśnieniu 8 torów natężenia obu pasm stają się jednakowe, zaś powyżej 8 torów natężenie pasma 4850 Å rośnie, przy jednoczesnym spadku natężenia pasma 3350 Å. Zmiany ciśnienia par Hg Rayleigh uzyskiwał za pomocą zmiany temperatury całej komórki /bez ramienia bocznego/, stąd powyższe wyniki badań niejednoznacznie informują o wpływie temperatury i gęstości pary rtęci na natężenie obydwu pasm.

Charakterystyczną cechą omawianych pasm jest wyjątkowa wrażliwość na domieszki wodoru. Rayleigh zauważył, że śladowe ilości tego gazu prawie całkowicie wygaszają fluorescencję pasm zwłaszcza, gdy zostały one wzbudzone środkiem linii rezonansowej. Stosując wzbudzenie skrzydłami linii stwierdził, że znacznie większe ilości wodoru potrzebne są do wygaszania pasm [38].

Rayleigh wykazał, że w obszarze występowania fluorescencji pasm można wykryć obecność atomów rtęci w stanie 6^3P_0 [49]. Napromieniowując obszar fluoryzujących par linią 4047 Å obserwował w emisji linię 5460 Å, pochodzącą od przejścia $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$. Stan 7^3S_1 mógł być jedynie obsadzony na drodze absorpcji światła linii 4047 Å przez atomy w stanie 6^3P_0 . Odkrycie to stanowiło bardzo ważny krok w zrozumieniu mechanizmu świecenia drobin Hg_2 .

Mrozowski wykrył, że fluorescencja pasm a i b wzbudzona światłem liniowo spolaryzowanym, jest całkowicie zdepolaryzowana [83]. Świadczy to o zderzeniowym charakterze tworzenia się

drobin Hg_2 odpowiedzialnych za pasma 4850 Å i 3350 Å. Nie stwierdził również istotnego wpływu pola magnetycznego zarówno na natężenie fluorescencji jak też na polaryzację światła fluorescencji pasm [36].

Wood [50] zauważył, że podczas naświetlania par rtęci linią 2537 Å, fluorescencja pasma zielonego nie pojawia się natychmiast za okienkiem wejściowym komórki, lecz narasta w pewnej od niego odległości, Rayleigh [51] uzupełnił te obserwacje stwierdzeniem, iż owa "ciemna" przestrzeń między okienkiem wejściowym a początkiem zielonej poświaty 4850 Å nie występuje podczas obserwacji pasma ultrafioletowego.

Bardzo istotną cechą pasma 4850 Å, w odróżnieniu od pasma 3350 Å, jest jego nieobecność w absorpcji [84,85]. Natomiast obydwie pasma można wzbudzić światłem linii 3450 Å przy bardzo wysokich ciśnieniach par rtęci. Nasuwa to przypuszczenie o możliwości zderzeniowego przekazywania energii wzbudzenia ze stanów pierwotnie wzbudzonych na drodze absorpcji, do innych stanów drobinowych.

Przedstawione w powyższym przeglądzie najważniejsze wyniki badań eksperymentalnych oraz badania własne [33,34,35,32] skłoniły Mrozowskiego do podania oryginalnej koncepcji mechanizmu powstawania pasm a i b. Podstawowe idee tej koncepcji są następujące:

- 1^o. Długotrwałość zielonej i ultrafioletowej poświaty sugeruje istnienie stanu metatrwałego lub co najmniej stanu o mniejszym prawdopodobieństwie przejścia. Obecność atomów rtęci w stanie 6^3P_0 w miejscu występowania fluorescencji pasmowej wskazuje na udział tych atomów w procesie tworzenia się drobin Hg_2 .
- 2^o. Obserwowana jednoczesność zaniku oraz opisana wyżej zależność natężeń obu pasm od temperatury nasuwa przypuszczenie, że pasmo zielone wiąże się ze stanem $^30_u^-$ zaś pasmo ultrafioletowe ze stanem 31_u drobin Hg_2 . Ze wzrostem temperatury może nastąpić zderzeniowe przekazanie energii ze stanu $^30_u^-$ do stanu 31_u . Prawdopodobieństwo przejścia ze stanu 31_u do stanu podstawowego nie zmienia się z odległością międzyjądrową [44], stąd czas życia drobin w stanie 31_u winien być porównywalny z naturalnym czasem życia drobin w stanie $\text{Hg}(6^3P_1)$, tzn. 10^{-7} s. Z uwagi

na to, że drobiny w stanie 3_1u są uzupełniane dzięki zderzeniom drobin w stanie $^3_0u^-$ z atomami $Hg(6^1S_0)$, obydwie pasma można obserwować wzdłuż strumienia przepływających par rtęci [37] na dużych odległościach od miejsca wzbudzenia

3°. Istnienie "ciemnej" przestrzeni obserwowanej dla pasma zielonego jest wynikiem powolnego wzrostu koncentracji drobin $Hg_2(^3_0u^-)$, powstających w zderzeniach niesprężystych, w których biorą udział metatrwałe atomy w stanie 6^3P_0 i atomy w stanie 6^1S_0 .

4°. Obecność pasma 4850 Å podczas wzbudzania par rtęci światłem o długości fali różnej od środka linii rezonansowej / np. $\lambda = 3450$ Å/ można wytłumaczyć tworzeniem się w pierw drobin w stanie 3_1u a następnie, w wyniku przekazywania energii w zderzeniach z atomami $Hg(6^1S_0)$, drobin w stanie $^3_0u^-$.

5°. Powstanie trwałej drobin w stanie 3_1u drogą absorpcji światła możliwe jest tylko wówczas, gdy odległość między dwoma atomami rtęci w stanie podstawowym jest na tyle mała, że tworzy się nietrwała, szybko dysocjująca drobina w niezwiązanym /free/ stanie $^1\Sigma_g^+$ /patrz rozdz.II/. Taka drobina może zaabsorbować kwant światła i przejść do stanu związanego /bound/ 3_1u , Przejście to odbywa się zgodnie z zasadą Francka-Condona [18,24]. Drobiny wzbudzone w stanie $Hg_2(^3_1u)$ na skutek bezpośredniej absorpcji światła powstają jedynie w zakresie dużych ciśnień par rtęci.

Powszechnie wiadomo, że łatwo dysocjujący stan $Hg_2(^1\Sigma_g^+)$ jest wynikiem czystego oddziaływania Van der Waalsa między atomami Hg w stanie 6^1S_0 . Wyznaczeniem energii dysocjacji tego stanu zajmowało się wielu badaczy [17,19,16]. Oszacowana wartość waha się w granicach od 0,06 eV [17] do 0,121 eV [16]. Przebieg krzywej potencjalnej stanu podstawowego drobin Hg_2 nie jest w pełni poznany. Mrozowski opracowując kształt krzywych potencjalnych wzbudzonych stanów drobinowych rtęci, przyjął przebieg krzywej potencjalnej stanu podstawowego w sposób arbitralny. Informacje o wielkości sił Van der Waalsa szacowano na podstawie danych dla rtęci w stanie ciekłym i posłużyły między innymi Kuhnowi [19] do wyznaczenia odległości równowagi $r_e = 3,3$ Å oraz częstości podstawowej drgań $\omega_0 = 36$ cm⁻¹

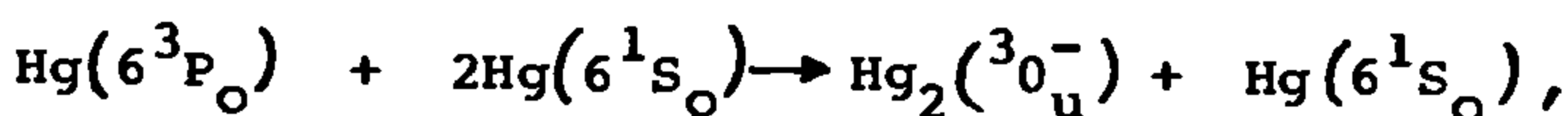
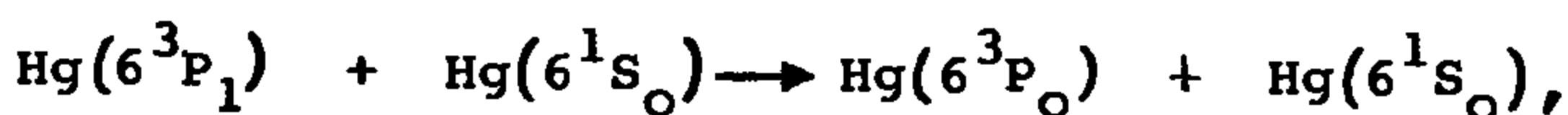
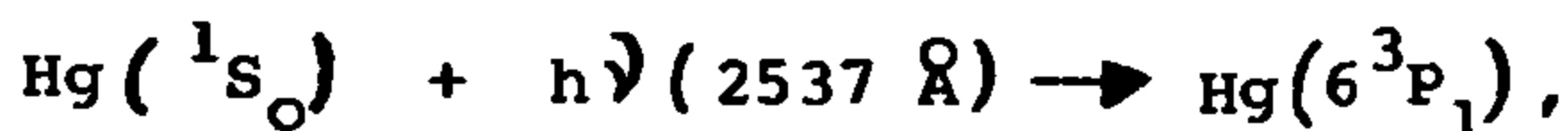
W 1943 r. Lennuier i Crenn [20] przeprowadzili próbę obliczenia rzeczywistej krzywej potencjalnej stanu podstawowego drobin rtęci $\text{Hg}_2(^1\Sigma_g^+)$. Badając fluorescencję pasma 3350\AA wykazali, że jego natężenie zależy od kwadratu gęstości par Hg. Wskazywało to na drobinowy charakter absorpcji światła. Następnie badali zależność natężenia fluorescencji tegoż pasma od długości fali światła wzbudzającego [21,22]. Naświetlając czyste pary rtęci o ciśnieniu 600 torów światłem o długości fali większej niż 2537\AA , obserwowali fluorescencję pasma 3350\AA . Stwierdzili przy tym, że powyżej $\lambda = 3300\text{\AA}$ światła wzbudzającego fluorescencja była bardzo słaba. Stosunkowo słabą fluorescencję obserwowali podczas wzbudzenia światłem o mniejszej niż 2537\AA długości fali. Przyjmując, że pasmo ciągłe 3350\AA pochodzi od drobin złożonych z atomów w stanach 6^3P_1 i 6^1S_0 , wykonali obliczenia krzywych potencjalnych, związanych ze stanami $^1\Sigma_g^+$ i $^3\text{I}_u$ korzystając z uprzednio wyznaczonych wartości energii dysocjacji stanu $^1\Sigma_g^+$ [17] oraz $^3\text{I}_u$ [23]. Odległość równowagi $r_e = 3,3\text{\AA}$ dla stanu $^1\Sigma_g^+$ przyjęli z obliczeń Kuhna [19]. Rezultaty Lennuiera i Crenna otrzymane przy zastosowaniu potencjału Morse'a pokrywały się z wynikami Kuhna [23], który badał widmo absorpcyjne pasma 3350\AA i zielonego 4850\AA . Badanie absorpcji posłużyło mu do określenia koncentracji drobinowej w funkcji temperatury. Na tej podstawie Kuhn obliczył położenie minimum krzywej potencjalnej stanu $^3\text{I}_u$, które jest według niego odległe o $0,27\text{ eV}$ od odpowiedniego punktu na krzywej potencjalnej stanu podstawowego. Z wartości granicy długofalowej pasma i długości fali linii atomowej przejścia $\text{Hg}(6^3P_1) \rightarrow \text{Hg}(6^1S_0)$ otrzymał energię dysocjacji stanu $^3\text{I}_u$ równą $0,84\text{ eV}$. Podobne badania absorpcji drobinowej w parach kadmu wykonał Jabłoński [86].

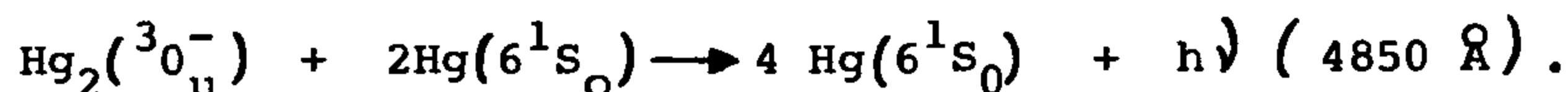
Stosunkowo niedawno McCoubrey i inni [2-7] podjęli na nowo badania fluorescencji drobin Hg_2 w czystych parach rtęci. Używając złożonej techniki pomiaru czasów gaśnięcia /time sampling techniques/ fluorescencji drobinowej, wzbudzonej linią 2537\AA , dostarczyli wiele ciekawego materiału do stale rosnącej liczby informacji o drobinach Hg_2 . Obserwowali oni jednakowy w czasie zanik obydwu pasm 4850\AA i 3350\AA w różnych warunkach eksperymentalnych. Początkowo utrzymywali, że ze wzrostem tempera-

tury w komórce czas zaniku również rośnie. Później [5] zaprzeczając pierwotnym obserwacjom, McCoubrey nie stwierdził wpływu temperatury na czas zaniku obu pasm. Zachowując stałą temperaturę komórki /200°C/ stwierdził, że stosunek natężeń $I(4850\text{\AA})/I(3350\text{\AA})$ jest proporcjonalny do kwadratu gęstości par rtęci. Te obserwacje skłoniły McCoubrey'a do zakwestionowania teorii Mrozowskiego oraz postulowania, że pasmo 3350 Å pojawia się w wyniku emisji spontanicznej światła przez drobiny w stanie ${}^30_u^-$, podczas gdy pasmo 4850 Å jest rezultatem emisji wymuszonej podczas zderzeń, w których bierze udział drobina $\text{Hg}_2({}^30_u^-)$ oraz dwa atomy $\text{Hg}({}^61\text{S}_0)$ /collision induced radiation/.

Argumenty McCoubrey'a były następujące: 1. Zgodnie z modelem Mrozowskiego liczba zderzeń, odpowiedzialnych za proces $\text{Hg}_2({}^30_u^-) \rightarrow \text{Hg}_2({}^31_u)$ winna wzrastać z temperaturą przy jednoczesnym maleniu czasu zaniku obydwu pasm. Tych własności nie obserwował doświadczalnie. 2. Wzrost gęstości par Hg winien powodować również wzrost liczby zderzeń odpowiedzialnych za proces $\text{Hg}_2({}^30_u^-) \rightarrow \text{Hg}_2({}^31_u)$ i w ten sposób zmniejszać stosunek $I(4850\text{\AA})/I(3350\text{\AA})$. Ponieważ zmian takich nie obserwował eksperymentalnie, uważał za niezbędne dokonać rewizji dotychczas uznanej teorii Mrozowskiego, czego wyrazem było powiązanie obydwu pasm tylko ze stanem ${}^30_u^-$ drobin Hg_2 .

McCoubrey stwierdził, że krzywa gaśnięcia fluorescencji dowolnego pasma opisana jest przez dwa proste zaniki wykładnicze, przy czym składową krótkotrwałą wiązał z obecnością niepromieniujących atomów $\text{Hg}({}^63\text{P}_0)$. Następnie ułożył i rozwiązał układ równań kinetycznych dla czasowej zależności populacji atomów metatrwałych $\text{Hg}({}^63\text{P}_0)$ oraz drobin $\text{Hg}_2({}^30_u^-)$, z uwzględnieniem efektów dyfuzji. Obliczone współczynniki dyfuzji dla atomu Hg okazały się zgodne z wynikami Couliette [53]. McCoubrey postulował występowanie następujących procesów zderzeniowych i radiacyjnych.





McCoubrey obliczył naturalny czas życia drobin Hg_2 w stanie $^3\text{O}_u^-$ równy 50 ms. Współczynniki dyfuzji dla atomu $\text{Hg}(^3\text{P}_0)$ oraz drobin $\text{Hg}_2(^3\text{O}_u^-)$ w temperaturze 200°C i gęstości par rtęci 10^{16} atom/cm³ wynosiły odpowiednio $210 \text{ cm}^2/\text{s}$ i $88 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Fluorescencja pasm 3350 \AA i 4850 \AA pojawia się również w mieszaninie par rtęci i azotu przy znacznie niższych ciśnieniach par rtęci [25,36]. Powszechnie przypuszcza się, że należy to zawdzięczać dużej wydajności azotu na zderzeniowe przekazywanie energii w procesie $\text{Hg}(6^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg}(6^3\text{P}_0)$ [25,54]. Berberet i Clark [55] badali natężenie oraz czasy zaniku pasma 4850 \AA w obecności azotu stwierdzając, że wzbudzona drobina powstaje w wyniku zderzenia potrójnego atomu $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$, atomu $\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$ i drobin azotu N_2 . Sugerowali oni, że samorzutny rozpad drobin Hg_2 daje przyczynek do pasma 4850 \AA . Następnie Penzes, Gunning i Strausz [56] badali natężenie obydwu pasm w obecności azotu i innych gazów znajdując, że stosunek $I(4850\text{\AA})/I(3350\text{\AA})$ rośnie proporcjonalnie do gęstości azotu. Zauważyli również, że fluorescencja drobinowa występuje tylko wówczas, gdy zachodzi absorpcja linii $4047 \text{ \AA} / 6^3\text{P}_0 \rightarrow 7^3\text{S}_1$, co wskazuje na obecność atomów $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$. McAlduff, Drysdale i LeRoy [57] stwierdzili, że natężenie pasma 4850 \AA jest proporcjonalne do natężenia promieniowania rezonansowego 2537 \AA . Badania ich potwierdziły ponadto, że stosunek $I(4850\text{\AA})/I(3350\text{\AA})$ jest proporcjonalny do gęstości azotu. Zbieżne wyniki doświadczalne niezależnych grup badaczy [56,57] wskazują na słuszność modelu Mrozowskiego dotyczącego pochodzenia obydwu pasm.

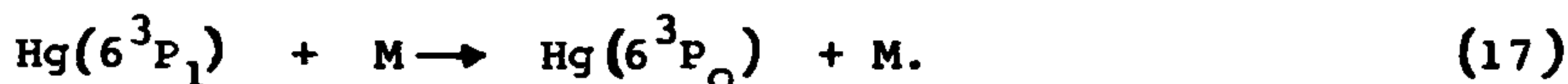
Stupavsky, Drake i Krause [58] obserwowali dobrze rozdzieloną strukturę pasma 4850 \AA w pobliżu $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ w mieszaninie par rtęci i azotu. Postulowali, że struktura ta pochodzi od przejść między oscylacyjnymi poziomami wzbudzonego stanu $^3\text{O}_u^-$ drobin Hg_2 a niezwiązanym stanem podstawowym $^1\Sigma_g^+$. Obliczyli teoretycznie widmo fluorescencji posługując się funkcją Airy do opisu stanu $^1\Sigma_g^+$, natomiast wzbudzony stan $^3\text{O}_u^-$ opisali funkcją falową oscylatora harmonicznego. Korzystając z doświad-

czalnie wyznaczonych odstępów struktury widma fluorescencji, odtworzyli teoretyczne widmo, które dobrze pokrywało się z doświadczalnym.

Ostatnie wyniki eksperymentalne Vikisa i LeRoy'a [59] wskazują na możliwość pochodzenia struktury obserwowanego pasma od wzbudzonych drobin HgCl . Pokazali oni, że struktura pasma 5500\AA , przypisywana przez Stupavsky'ego i innych [58] przejściu $\text{Hg}_2(3^1\text{O}_u^- \rightarrow 1^1\Sigma_g^+)$ jest zupełnie identyczna z tą, jaką posiada pasmo fluorescencji $\text{HgCl}(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$. Dokonali doświadczalnej weryfikacji pasma $\text{Hg}_2(3^1\text{O}_u^- \rightarrow 1^1\Sigma_g^+)$ i nie stwierdzili istnienia wspomnianej struktury. Vikis i LeRoy przypuszczają, że obserwacje Stupavsky'ego i innych [58] wynikły z sensybilizacji zanieczyszczeń zawierających chlor. Wydaje się prawdopodobne, że ścianki komórki kwarcowej, użytej w doświadczeniu Stupavsky'ego mogły zaadsorbować pewne ilości chloru, pochodzące od CCl_4 , powszechnie stosowanego do mycia aparatury próżniowej. Kwarc odznacza się bowiem dużą zdolnością adsorpcyjną chloru [60], który uwolniony zostaje dopiero w wyższych temperaturach i może reagować chemicznie z parami rtęci, tworząc HgCl . Związek ten w stanie pary posiada trwały stan podstawowy $X^2\Sigma^+$. Natomiast wzbudzone drobin $\text{HgCl}(B^2\Sigma^+)$ mogą powstać w zderzeniach drobin $\text{HgCl}(X^2\Sigma^+)$ z atomami $\text{Hg}(6^3P_0)$.

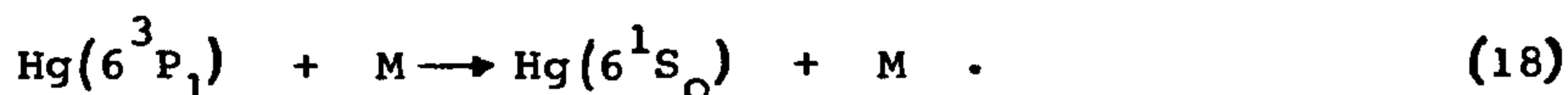
3. Zderzenia niesprężyste atomów rtęci w stanach wzbudzonych z atomami lub drobinami gazów obcych

Tworzenie się drobin Hg_2 /o czym była już mowa/ odpowiedzialnych za fluorescencję pasm 4850\AA i 3350\AA , związane jest nieodłącznie z obecnością atomów rtęci w stanie 6^3P_0 [49,56]. Te ostatnie powstają w procesie zderzeń niesprężystych:

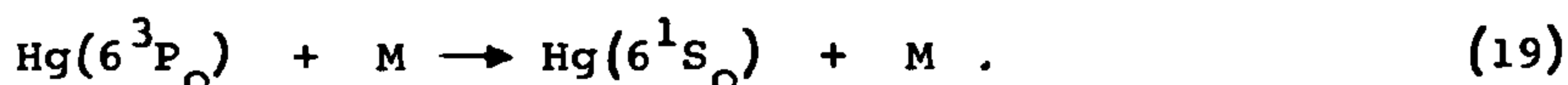


M może być atomem Hg w stanie 6^1S_0 , względnie atomem lub drobiną gazu obcego. Przekazanie energii za pomocą zderzeń z jednego do drugiego stanu wzbudzonego, zwane "collision induced mixing" zachodzi również w przeciwnym kierunku, zgodnie z zasadą równowagi szczegółowej.

Depopulacja stanu Hg(6³P₁) może przebiegać również w taki sposób, że na skutek zderzeń atomy wzbudzone przeniesione zostają do stanu podstawowego:



Ten ostatni proces, zwany gaszeniem zderzeniowym /collision induced quenching/, przebiega znacznie wydajniej dla atomów w stanie 6³P₀ z uwagi na długi naturalny czas ich życia:



W świetle przedstawionych w tej pracy badań, gaszenie zderzeniowe jest niepożądane, gdyż zmniejsza gęstość atomów metatrwałych Hg(6³P_Q), niezbędnych przy tworzeniu się wzbudzonych drobin Hg₂.

Większość dotychczasowych eksperymentów dotyczących gaszenia atomów Hg(6³P₁) i Hg(6³P₀) do stanu podstawowego oraz mieszania zderzeniowego /collision mixing/ między składowymi multipletu rtęci 6P_{0,1,2}, została obszernie omówiona w monografii Massey'a [87]. Stosunkowo niedawno Deech i inni [63,82] zmierzili dokładnie przekroje czynne Hg(6³P₁ → 6³P₀, 6¹S₀) stosując metodę koincydencji opóźnionych. Pomierzone przez nich z większą niż dotychczas precyzją przekroje czynne przedstawia tablica 1:

Tablica 1

Efektywne przekroje czynne na depopulację stanu wzbudzonego Hg(6³P₁) dla różnych gazów

Gaz	O ₂	H ₂ , D ₂ , CO	CO ₂	N ₂ ¹⁴ , N ₂ ¹⁵	Xe
Przekrój czynny [Å ²]	60	22	10	0,75	2,1x10 ⁻³

Duże przekroje dla H_2 i D_2 można wyjaśnić wydajnym formowaniem się kompleksów zderzeniowych, powodujących gaszenie chemiczne /HgH/, stanowiące główny czynnik depopulacji stanu 6^3P_1 [88]. Pitre i inni [54] oraz Horiguchi i Tsuchiya [89] pokazali, że przekroje czynne na procesy ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$) i ($6^3P_0 \rightarrow 6^1S_0$) dla N_2 są bardzo małe i nie przekraczają odpowiednio 10^{-2} \AA^2 oraz 10^{-5} \AA^2 . W świetle tych badań zmierzony przez Deecha [82] przekrój czynny dla N_2 należy utożsamiać z przekrojem czynnym na zderzeniowe mieszanie multipletowe $6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0$.

Drobiny dwóch izotopów $^{14}N_2$ i $^{15}N_2$ odznaczają się różnymi odległościami poziomów oscylacyjnych. W związku z powyższym, jednakowy przekrój czynny tych drobin na proces ($6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0$) jest dość ważkim argumentem przeciwko utrzymującemu się pogładowi [87] o istnieniu efektu rezonansowego pomiędzy różnicą energii stanów 6^3P_1 i 6^3P_0 a różnicą energii stanów oscylacyjnych drobin azotu.

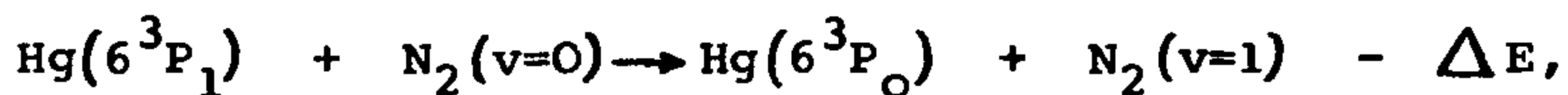
Dodatkowych argumentów przeciwko istnieniu efektu rezonansowego dostarczył Vikis i inni [90] stwierdzając, że większość badanych drobin gazów obcych indukowała przejścia ($6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0$), zamiast przejść ($6^3P_1 \rightarrow 6^3S_0$). Wyjątek stanowiły drobiny CO_2 , które powodowały przejścia ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$) w 99%. Pokazano również doświadczalnie, że CO powoduje głównie przejścia do stanu 6^3P_0 w około 85% [90,91].

Polanyi i inni [92-95] mierzyli wydajność gaszenia atomów w stanie 6^3P_1 w zderzeniach z drobinami CO, NO, HF. Obserwowali oni fluorescencję sensybilizowaną tych drobin w podczerwieni. Z rozkładu widmowego natężenia promieniowania podczerwonego drobin określili wydajność zderzeń gaszących dla określonych przejść oscylacyjnych, indukowanych w zderzeniach z atomami rtęci w stanie 6^3P_1 . Okazało się, że dla CO mniej niż połowa energii elektronowej zamienia się na energię oscylacyjną. Dla NO i HF współczynnik zamiany był nieco większy $2/3$.

Jakościowe wyjaśnienie wyników Polanyi'ego polegało na założeniu, że krzywa potencjalna wzbudzonego układu Hg^X-CO musi posiadać minimum, umożliwiające tworzenie się względnie długotrwałych kompleksów zderzeniowych. Krzywa potencjalna wzbudzonego stanu Hg^X-CO winna przecinać się z krzywą potencjalną stanu podstawowego $Hg-CO$ w obszarze odpychania, osiągalnego dla

energii termicznych. Przejście elektronowe może zachodzić w punkcie przecięcia się obu krzywych w taki sposób, że praktycznie cała energia zostaje wyzwolona w wyniku odpychania pomiędzy atomem Hg i najbliższym atomem w drobinie CO. Ta ostatnia oddziela się od atomu Hg przejmując energię, której część wzbudza poziomy oscylacyjne i rotacyjne. Stosując wyżej przedstawiony model oddziaływania można było teoretycznie wyjaśnić rozkład obsadzeń stanów oscylacyjnych drobin CO podczas zderzeniowego mieszania ($6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0$) [96,97]. Podobnie jak wyniki doświadczalne Polanyi'ego, również teoretyczne obliczenia nie potwierdziły rezonansowego charakteru wymiany energii elektronowej na oscylacyjną podczas zderzeń atomów $\text{Hg}(6^3P_1)$ z drobinami CO.

Bychowski i Nikitin [98] rozpatrywali proces:



którego wydajność obserwowano wielokrotnie doświadczalnie [54-57]. Powszechnie przypisuje się to dobrej porównywalności energii rozszczepienia struktury subtelnej $\text{Hg}/\Delta E = 1767 \text{ cm}^{-1}$ z energią kwantu oscylacyjnego drobin $\text{N}_2/2330 \text{ cm}^{-1}$. Bychowski i Nikitin podali analityczne wyrażenie na stałą zderzeniową powyższego procesu. Praktyczna użyteczność tego wyrażenia ograniczona jest nieznanymi wieloma parametrami trudnymi do oszacowania. Przybliżone obliczenia dają jedynie jakościową zgodność z wynikami eksperymentalnymi.

Rozważania Bychowskiego i Nikitina, oparte o model przecinających się krzywych potencjalnych stanu podstawowego i wzbudzonego pseudodrobin Hg-N_2 , również nie potwierdziły wpływu efektu rezonansowego na wielkość stałej zderzeniowej.

Na podstawie powyższego przeglądu łatwo zauważyć, że najbardziej odpowiednim gazem dla otrzymania znacznych koncentracji wzbudzonych drobin Hg_2 jest azot, odznaczający się dużym przekrojem czynnym na proces ($6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0$), a jednocześnie bardzo małym przekrojem czynnym na wygaszanie ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$) i ($6^3P_0 \rightarrow 6^1S_0$).

IV. BADANIE MECHANIZMU TWORZENIA SIĘ I ROZPADU DROBIN Hg_2 W MIESZANINACH $\text{Hg} - \text{N}_2$

1. Aparatura

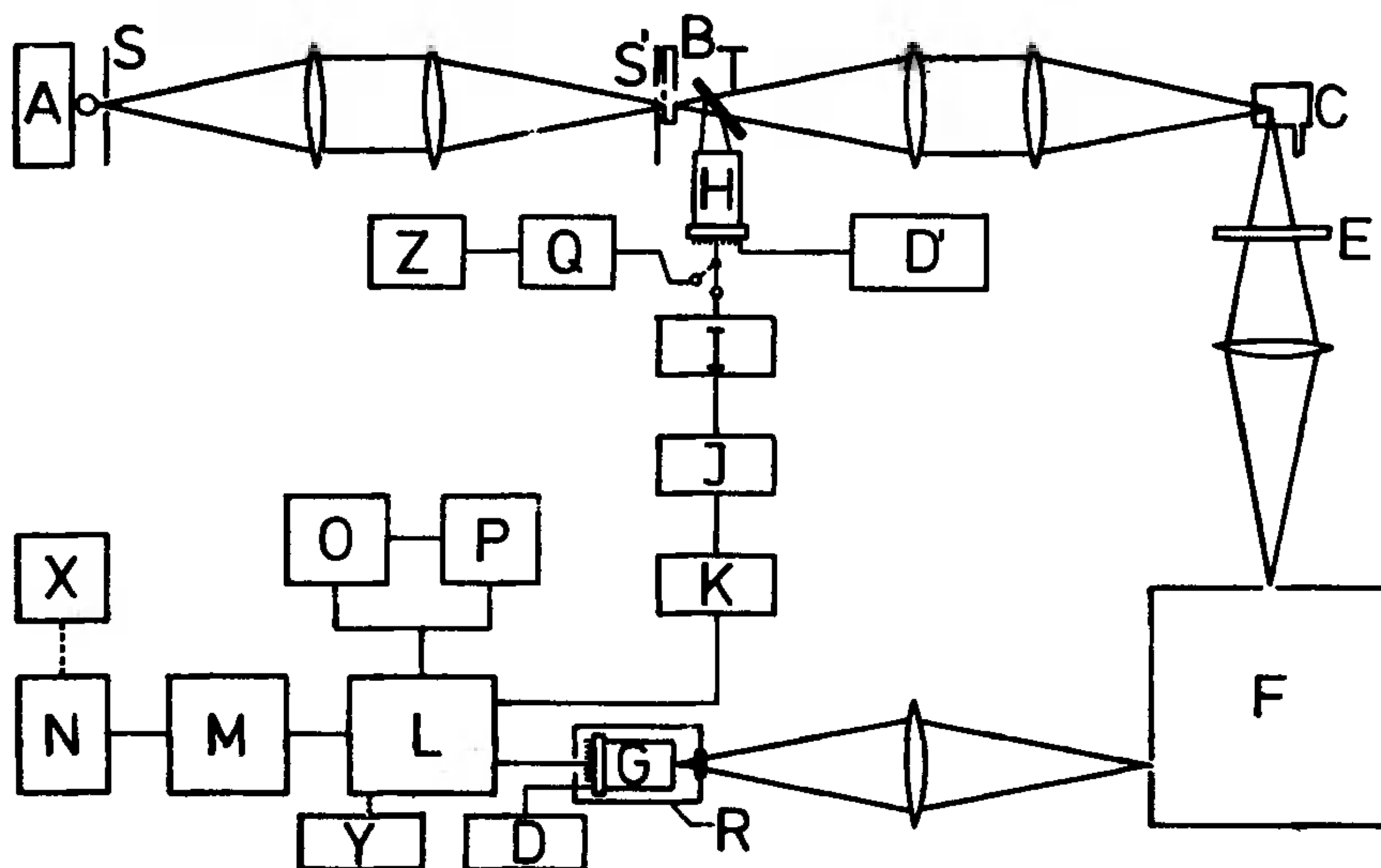
W badaniach opisanych w tym i następujących dwóch rozdziałach, stosowano metodę koincydencji opóźnionych do pomiaru czasów gaśnięcia fluorescencji drobin rtęci pasm 4850 \AA i 3350 \AA , jak i długotrwałej poświaty 2537 \AA , wzbudzonej impulsami promieniowania rezonansowego w mieszaninie par rtęci i azotu. Stosowano dostatecznie wysokie ciśnienie gazu buforującego w celu zmniejszenia do minimum zjawiska dyfuzji metatrwałych atomów Hg i drobin Hg_2 do ścianek komórki fluorescencyjnej oraz do granic obszaru obserwacji [5,54]. Wykonane doświadczenia miały doprowadzić do ostatecznych konkluzji dotyczących pochodzenia pasm, jak też dostarczyć ilościowych informacji o promienistych czasach życia wzbudzonych drobin Hg_2 oraz przekrojach czynnych na liczne procesy zderzeniowe, decydujące o powstaniu i zaniku fluorescencji pasm.

Zasada otrzymywania krzywych zaniku za pomocą układu koincydencji opóźnionych jest następująca. Prostokątny impuls światła wzbudzającego zostaje rozdzielony optycznie na dwa impulsy. Pierwszy z nich znacznie słabszy /kilka procent natężenia światła/, zostaje przekształcony za pomocą dodatkowego fotopowielacza w prostokątny impuls elektryczny. Ten ostatni, doprowadzony do wejścia "start" przetwornika czasowo-amplitudowego, uruchamia "zegar", który może być wyłączony specjalnym impulsem doprowadzonym do wejścia "stop" tegoż przetwornika. Wzbudzone jednocześnie atomy /lub drobiny/ rtęci drugim, zasadniczym impulsem światła w komórce fluorescencyjnej, emitują w różnych odstępach czasu zgodnie ze statystycznym prawem zaniku fotony, z których pierwszy, jaki pojawi się na fotokatodzie fotopowielacza, wytwarza dostatecznie duży impuls "stop". Impuls ten zatrzymuje "zegar" elektronowy przetwornika czasowo-amplitudowego. Na wyjściu przetwornika pojawia się impuls napięcia, którego amplituda jest proporcjonalna do odstępu czasu

jaki upłynął od chwili wzbudzenia do momentu emisji fotonu przez pojedynczy atom /lub drobinę/. Impulsy wyjściowe z przetwornika czasowo-amplitudowego, poddane zostają następnie analizie w analizatorze wielokanałowym amplitudy i są akumulowane w pamięci cyfrowej poszczególnych kanałów, których numeracja wzrasta liniowo z amplitudą impulsu, a więc z mierzonym czasem życia wzbudzonego atomu /lub drobinę/.

W układzie koincydencji opóźnionych, stosowanym w eksperymencie, każdy następny pomiar czasu życia atomu lub drobinę mógł być wykonany po uruchomieniu przetwornika czasowo-amplitudowego nowym impulsem "start". W celu odseparowania krzywej zaniku od odwzorowania impulsu wzbudzającego, mogącego powstać w analizatorze wielokanałowym na skutek odbić w komórce fluorescencyjnej, konieczne jest opóźnienie impulsu "start" za pomocą linii opóźniającej o czas, po którym w komórce nie ma już fotonów światła wzbudzającego. Czas opóźnienia dobiera się osobno dla każdego zakresu pomiarowego oraz częstości powtarzania impulsów wzbudzających.

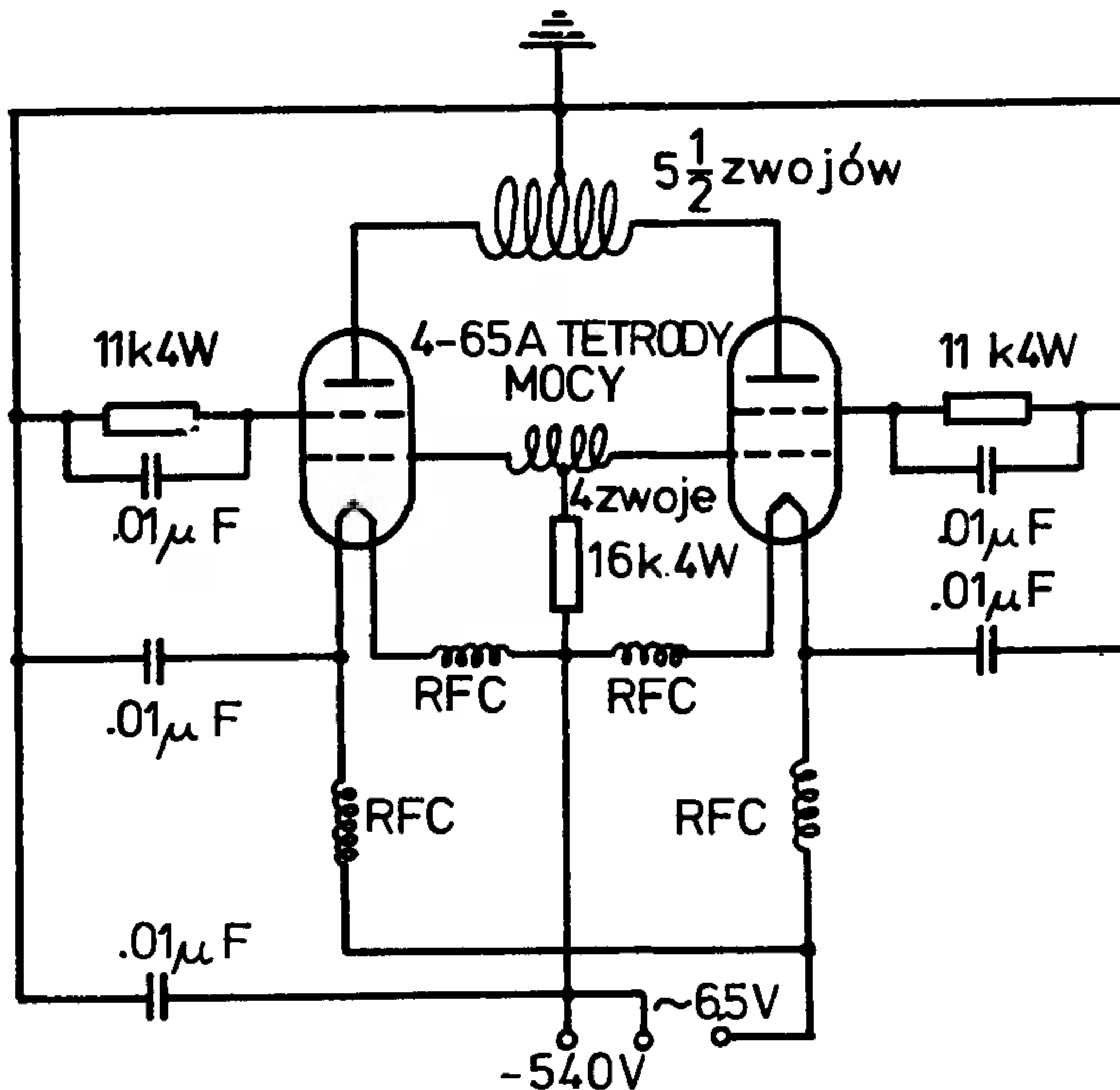
Aparatura i technika doświadczalna użyte w badaniach nad tworzeniem się i rozpadem wzbudzonych drobin rtęci Hg_2 były zbliżone do opisanych przez Pitre i innych [54] w badaniach poświaty linii 2537 \AA w mieszaninach $Hg-N_2$. Jej schemat przedstawia rysunek 5. Źródło promieniowania rezonansowego stanowiła lampa wyładowcza wysokiej częstości A. Światło z tej lampy przechodziło przez mechaniczny przerywacz B i ulegało zogniskowaniu w komórce fluorescencyjnej C, zawierającej mieszaninę pary rtęci i azotu w stałej temperaturze. Fluorescencję emitowaną prostopadle do kierunku wzbudzenia analizowano w układzie złożonym ze spektrometru siatkowego F i odpowiednich filtrów E oraz rejestrowano za pomocą fotopowielacza G typu Philips 56TUVP, chłodzonego ciekłym azotem. Do pomiaru odstępu czasu między impulsem wzbudzającym a impulsem fluorescencji, użyto przetwornika czasowo-amplitudowego L. Impulsy "start" uzyskano z dodatkowego fotopowielacza H, na którego fotokatodę skierowano niewielką część światła wzbudzającego /4%/, odbitego od płytki kwarcowej. Wyjście fotopowielacza rejestrującego fluorescencję, dostarczało impulsów "stop". Widmo czasowe zaniku akumulowano w 200 kanałowym analizatorze amplitudy M i za-



Rys. 5. Schemat aparatury. A - lampa rezonansowa, B - przerywacz, C - komórka fluorescencyjna, E - filtry, F - spektrometr siatkowy, G, H - fotopowielacze, I - wzmacniacz impulsów, J - linia opóźniająca, K - układ formujący, L - przetwornik czasowo-amplitudowy, D, D' - zasilacz wysokiego napięcia, O - urządzenie czasowe, P - przelicznik, Y - generator wzorcowy, M - analizator wielokanałowy, N - perforator taśmy X - perforator kart, Q - elektrometr, Z - rejestrator, S, S' - szczeliny, T - płytki kwarcowa, R - kriostat próżniowy

pisywano na taśmie perforowanej.

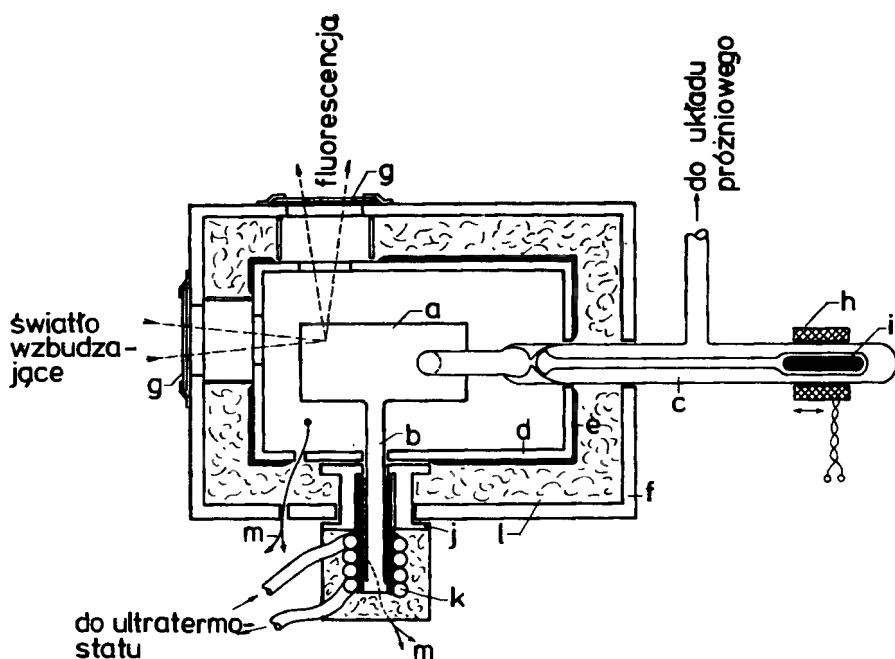
Lampa wyładowcza A, podobna do stosowanej wcześniej [61], składała się z cylindrycznej rurki kwarcowej, zawierającej kroplę rtęci. Jeden koniec rurki znajdował się w piecu wykonanym z kilku zwojów rurki miedzianej. Piec utrzymywano w stałej temperaturze 330 K kontrolowanej ultratermostatem typu Neslab. Zatopiona rurka z rtęcią znajdowała się w cewce oscylatora 150 MHz, którego schemat elektryczny przedstawia rysunek 6. Ścisła kontrola gęstości par rtęci w lampie zapewniała duże natężenie światła i równomierność pracy w długim okresie czasu. Światło z lampy przechodziło przez szczelinę S, 15 mm długą i 1 mm sze -



Rys.6. Schemat elektryczny bezelektrodowej lampy rezonansowej Hg

roka a następnie było ogniskowane na podobnej szczelinie S' , przymocowanej do przerywacza B typu PAR 222 o regulowanej prędkości obrotów. Tarcza obrotowa przerywacza posiadała 4 otwory o 2 cm szerokości specjalnego kształtu, zapewniającego prostokątność impulsu świetlnego. Prostokątne impulsy światła o częstotliwości powtarzania 200imp/s posiadały czas wznoszenia i opadania około $40 \mu s$ oraz czas trwania $750 \mu s$. Prędkość obrotów tarczy przerywacza sterowano specjalnym zasilaczem, kontrolowanym generatorem akustycznym o dużej stabilności. Układ optyczny zamknięto w szczelnym pudle drewnianym, dodatkowo wentylowanym w celu usunięcia dużych ilości ozonu wytwarzanego przez lampę rtęciową.

Rysunek 7 przedstawia usytuowanie komórki fluorescencyjnej w piecu oraz sposób jej podłączenia do układu próżniowego. Komórkę fluorescencyjną wykonano z 5 cm odcinka rury o przekroju w kształcie litery D z topionego niefluoryzującego kwarcu typu GE 151, zamkniętej płaskimi okienkami z tego samego materiału. Podczas naświetlania okienka promieniowaniem 2537 \AA , fluorescencja kwarcu okazała się zbyt słaba, aby można było ją wykryć



Rys.7. Usytuowanie komórki fluorescencyjnej w piecu. a-komórka fluorescencyjna, b-ramię boczne, c-zawór bezsmerowy, d-pudło aluminiowe, e-warstwa grzejna, f-pudło azbestowe, g-okienko kwarcowe, h-cewka zaworu, i-magnes, j-izolator cieplny, k-grzejnica, l-wata szklana, m-termopary

opisanym wyżej układem detekcyjnym. Komórkę fluorescencyjną umieszczono w piecu, którego temperaturę utrzymywano przy $(433 \pm 1)^\circ\text{K}$, podłączono do układu próżniowo-napełniającego za pomocą bezsmerowego zaworu magnetycznego, również znajdującego się w piecu. Zawór ten skutecznie chronił przed kondensacją par rtęci na zewnątrz komórki i pozwalał na szybkie opróżnienie i napełnienie azotem. Komórka posiadała ramię boczne 10 cm długie o przekroju 1 cm. zawierające kroplę naturalnej rtęci o dużej czystości. Wystające z pieca głównego ramię boczne umieszczono w oddzielnym piecu, którego temperaturę kontrolował ultratermostat typu Naslab. Piec ramienia bocznego zbudowano z pojedynczej zwojnicy miedzianej, przylutowanej do centralnej tulei z miedzi,

ściśle dopasowanej do ramienia bocznego. Dzięki dobrej izolacji cieplnej pomiędzy piecem głównym i bocznym, gęstość nasyconych par rtęci mogła być utrzymana niezależnie od temperatury kinetycznej mieszaniny par rtęci i azotu.

Piec główny o konstrukcji dwuściankowej ogrzewano drutem chromelowym, nawiniętym na aluminiowe pudło i izolowano elektrycznie od metalu warstwą azbestu. Celem zredukowania do minimum strat cieplnych, wewnętrzną powierzchnię większego pudła wyłożono folią aluminiową, ponadto między wewnętrzną i zewnętrzną pudło wprowadzono watę szklaną. W charakterze okienek wejściowego i wyjściowego umocowanych w otworach zewnętrznego pudła, użyto niefluoryzujących płytek kwarcowych "Suprasil". Temperaturę pieca można było regulować w granicach od pokojowej do 650 K z dokładnością ± 1 K. Temperaturę ramienia bocznego oraz temperaturę komórki mierzono z dokładnością $\pm 0,1$ K używając kalibrowanych termopar miedź-konstantan i chromel-alumel, współpracujących z potencjometrem miliwoltowym typu Leeds i Northrup.

Emitowane przez mieszaninę pary rtęci i azotu światło analizowano za pomocą spektrometru F /rys.5/ typu Perkin-Elmer Model 112, wyposażonego w siatkę dyfrakcyjną, będącą repliką siatki Jarell-Ash o 1180 rys/mm. Podczas obserwacji fluorescencji drobin Hg_2 stosowano filtr E typu Corning CG 774 / pyrex / w szereg ze spektrometrem dla wyeliminowania linii 2537 Å rozproszonej w przyrządzie. Ponieważ zakres obserwacji był ograniczony, dogodnie było obserwowanie poświaty 2537 Å w II rzędzie ugięcia używając do tego celu filtru interferencyjnego Corion 2537 Å o szerokości połówkowej 150 Å w szereg ze spektrometrem dla wyeliminowania ewentualnej obecności pasma zielonego 4850 Å w tymże obszarze widmowym.

14-to stopniowy fotopowielacz G typu Philips 56 TUVP służący do rejestracji fluorescencji, posiadał rozszerzoną czułość widmową S-20 z maksimum dla $\lambda = 4200$ Å. Fotopowielacz umieszczono w kriostacie próżniowym R, chłodzonym ciekłym azotem. Poprzez próżnioszczelne okienko z niefluoryzującego kwarcu "Suprasil" światło padało na fotokatodę fotopowielacza. Utrzymanie fotopowielacza w temperaturze ciekłego azotu pozwoliło obniżyć poziom szybkości zliczeń impulsów ciemnych o czynnik 20. Zasilacz wysokiego napięcia D typu Fluke 413-D, dos-

tarczał typowego napięcia 2,1 kV. Impulsy z fotopowielacza zliczono przelicznikiem P typu Ortec 484 używanym w połączeniu z urządzeniem czasowym O typu Ortec 431. Pomiar sygnału zcałkowanego przeprowadzono za pomocą elektrometru Q typu Victoreen VTE2 i zapisywano na rejestratorze Z typu Varian G-2000. Impulsy odniesienia służące do sterowania wejścia "start" przetwornika czasowo-amplitudowego L pochodziły z fotopowielacza H typu Philips 56 CVP zasilanego napięciem 1,5 kV z zasilacza D' typu Fluke model 405.

Przetwornik czasowo-amplitudowy typu Ortec 457s posiadał 15 zakresów od 50 ns do 8 ms o liniowości lepszej niż 1%. Impulsy wyjściowe z przetwornika kierowano do wejścia 400-to kanałowego analizatora amplitudy M typu Victoreen PIP pracującego w wariancie 200-tu kanałowym. Analizator współpracował z dalekopisem wyposażonym w perforator taśmy N. Wyniki zakodowane na taśmie przenoszono na karty komputerowe za pomocą perforatora kart X typu IBM 47.

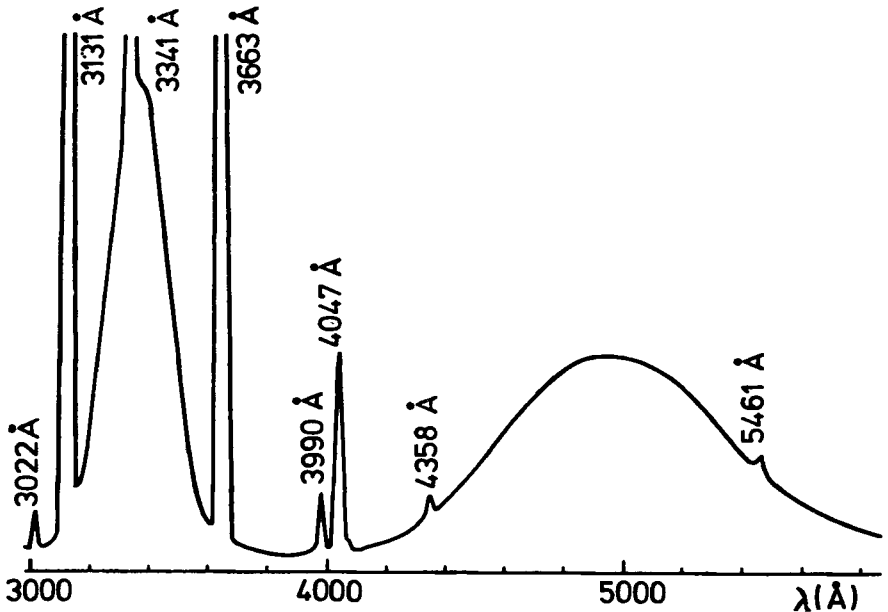
Analizator amplitudy wycechowano z dokładnością lepszą niż 2% za pomocą generatora impulsów Y typu Victoreen PPG-1 oraz linii opóźniającej typu Ad-Yu 802E. Z uwagi na częściowe zmniejszenie amplitudy oraz zwiększenie czasu narastania impulsów w milisekundowej linii opóźniającej J, koniecznym było stosowanie dodatkowego wzmacniacza I i układu formującego K dla zapewnienia właściwej dokładności kalibracji czasu. Liniowość układu złożonego z przetwornika czasowo-amplitudowego i analizatora wielokanałowego, sprawdzana była w obrębie 200 kanałów, zaś odchylenie nie przekraczało 1 kanału.

Wykonany z pyreksu układ próżniowo-napełniający wyposażono w dyfuzyjną pompę olejową Edwards EO2 z dodatkowym zaworem oraz w pompę rotacyjną ES 35. Pomiar próżni dokonywano za pomocą manometru jonizacyjnego model GVC-GIG-110-B. Azot o czystości 99,999% /Matheson research grade/ wprowadzono do układu próżniowego przez specjany ultraczysty zawór regulacyjny /Matheson 18/. Do pomiaru ciśnienia azotu, w zależności od zakresu i dokładności, stosowano znajdujący się w układzie próżniowym manometr oporowy LKB Autovac, manometr rtęciowy lub manometr McLeoda /dokładność 2%/.

2. Technika pomiaru

W celu przygotowania komórki fluorescencyjnej do pomiarów, poddano ją wraz z bezsmarowym zaworem magnetycznym starannemu wymyściu rozcieńczonym roztworem kwasu fluorowodorowego i wielokrotnie wypłukano wodą destylowaną. Po wygrzaniu w temperaturze 600 K przez wiele godzin dla usunięcia śladów wody i innych możliwych zanieczyszczeń, umieszczono komórkę we właściwej pozycji w piecu a następnie podłączono zawór magnetyczny do układu próżniowo-napełniającego za pomocą stopniowanej przejściówki kwarcopyreks. Do ramienia bocznego wprowadzono kilka kropel czystej rtęci /Engelhard triple distilled/. Następnie ramię boczne zatopiono. Po starannym wypompowaniu komórki i zamknięciu zaworu magnetycznego, podgrzano ramię boczne do 600 K utrzymując komórkę fluorescencyjną w temperaturze pokojowej. W ten sposób przedestylowano wszystką rtęć z ramienia bocznego do komórki. Następnie ochłodzono ramię boczne do temperatury pokojowej i podgrzano komórkę do temperatury 600 K przedestylowując ponownie rtęć do ramienia bocznego. Procedurę tę powtórzono kilka razy, aby umożliwić wygrzanie wszystkich części aparatury szklanej i kwarcowej, a tym samym usunąć wszelkie możliwe ślady lotnych zanieczyszczeń, które mogły zostać zaadsorbowane przez rtęć. Wreszcie utrzymując ramię boczne w temperaturze pokojowej, wygrzewano komórkę, zawór magnetyczny i cały układ próżniowo-napełniający przez kilka dni.

Wiązkę światła wzbudzającego ogniskowano w niewielkiej odległości od prostokątnego narożnika, utworzonego przez okienko wejściowe i wyjściowe komórki fluorescencyjnej w taki sposób, aby droga geometryczna światła wzbudzającego i fluorescencji w parze rtęci wynosiła w przybliżeniu 5 mm. Taka geometria pozwoliła na uzyskanie kompromisu między uwięzieniem promieniowania a dyfuzją nietrwałych atomów i drobin do ścianek naczynia. Przykładowe widmo fluorescencji w zależności od długości fali w zakresie od 3000 Å do 6000 Å przedstawia rysunek 8 dla mieszaniny pary rtęci /0,03 tor/ i azotu /97 tor/ w temperaturze 433 K. Jak widać na rysunku, obydwie pasma fluorescencji są szerokie, zaś ich kształty okazały się niezależne od ciśnienia i temperatury w komórce. Pasma fluorescencyjne 3350 Å i 4850 Å po-

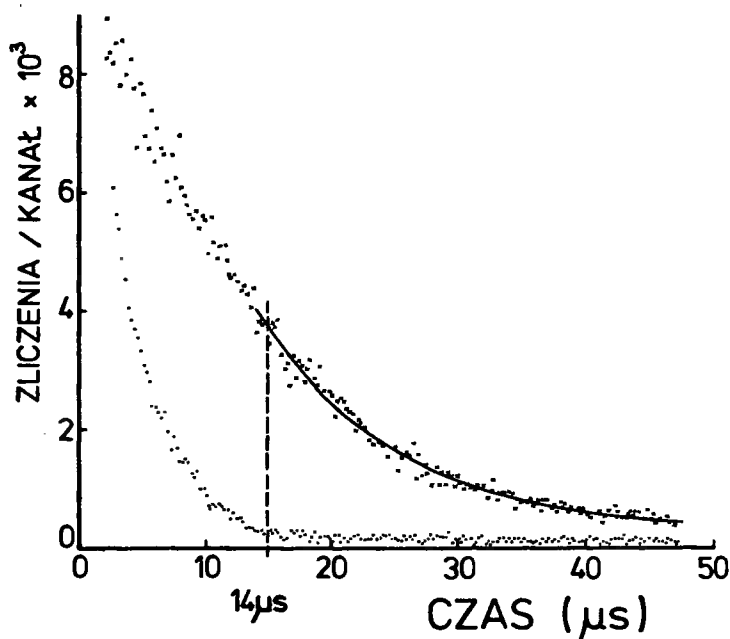


Rys. 8. Widmo fluorescencji drobinowej rtęci Hg_2

siadają szerokość połówkową odpowiednio 210 Å i 960 Å. Podczas wstępnych obserwacji, po przeprowadzeniu bardzo starannej procedury czyszczenia układu próżniowego, nie stwierdzono obecności struktury pasma zielonego 4850 Å, jaką obserwował Stupavsky i inni [58]. Problem ten omówiono w rozdz. II, 2.

W celu zmniejszenia uwężnienia promieniowania w parze rtęci przy jednoczesnym utrzymaniu dostatecznie dużego natężenia fluorescencji drobinowej, ramię boczne utrzymywano w stałej temperaturze $333 \pm 0,2$ K podczas wszystkich pomiarów. Główny korpus komórki wraz z zaworem magnetycznym utrzymywano w temperaturze 433 ± 1 K celem niedopuszczenia do kondensacji par rtęci na ściankach. Efektywny czas życia uwężnionego promieniowania 2537 Å dla wyżej opisanej geometrii określono przez naświetlanie czystych par rtęci o gęstości $7,7 \cdot 10^{14}$ atom/cm³ impulsami światła rezonansowego i takim dobraniu opóźnienia impulsów "start", dochodzących do przetwornika czasowo-amplitudowego, że tylko ślad krawędzi impulsu wzbudzającego mógł być obserwowany w pierwszych kanałach akumulowanego widma. "Prawdziwą" krawędź impulsu wzbudzającego określono za pomocą de-

tekcji linii 3663 Å rtęci ($6^3D_1 \rightarrow 6^3P_2$), emitowanej silnie przez lampę i odbitej od ścianek komórki fluorescencyjnej. Pomiar ten przeprowadzono dla ustalenia właściwego punktu na skali czasu, na której impuls wzbudzający był nieobecny. Tę samą procedurę powtórzono stosując jako źródło wzbudzające rezonansową linię 2537 Å i rejestrując światło fluorescencji par rtęci, znajdujących się w komórce. Wyniki powyższych doświadczeń przedstawione na rysunku 9, wyraźnie wskazują na występowanie zjawiska uwięzienia promieniowania rezonansowego w komórce.



Rys. 9. Wyznaczanie czasu zaniku uwięzionego promieniowania rezonansowego 2537 Å w czystej parze Hg o gęstości $7,7 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^{-3}$ / częstość powtórzenia impulsów = 300 s^{-1} ; opóźnienie impulsu "start" = $440 \mu\text{s}$ / ..., krawędź impulsu wzbudzającego określonego odbitym światłem 3663 Å. xxx, zanik uwięzionego promieniowania 2537 Å w tych samych warunkach. Krzywa ciągła reprezentuje dopasowanie do tych danych dla $t > 14 \mu\text{s}$

Łatwo zauważyć, że po upływie około $14 \mu\text{s}$ krawędź impulsu wzbudzającego, określona geometrią szczeliny przerywacza, całkowicie zanikła /dolna krzywa/, podczas gdy promieniowanie uwięzione linii 2537 \AA pozostało różne od zera /górną krzywą/. Wykonano obliczenia numeryczne metodą najmniejszych kwadratów tej części krzywej gaśnięcia promieniowania 2537 \AA , dla której można było zaniedbać obecność impulsu wzbudzającego światła. Obliczenia wykazały, że natężenie promieniowania malało wykładniczo ze stałą czasową $10 \mu\text{s}$. Ta eksperymentalnie zmierzona stała czasowa, pozostawała w dobrej zgodności z wartością obliczoną $9,7 \mu\text{s}$ przy założeniu szacunkowej drogi geometrycznej światła $0,5 \text{ cm}$ i zastosowaniu wyrażenia podanego przez Holsteina [64]:

$$\tau_2^{\text{uw}} = \frac{5}{8} k_0 R (\pi \ln k_0 R)^{1/2} \tau_2 \quad (20)$$

gdzie:

R jest drogą geometryczną obserwowanej fluorescencji w badanej parze / $0,5 \text{ cm}$ /, τ_2 - naturalnym czasem życia atomu w stanie rezonansowym / 117 ns /, wreszcie k_0 jest współczynnikiem absorpcji w środku dopplerowsko poszerzonej linii rezonansowej. Dla linii rtęci 2537 \AA k_0 dane jest wzorem.

$$k_0 = 2,19 \cdot 10^{-12} N/T \frac{1}{2} \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

gdzie:

N jest gęstością par rtęci [65].

Ciśnieniowe /holtzmarkowskie/ skrócenie czasu uwięzienia promieniowania dla stosowanej gęstości par rtęci $N = 7,7 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^3$ można było całkowicie zaniedbać /patrz załącznik 1/. Do badania krzywych zaniku pasm fluorescencji drobin Hg_2 ustalono za pomocą spektrometru obserwację dwóch długości fal 5000 \AA i 3400 \AA , odpowiednio dla pasma zielonego i ultrafioletowego. Stosując szczeliny spektrometru o szerokości $0,75 \text{ mm}$ uzyskano szerokość połówkową spektrometru około 33 \AA . Krzywe gaśnięcia obydwu pasm, jak i poświaty długotrwałej linii 2537 \AA otrzymano przy różnych ciśnieniach azotu w zakresie $37 - 760 \text{ torów}$. Stosowano ciśnienia azotu nie niższe niż 35 torów w celu ograniczenia wpływu dyfuzji metatrwałych drobin lub atomów do ścianek naczynia [5,54] lub do granic obszaru obserwacji [66]. W dodatku natęże-

nie fluorescencji, w szczególności pasma 4850 Å, stawało się dla niskich ciśnień N_2 bardzo słabe. Początkowo używano filtru typu Corning CS7-54 w wiązce wzbudzającej dla uniknięcia wzbudzenia atomów metatrwałych 6^3P_0 do wyższych stanów. Jednakże kolejne eksperymenty wykazały, że wpływ tego filtru na natężenie fluorescencji drobin Hg_2 można pominąć, stąd w następnych doświadczeniach nie był używany. Pozwoliło to uzyskać znacznie większe natężenie światła wzbudzającego.

Wiele uwagi poświęcono ujemnemu wpływowi ewentualnych zanieczyszczeń na mierzone stałe czasowe gaśnięcia fluorescencji. Azot o wysokiej czystości /Matheson research grade/ używany w doświadczeniu zgodnie z atestem zawierał nie więcej niż 10^{-7} możliwych zanieczyszczeń, które mogłyby powodować zderzeniowe gaszenie atomów w stanach $Hg(6^3P_0)$ i $Hg(6^3P_1)$ do stanu podstawowego 6^1S_0 . W celu usunięcia jakichkolwiek zanieczyszczeń, które mogłyby zostać zaadsorbowane przez ścianki komórki fluorescencyjnej, tę ostatnią opróżniano i wygrzewano wielokrotnie w toku eksperymentu. Pomiary przeprowadzano zawsze obniżając ciśnienie azotu, zaś powtarzalność wyników była sprawdzana przez powracanie wielokrotnie do wyższych ciśnień azotu po uprzednim opróżnieniu i wygrzaniu komórki.

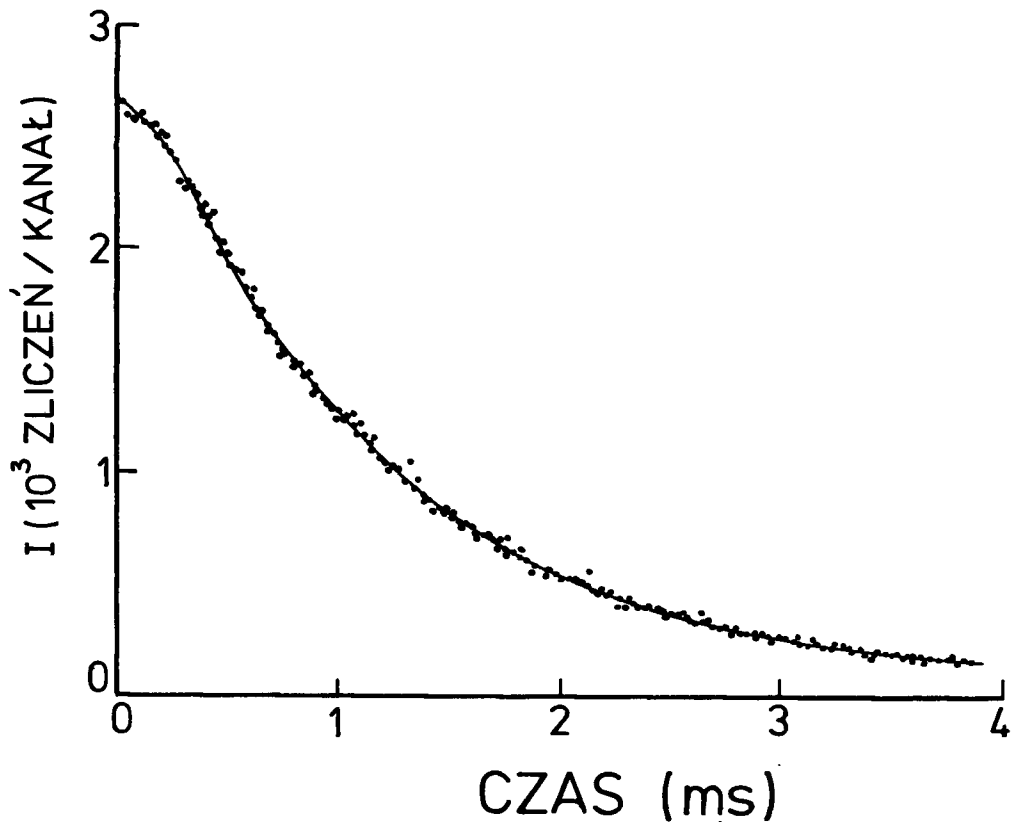
Krzywe gaśnięcia pasm fluorescencji drobin Hg_2 oraz poświaty 2537 Å akumulowano stosując odpowiednio zakres pracy 4ms i 1 ms przetwornika czasowo-amplitudowego. Kalibracja osi X analizatora amplitudy /oś czasu/ dla wspomnianych zakresów wynosiła odpowiednio $5,00 \mu s$ i $20,22 \mu s$ na kanał i pozostawała niezmienna w toku całego eksperymentu. Impulsy napięciowe z fotopowielacza odniesienia wzmacniano, kształtowano i opóźniano o czas trwania impulsu wzbudzającego. Wymagane opóźnienie ustalono za pomocą rejestracji światła odbitego linii 3663 Å dla określenia położenia krawędzi impulsu wzbudzającego w sposób opisany poprzednio. Okazało się, że przy częstości powtarzania impulsów 200 imp/s, wystarczyło opóźnienie $900 \mu s$. Załącznik 2 wyjaśnia bliżej rolę opóźniania impulsu "start" oraz pozwala prześledzić zależność kształtu impulsu wzbudzającego widzianego przez detektor, od sposobu detekcji i warunków panujących w komórce fluorescencyjnej.

Eksperymentalne krzywe gaśnięcia analizowano za pomocą maszyny cyfrowej IBM 360-65 stosując zmodyfikowany program FRANTIC [67] /patrz załącznik 3/, w którym dane doświadczalne korygowano z uwagi na efekt zwany "pile up", związany z dyskryminacją detekcji fotonów, pochodzących od długo żyjących atomów lub drobin [63]. We wszystkich pomiarach natężenie światła wzbudzającego było tak dobrane, aby nie więcej niż jeden impuls "stop" przypadał na każde dziesięć impulsów wzbudzających. W tych warunkach wyżej wspomniane poprawki nie przekraczały kilku procent. Poprawki na czas martwy układu można było zaniedbać, ponieważ częstość akumulacji nigdy nie przewyższała 20 zdarzeń na sekundę.

W przeprowadzonych doświadczeniach liczba punktów doświadczalnych, nie odchylających się więcej od wartości obliczonych niż dwa odchylenia standardowe σ , nie była większa niż 10. Z dwustu punktów doświadczalnych /200 kanałów/ odrzucano 8 pierwszych i 1 ostatni z uwagi na możliwość akumulowania w odpowiadających im kanałach szumów. Przy wprowadzaniu do programu 3-4 parametrów zmiennych, ilość stopni swobody wynosiła 188-189. W takich warunkach test na kryterium χ^2 prowadził do otrzymania $\chi^2 = 195 - 215$, co należy uważać za sprawdzian dobrego dopasowania wartości obliczonych do danych doświadczalnych /patrz załącznik 3/.

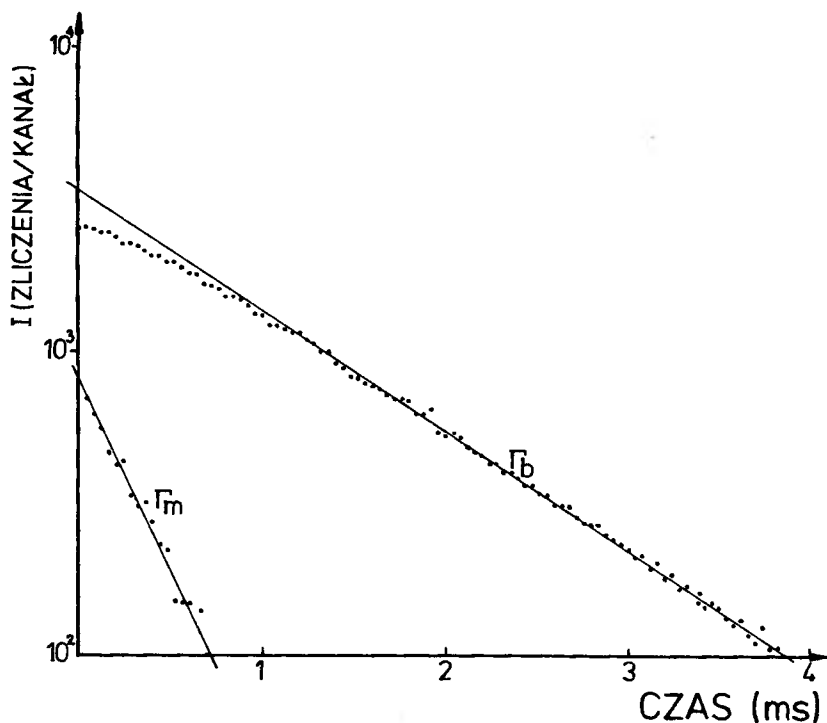
3. Wyniki doświadczalne

Typowa krzywa zaniku pasma 4850 Å pokazana jest na rysunku 10. Otrzymywanie każdej krzywej wymagało około 2 godzin akumulacji impulsów w analizatorze wielokanałowym. Kształt krzywej nasuwał przypuszczenie, że niewykładniczy charakter zaniku jest rezultatem superpozycji dwóch składowych, w tym jednej krótkotrwałej o ujemnej amplitudzie. Przypuszczenie to znalazło potwierdzenie już we wstępnej analizie graficznej wyników z rysunku 10, której rezultaty pokazane są na rysunku 11, a następnie zostało ściśle sprawdzone za pomocą obliczeń numerycznych z zastosowaniem programu FRANTIC. Krzywa ciągła na rysunku 10 przedstawia dopasowanie funkcji, będącej sumą 2 prostych funkcji wykładniczych, jednej o dodatniej, drugiej o ujem-



Rys. 10. Przykładowa krzywa zaniku fluorescencji 4850 Å. Krzywa ciągła została dopasowana numerycznie metodą najmniejszych kwadratów jako suma dwóch składowych wykładniczych, w tym jednej krótkotrwałej o ujemnej amplitudzie

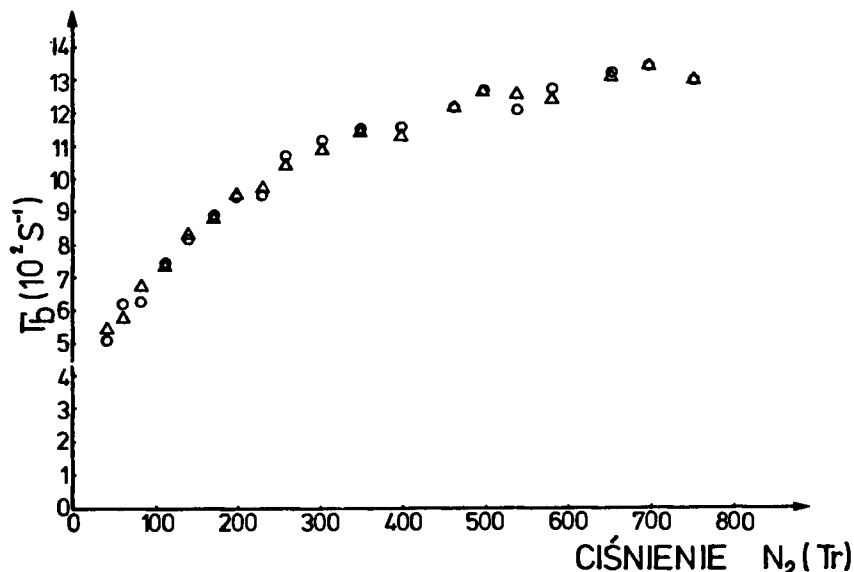
nej amplitudzie, do punktów doświadczalnych. Jakość dopasowania okazała się bardzo dobra. Istnienie tej dodatkowej składowej obserwowano dla krzywych zaniku obydwu pasm drobinowych 4850 Å i 3350 Å. Podobne krzywe zaniku otrzymał McCoubrey [5] w doświadczeniu z parami czystej rtęci. W obecnych badaniach amplituda krótkotrwałej ujemnej składowej była dla pasma 4850 Å zawsze większa od amplitudy analogicznej składowej dla pasma 3350 Å w całym przedziale ciśnień azotu. Natomiast stałe czasowe zaniku składowych krótko i długotrwałych dla obydwu pasm okazały się odpowiednio jednakowe dla dowolnych ciśnień azotu w granicach



Rys. 11. Analiza graficzna krzywej gaśnięcia z rysunku 10. Do analizy użyto co drugi punkt. Widoczna jest obecność dwóch składowych wykładniczych, w tym jednej krótkotrwałej o ujemnej amplitudzie

dokładności pomiaru. Podobne obserwacje dla czystej rtęci poczyniło szereg innych badaczy [26,48,5].

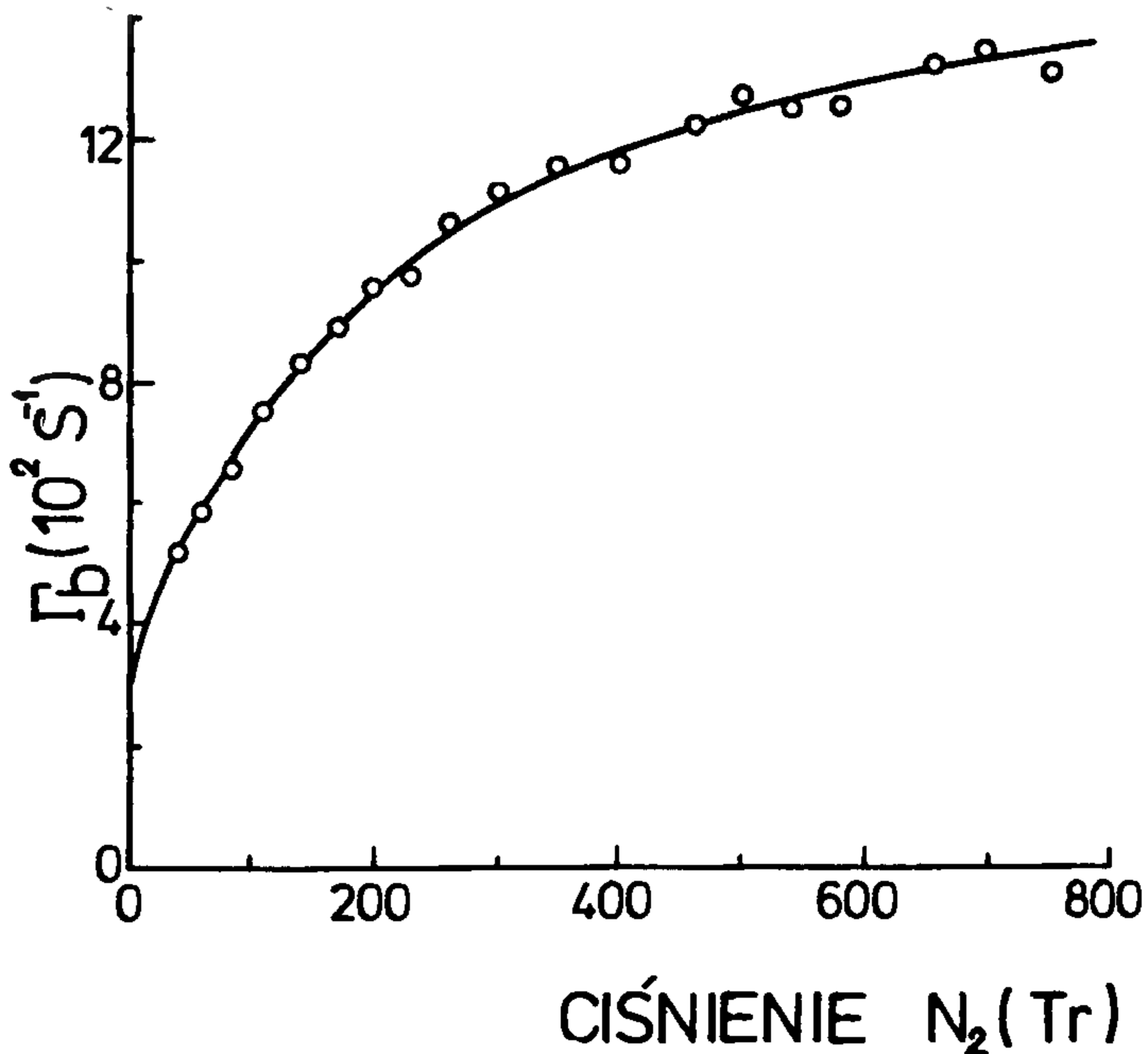
Rysunek 12 przedstawia zmianę stałej czasowej zaniku składowej długotrwałej Γ_b , otrzymanej z obliczeń numerycznych, w zależności od ciśnienia azotu. Dla określonego ciśnienia azotu mierzono każdorazowo Γ_b dla pasma 4850 Å i 3350 Å, co zaznaczono na rysunku. Widoczne jest, że w granicach błęd pomiaru, punkty doświadczalne dla pasma 4850 Å i 3350 Å układają się na wspólnej krzywej. Rysunek 13 przedstawia również zależność Γ_b od ciśnienia azotu, przy czym każdy punkt jest średnią arytmetyczną



Rys.12. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia N_2 dla obydwu pasm. Δ - pasmo 3350 Å, \circ - pasmo 4850 Å

metryczną, otrzymaną dla obu pasm przy tym samym ciśnieniu azotu.

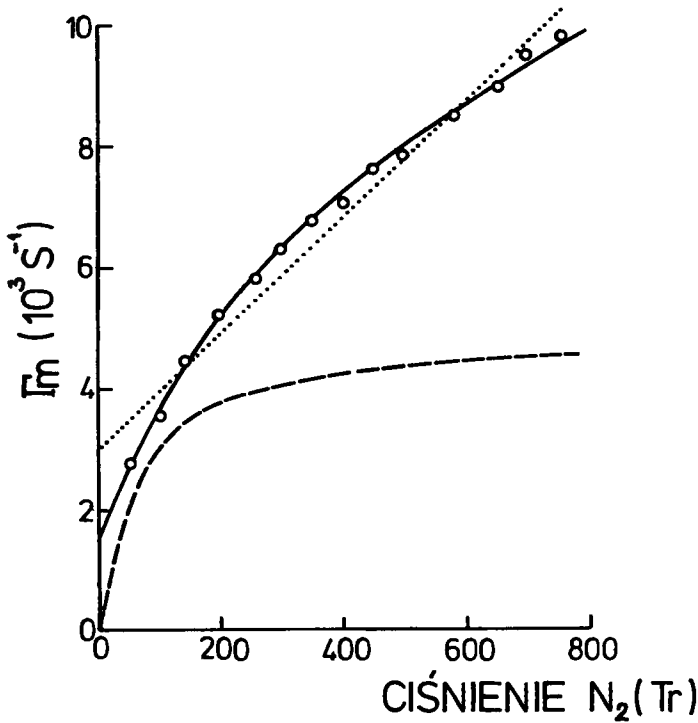
Rysunek 14 pokazuje zależność stałej zaniku Γ_m dla poświaty 2537 Å od ciśnienia azotu. Stosunkowo długi czas trwania poświaty 2537 Å wynika ze wzajemnego przekazywania energii wzbudzenia między atomami rtęci w stanach 6^3P_0 i 6^3P_1 , wywołanego zderzeniami tych atomów z drobinami azotu [54]. Prosty zanik wykładniczy obserwowany był dla wszystkich ciśnień azotu. Okazało się również, co potwierdziły obliczenia numeryczne, że dla dowolnego ciśnienia azotu mierzone stałe czasowe Γ_m gaśnięcia poświaty 2537 Å były identyczne /w granicach błędu pomiaru/ ze stałymi zaniku krótkotrwałych składowych o ujemnej amplitudzie, obserwowanych we fluorescencji drobin Hg_2 dla obydwu pasm 4850 Å i 3350 Å. Krzywa kreskowana na rysunku 14 przedstawia wyniki



Rys. 13. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia N_2 . Każda wartość Γ_b dla określonego ciśnienia N_2 jest średnią arytmetyczną wartości Γ_b obydwu pasm z rysunku 12 z uwzględnieniem poprawki na dyfuzję. Krzywa ciągła jest wynikiem dopasowania r-nia (57), pomniejszonego o czynnik $\Gamma_d = K_d/p$, do punktów doświadczalnych

Pitre i innych [54], uzyskane dla gęstości par rtęci $2 \cdot 10^{11}$ atom/cm³, dla której można całkowicie pominąć zarówno zjawisko uwięzienia promieniowania, jak i tworzenia się wzbudzonych drobin Hg_2 .

Jedynymi źródłami błędów systematycznych w pomiarach czasów życia była nieliniowość i niedokładność kalibracji układu przetwornik czasowo-amplitudowy - analizator wielokanałowy amplitudy. Błędy statystyczne starano się zredukować do minimum poprzez akumulowanie co najmniej 1500 zliczeń w pierwszych kanałach widma zaniku i nie przekraczały one 5%. Stosunek zliczeń sygnału do zliczeń tła wahał się od 25:1 do 5:1 i zależał od



Rys. 14. Zależność stałej czasowej zaniku poświaty 2537 Å od ciśnienia azotu. Krzywa kreskowana pochodzi z pracy [54]. Prosta kropkowana jest próbą dopasowania r-nia (49) do punktów doświadczalnych przy założeniu, że Γ_2 dane jest wzorem (64). Krzywa ciągła wynika z dopasowania r-nia (49) do punktów doświadczalnych przy założeniu $\Gamma_2 = 8,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

wyboru zakresu czasowego przetwornika oraz ciśnienia N_2 w komórce. Do analizy numerycznej krzywych gaśnięcia fluorescencji drobin Hg_2 używano stałej czasowej Γ_m , otrzymanej z analogicznej analizy krzywej dla poświaty 2537 Å przy tym samym ciśnieniu azotu. Pozwoliło to zredukować statystyczną niepewność w określeniu długotrwałej składowej Γ_p fluorescencji pasm drobin Hg_2 . Tak więc wartość Γ_m wchodziła do programu analizy

numerycznej krzywej gaśnięcia pasma fluorescencji drobin Hg_2 jako parametr ustalony, co pozwoliło zwiększyć do maksimum ilość stopni swobody. Typowe wyniki obliczeń numerycznych zawierały stałą Γ_b , amplitudy składowej krótko i długotrwałej oraz tła wraz z odpowiednimi odchyleniami standardowymi, wreszcie obliczone punkty krzywej gaśnięcia. Ponadto program zawierał test na kryterium χ^2 , wariancję dopasowania oraz analizę rozkładu odchyżeń /patrz załącznik 3/.

Wiele uwagi poświęcono sprawdzeniu powtarzalności wyników. Stwierdzono, że krzywa gaśnięcia dla dowolnego pasma fluorescencji drobin Hg_2 jak i poświaty 2537Å nie różniły się w granicach błędu pomiaru od tych, jakie otrzymano po upływie 24 godzin, przy ustalonym ciśnieniu azotu, stałej temperaturze komórki i stałym ciśnieniu par rtęci.

4. Interpretacja i dyskusja wyników

4.1. Mechanizm tworzenia się drobin Hg_2

Potwierdzona przez wielu badaczy obserwacja jednoczesnego zaniku pasm fluorescencji 4850 Å i 3350 Å nasuwa przypuszczenie, że drobin Hg_2 w stanach $^3O_u^-$ i 3I_u tworzą się dzięki istnieniu wspólnego źródła energii wzbudzenia. Ponadto, doświadczalne stwierdzenie związku między dwiema stałymi czasowymi a gaśnięciem fluorescencji drobinowej, wskazuje na obecność dwóch oddzielnych źródeł, z których jedno zasila drugie. Ponieważ stała czasowa procesu gaśnięcia o ujemnej amplitudzie, związana z pasmami drobin Hg_2 okazała się liczbowo równa stałej czasowej procesu gaśnięcia poświaty 2537Å, wydaje się najbardziej prawdopodobne, że atomy Hg w stanie metatrwałym 6^3P_o mogą stanowić pierwotne źródło energii.

Dodatkowym argumentem dla poparcia takiego przypuszczenia jest fakt, że zderzeniowe przekazywanie energii między atomami rtęci w stanie 6^3P_o i 6^3P_1 powoduje zanik populacji obydwu stanów z tą samą stałą czasową. Zostanie to pokazane później. Ponieważ naturalny czas życia atomu Hg w stanie 6^3P_1 jest względnie krótki /117 ns/, atomy w stanie metatrwałym 6^3P_o winny

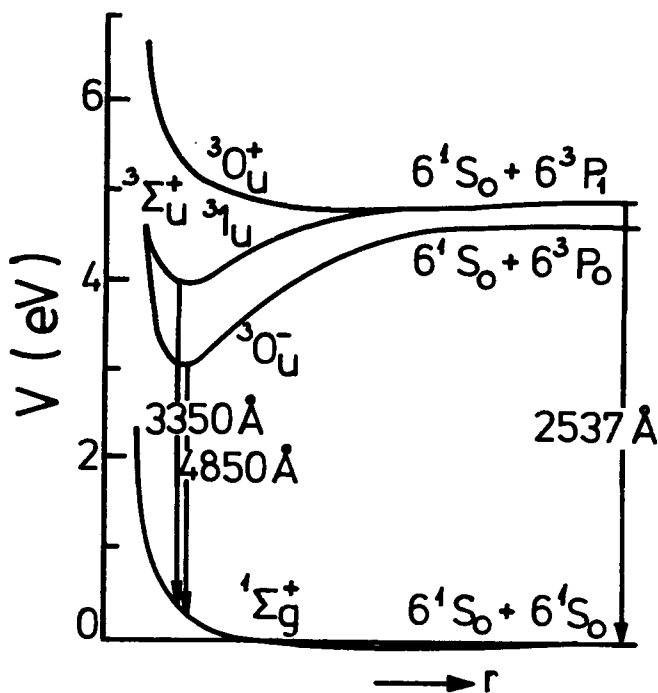
spełniać rolę pierwotnego źródła wzbudzenia drobin Hg_2 . Potwierdziły to doświadczenia Penzesa i innych [56], którzy obserwowali pasma fluorescencji Hg_2 tylko w obecności atomów Hg w stanie 6^3P_0 .

Przedstawiony poniżej model, wyjaśniający tworzenie się drobin Hg_2 w stanach wzbudzonych w obecności N_2 , pozostaje w zgodności z koncepcją Mrozowskiego [1,36,44], sugestiami McAluffa i innych [57] oraz Penzesa i innych [56]. Jak to już podkreślano wcześniej, słabe oddziaływanie vanderwaalsowskie nie gwarantuje utworzenia się trwałej drobin Hg_2 w stanie podstawowym $1^1\Sigma_g^+$, który jest stanem niezwiązanym /free/. Głębokość płytkiego minimum krzywej potencjalnej stanu $1^1\Sigma_g^+$ została oszacowana między innymi przez Kuhna [19] na około 0,08eV przy odległości międzyjądrowej 3,2 Å. Energia ta jest wprawdzie większa od średniej energii termicznej w temperaturach pokojowych, lecz prawdopodobieństwo zderzeń atomów rtęci, prowadzących do ewentualnego powstania drobin, jest na tyle małe, że nie zapewnia przy tak niskich gęstościach par rtęci osiągnięcia mierzalnych koncentracji drobin Hg_2 w stanie $1^1\Sigma_g^+$. Wzbudzone atomy rtęci mogą wraz z atomami w stanie podstawowym 6^1S_0 tworzyć drobin Hg_2 w stanie związanym /bound/. Energia dysocjacji takich drobin w niektórych przypadkach przekracza 1 eV. W szczególności istnieje ogólne przekonanie, że drobin Hg_2 w stanach wzbudzonych, odpowiedzialnych za pasma fluorescencji 4850 Å i 3350 Å, powstają z połączenia atomów $Hg(6^3P_0) + Hg(6^1S_0)$ oraz $Hg(6^3P_1) + Hg(6^1S_0)$.

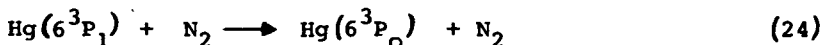
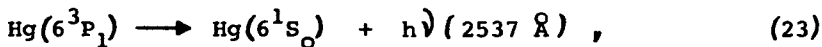
Odpowiednie krzywe potencjalne dotyczące interesujących nas stanów energetycznych drobin Hg_2 przedstawia rysunek 15. Pierwszym krokiem w procesie prowadzącym do emisji fluorescencji przez drobin Hg_2 jest absorpcja rezonansowego promieniowania rtęci przez atomy w stanie podstawowym 6^1S_0 :



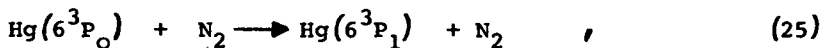
Zakładając, że można pominąć zderzeniowe gaszenie atomów rtęci w stanach 6^3P_1 i 6^3P_0 w zderzeniach z drobinami azotu [54,89] do stanu podstawowego 6^1S_0 , istnieją dwa możliwe procesy zaniku populacji atomów $Hg(6^3P_1)$:



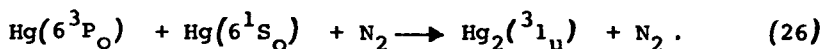
Rys. 15. Krzywe potencjalne związane z pasmami 4850 Å i 3350 Å fluorescencji drobin Hg_2



Atomy metatrwałe $\text{Hg}(6^3P_0)$ mogą być albo przeniesione ponownie do stanu 6^3P_1 :

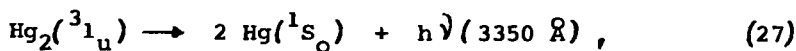


lub łączą się z atomem rtęci w stanie podstawowym tworząc drobinę Hg_2 w zderzeniu potrójnym:

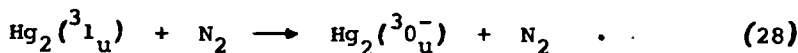


Tworzenie się drobin Hg_2 w stanie 31_u , jako wynik tego typu zderzeń, wyjaśnił Mrozowski [1]. Dla małych odległości między jądrami drobin Hg_2 , stany wzбудzone $^30_u^-$ i 31_u przechodzą

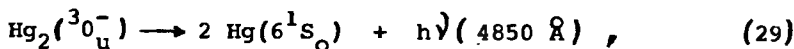
w pojedynczy stan ${}^3\Sigma_u^+$ /przypadek Hunda (a) /. Obszar ten leży poniżej granicy dysocjacji stanu ${}^3O_u^-$, stąd powstające drobin Hg₂ z połączenia Hg(6^3P_0) + Hg(6^1S_0) winny zaludnić obydwa stany drobinowe równomiernie. Z uwagi na to, że energia dysocjacji drobin w stanie 3I_u znacznie przewyższa energię w miejscu chwilowego zbliżenia jąder drobin, w którym stany ${}^3O_u^-$ i 3I_u przechodzą w zdegenerowany stan ${}^3\Sigma_u^+$, stabilizacja za pośrednictwem zderzeń winna wystąpić wyraźniej głównie w stanie 3I_u . Można wobec tego założyć, że populacja atomów w stanie 3I_u zanika albo na skutek emisji spontanicznej dając przyczynek do pasma 3350 Å:



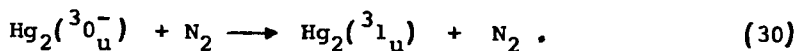
lub w wyniku przekazania energii do stanu ${}^3O_u^-$ w zderzeniach z drobinami N₂:



Drobin w stanie ${}^3O_u^-$ mogą rozpadać się albo drogą emisji spontanicznej dając przyczynek do powstawania pasma 4850 Å:



lub przeniesione zostaną ponownie do stanu 3I_u w zderzeniach z drobinami N₂:

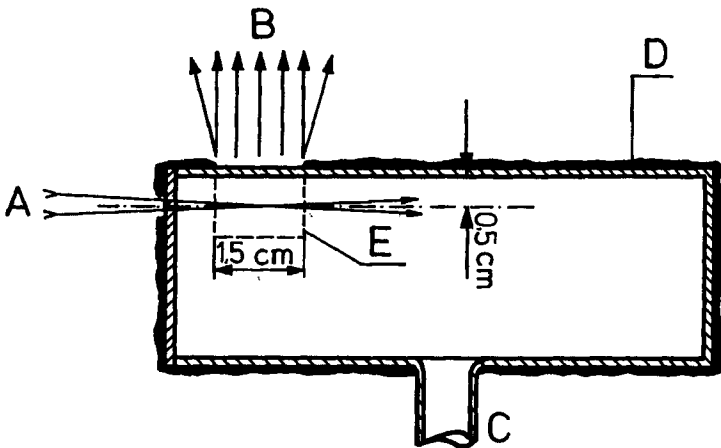


Przejście promieniste ze stanu ${}^3O_u^-$ do stanu podstawowego ${}^1\Sigma_g^+$ jest wzbronione, lecz dla małych odstępów międzyjądrowych, przy których stany ${}^3O_u^-$ i 3I_u przechodzą w jeden stan ${}^3\Sigma_u^+$, prawdopodobieństwo przejścia może być rzędu 10^{-7} s^{-1} dzięki zmianie sprzężenia od przypadku Hunda (c) do (a). Ponieważ drgające metatrwałe drobin w stanie ${}^3O_u^-$ mogą przejść do stanu podstawowego ${}^1\Sigma_g^+$ i emitować światło tylko w czasie największego zbliżenia obydwu jąder, pasmo 4850 Å emitowane jest głównie przez drobin o wysokich energiach oscylacyjnych. Obserwowany czas życia rzędu milisekund jest średnią wartością, zależną od średniej energii oscylacji gazu Hg₂, a więc od temperatury. Dla stanu 3I_u należy oczekiwać stałego prawdopodo-

bieństwa przejścia spontanicznego, porównywalnego z prawdopodobieństwem przejścia $\text{Hg}(^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg}(^1\text{S}_0)$ w całym zakresie odległości międzyjądrowych drobin $[18,44]$.

4.2. Wpływ dyfuzji na mierzone czasy gaśnięcia fluorescencji drobin Hg_2

W opisanym doświadczeniu wiązkę światła wzbudzającego ogniskowano w niewielkiej odległości od prostokątnego narożnika, utworzonego przez okienko wejściowe i obserwacyjne komórki fluorescencyjnej. Taka geometria, przedstawiona na rysunku 16, miała na celu osiągnięcie kompromisu między zjawiskiem uwięzienia promieniowania rezonansowego 2537 \AA a dyfuzją wzbudzonych drobin Hg_2 do ścianek naczynia lub granic obszaru obserwacji. Wpływ dyfuzji na mierzone czasy gaśnięcia fluores-



Rys. 16. Komórka fluorescencyjna. A - wiązka światła wzbudzającego, B - wiązka światła fluorescencji, C - wyprowadzenie ramienia bocznego, D - warstwa akwadażu, E - umowna przestrzeń cylindryczna przyjęta do rozważań o wpływie dyfuzji drobin Hg_2 na mierzone czasy zaniku fluorescencji drobin rtęci.

cencji drobinowej można uwzględnić w podobny sposób, jak to ma miejsce w pomiarach czasów relaksacji orientowanych optycznie momentów magnetycznych atomów w stanie podstawowym, w zewnętrznym stałym polu magnetycznym. Mierzone czasy relaksacji zależą od geometrii komórki, sposobu wzbudzania i detekcji, ro-

dzaju i ciśnienia gazu buforującego. W większości przypadków dyfuzja zorientowanych optycznie atomów do ścianek naczynia stanowi główną przyczynę zmiany całkowitej magnetyzacji układu oraz zaniku "spójności fazowej" /jeśli została ona wprowadzona np. polem częstości radiowej/ [100].

Rozwiązania równań dyfuzji w zastosowaniu do zjawisk relaksacji, zarówno dla komórki kulistej [102,103], jak i komórki cylindrycznej [101,104], wskazują na istnienie szeregu składowych wykładniczych /modów/ relaksacji, spowodowanych dyfuzją.

Można z dość dobrym przybliżeniem założyć, że geometria komórki, przedstawiona na rysunku 16, posiada symetrię cylindryczną. Wiązka wzbudzająca rozchodzi się wzdłuż osi cylindra, zaś detekcja odbywa się prostopadle do osi. Szybkość zmian gęstości wzbudzonych drobin Hg₂ pod wpływem dyfuzji określa równanie:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (31)$$

gdzie:

$$D = D_0 (p_0/p), \quad (32)$$

zaś D₀ - współczynnik dyfuzji drobin Hg₂ w azocie pod ciśnieniem p₀ = 760 tor, p - aktualne ciśnienie azotu w komórce / w torach/. Rozwiązanie równania (31) w przypadku symetrii cylindrycznej i warunku brzegowego n = 0 na ściankach umownego cylindra /oznaczonego na rysunku 16 linią kreskowaną/, przedstawia się następująco:

$$n(t) = n_0 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} A_{i\nu} e^{-\Gamma_{i\nu} t} \quad (33)$$

gdzie:

$$\Gamma_{i\nu} = \left[\mu_1^2(2\nu + 1)^2 / L^2 + \mu_1^2 / r^2 \right] D_0 (p_0/p) \quad (34)$$

$$A_{i\nu} = \left[\Gamma_{i\nu}^{-1} J_1(\mu_{1r} \frac{r_p}{r}) J_1(\mu_{1r} \frac{r_a}{r}) / \left[\mu_1^2(2\nu + 1) J_1(\mu_1) \right]^2 \right] \quad (35)$$

J₁(x) jest funkcją Bessela pierwszego rzędu, zaś μ₁ - i-tym miejscem zerowym równania J₀(x) = 0. Ponadto L - długość cylindra, r - promień cylindra, r_p - promień wiązki wzbudzającej, r_a -

promień wiązki detekcyjnej. Równania (34) i (35) są tylko wówczas poprawne, gdy gęstość drobin Hg_2 jest bardzo mała w porównaniu z gęstością azotu. W opisywanym doświadczeniu warunek ten jest dobrze spełniony.

Ograniczając się tylko do pierwszego członu szeregu (33), otrzymamy prosty zanik wykładniczy gęstości drobin o stałej czasowej:

$$\Gamma_d = \left[\pi^2/L^2 + \mu_1^2/r^2 \right] D_o(p_o/p) \quad (36)$$

Wówczas szybkość zmiany gęstości drobin Hg_2 pod wpływem dyfuzji opisuje równanie:

$$\frac{dn}{dt} = -\Gamma_d n \quad (37)$$

Zgodnie ze wzorem (36), Γ_d można wyrazić:

$$\Gamma_d = \frac{K_d}{p} \text{ s}^{-1} \quad (38)$$

gdzie:

p oznacza ciśnienie azotu w torach. K_d jest stałą, zależną od geometrii komórki oraz współczynnika dyfuzji D_o i dającą się wyznaczyć doświadczalnie:

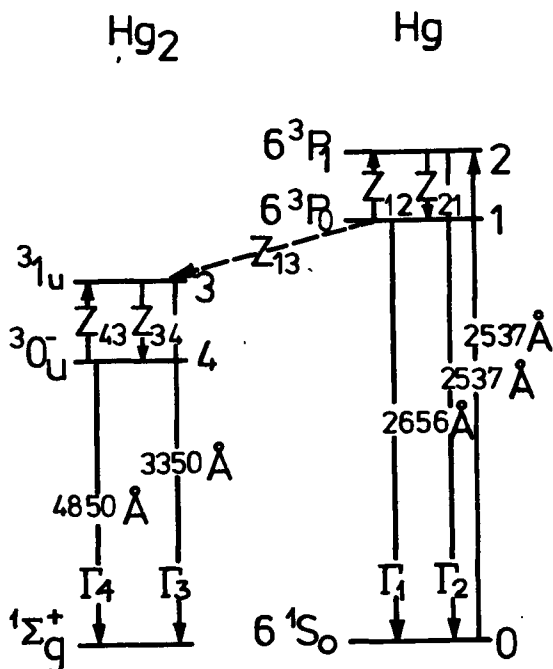
$$K_d = \left[\pi^2/L^2 + \mu_1^2/r^2 \right] D_o p_o \text{ tor} \cdot \text{s}^{-1} \quad (39)$$

przy czym $\mu_1 = 2,40483$.

Znajomość geometrii układu oraz K_d umożliwia wyznaczenie współczynnika dyfuzji D_o drobin Hg_2 w azocie. Zgodnie z zaproponowanym w punkcie 4 modelem, współczynnik D_o dotyczy drobin Hg_2 w stanie metatrwałym $^3_0^-$.

4.3. Równania kinetyczne populacji atomów i drobin w różnych stanach energetycznych

Odpowiednie poziomy atomowe i drobinowe, jak również różne procesy promieniste i zderzeniowe, które przedyskutowano wyżej, przedstawia rysunek 17. Dla uproszczenia założono, że zderzeniowe gaszenie wzbudzonych atomów i drobin do stanu podstawowego oraz zderzeniowa dysocjacja drobin Hg_2 nie odgrywa większej roli. Uwzględniono dyfuzję drobin do ścianek umownego cylindra /punkt 4.2./, lecz pominięto dyfuzję wzbudzonych a-



Rys. 17. Schemat poziomów atomowych i drobinowych oraz procesów związanych z fluorescencją Hg_2 i poświatą 2537 Å

tomów, gdyż ta ostatnia nie miała zauważalnego wpływu na mierzone czasy gaśnięcia poświaty 2537 Å.

Odpowiadające omówionym w punkcie 4.1. procesom równania kinetyczne populacji n_i atomów i drobin w różnych stanach są następujące:

$$\dot{n}_1 = -(\Gamma_1 + z_{12} + z_{13})n_1 + z_{21}n_2 \quad (40)$$

$$\dot{n}_2 = -(\Gamma_2 + z_{21})n_2 + z_{12}n_1 \quad (41)$$

$$\dot{n}_3 = -(\Gamma_3 + \Gamma_d + z_{34})n_3 + z_{43}n_4 + z_{13}n_1 \quad (42)$$

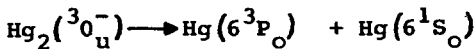
$$\dot{n}_4 = -(\Gamma_4 + \Gamma_d + z_{43})n_4 + z_{34}n_3 \quad (43)$$

gdzie:

wskaźniki 1,2,3,4 oznaczają odpowiednie stany $\text{Hg}(6^3P_0)$, $\text{Hg}(6^3P_1)$,

$\text{Hg}_2(^31_u)$, $\text{Hg}_2(^30_u^-)$, Z_{ij} reprezentuje liczbę zderzeń na jeden atom lub drobinę w stanie i , powodujących przejście do stanu j , wreszcie Γ_i są stałymi czasowymi zaniku spontanicznego atomów lub drobin w stanach i / $\Gamma_i = \frac{1}{\tau_i}$.

W równaniach (40)-(43) nie uwzględniono członów odpowiedzialnych za procesy dysocjacji drobin, w szczególności za proces:



Za przyjęciem takiego uproszczenia przemawiał fakt, iż doświadczalnie obserwowano znacznie krótsze czasy gaśnięcia poświaty 2537 Å w porównaniu z długimi, jednakowymi czasami gaśnięcia pasm 4850 Å i 3350 Å. W przypadku pełnego sprzężenia równań (40)-(43) winno się obserwować jedną stałą czasową gaśnięcia zarówno dla poświaty 2537 Å jak i pasm drobin Hg_2 .

4.3.1. Rozwiązania dla $n_1(6^3P_0)$ i $n_2(6^3P_1)$

Sprzężone równania (40) i (41) prowadzą po rozdzielaniu do dwóch równań różniczkowych, analogicznych do równań opisujących dwa sprzężone oscylatory harmoniczne, tłumione i aperiodyczne, o jednakowych stałych czasowych zaniku:

$$\ddot{n}_1 + (R_1 + R_2)\dot{n}_1 + (R_1R_2 - Z_{21}Z_{12})n_1 = 0 \quad (44)$$

$$\ddot{n}_2 + (R_1 + R_2)\dot{n}_2 + (R_1R_2 - Z_{21}Z_{12})n_2 = 0 \quad (45)$$

gdzie:

$$R_1 \equiv \Gamma_1 + Z_{12} + Z_{13}; \quad R_2 \equiv \Gamma_2 + Z_{21} \quad (46)$$

Populacje n_1 i n_2 spełniają równania różniczkowe, których rozwiązania różnią się jedynie amplitudą:

$$n_1 = Ae^{-\Gamma_m t} + Be^{-\Gamma'_m t} \quad (47)$$

$$n_2 = A'e^{-\Gamma_m t} + B'e^{-\Gamma'_m t} \quad (48)$$

gdzie:

$$\Gamma_m = \frac{R_1 + R_2}{2} - \frac{1}{2} \left[(R_2 - R_1)^2 + 4Z_{12}Z_{21} \right]^{1/2} \quad (49)$$

$$\Gamma'_m = \frac{R_1 + R_2}{2} + \frac{1}{2} \left[(R_2 - R_1)^2 + 4Z_{12}Z_{21} \right]^{1/2} \quad (50)$$

Amplitudy A, B, A', B' są funkcjami natężenia światła wzbudzającego, współczynnika absorpcji linii 2537 Å, $\Gamma_1, \Gamma_2, Z_{12}, Z_{21}, Z_{13}$.

Γ'_m reprezentuje składową krótkotrwałą, zaś Γ_m - składową długotrwałą zaniku poświaty 2537 Å. W zakresie wybranego czasu obserwacji przetwornika czasowo-amplitudowego /1 ms/, tylko składowa długotrwała mogła być obserwowana, gdyż Γ'_m jest rzędu $10^7 s^{-1}$ lub większe [54]. W ten sposób można było założyć, że populacja atomów w stanie 6^3P_0 zanika ze stałą czasową Γ_m :

$$n_1 = A e^{-\Gamma_m t} \quad (51)$$

Z równań (47) i (48) wynika, że Γ_m odpowiada dokładnie stałej czasowej, związanej z poświatą 2537 Å, obserwowaną w doświadczeniu.

4.3.2. Rozwiązania dla $n_3(^31_u)$ i $n_4(^30_u^-)$

Rozdzielenie równań (42) i (43), po uprzednim podstawieniu równania (51), prowadzi do dwóch niejednorodnych równań różniczkowych. Są one analogiczne do układu równań opisujących dwa sprzężone oscylatory harmoniczne, tłumione, wymuszone i aperiodyczne o jednakowych stałych czasowych zaniku:

$$\ddot{n}_3 + (R_3 + R_4)\dot{n}_3 + (R_3R_4 - Z_{43}Z_{34})n_3 = Z_{13}A(R_4 - \Gamma_m)e^{-\Gamma_m t} \quad (52)$$

$$\ddot{n}_4 + (R_3 + R_4)\dot{n}_4 + (R_3R_4 - Z_{43}Z_{34})n_4 = Z_{13}Z_{34}Ae^{-\Gamma_m t} \quad (53)$$

gdzie:

$$R_3 \equiv \Gamma_3 + \Gamma_d + z_{34} ; \quad R_4 \equiv \Gamma_4 + \Gamma_d + z_{43} ; \quad \Gamma_d = \frac{K_d}{p} \quad (54)$$

Rozwiązania równań (52) i (53) różnią się jedynie członami amplitudowymi:

$$n_3 = \alpha e^{-\Gamma_b t} + \beta e^{-\Gamma_b' t} + \delta e^{-\Gamma_m t} \quad (55)$$

$$n_4 = \alpha' e^{-\Gamma_b t} + \beta' e^{-\Gamma_b' t} + \delta' e^{-\Gamma_m t} \quad (56)$$

gdzie:

$$\Gamma_b = \frac{R_3 + R_4}{2} - \frac{1}{2} \left[(R_3 - R_4)^2 + 4z_{34}z_{43} \right]^{1/2} \quad (57)$$

$$\Gamma_b' = \frac{R_3 + R_4}{2} + \frac{1}{2} \left[(R_3 - R_4)^2 + 4z_{34}z_{43} \right]^{1/2} \quad (58)$$

Amplitudy $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ są funkcjami $A, \Gamma_m, \Gamma_3, \Gamma_4, z_{43}, z_{34}$.
Równania (57) i (58) wskazują na to, że w wyniku wielu procesów zderzeniowych populacje drobin Hg_2 w stanach 3_1u i $^3_0u^-$ winny zanikać z tymi samymi stałymi czasowymi, długotrwałą Γ_b i krótkotrwałą Γ_b' . Powszechnie uważa się, że stała Γ_3 zaniku drobin w stanie 3_1u jest nie mniejsza niż $10^7 s^{-1}$ [18,44]. W związku z tym Γ_b' opisane równaniem (58) nigdy nie jest mniejsze od Γ_3 i nie można obserwować zaniku składowej krótkotrwałej ze stałą czasową Γ_b' w wybranym zakresie czasowym /4 ms, 8 ms/ przetwornika czasowo-amplitudowego. Z tego względu wyrażenia na zależności czasowe populacji n_3 i n_4 przyjmują postać:

$$n_3 \approx \alpha e^{-\Gamma_b t} + \delta e^{-\Gamma_m t} \quad (59)$$

$$n_4 \approx \alpha' e^{-\Gamma_b t} + \delta' e^{-\Gamma_m t} \quad (60)$$

Oznacza to, że obserwowane w doświadczeniu niewykładnicze zmia-

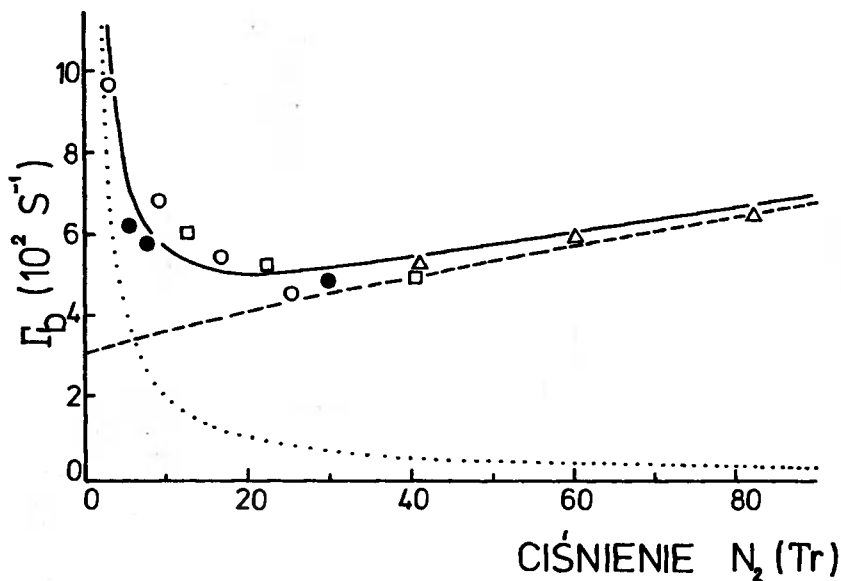
ny natężeń pasm 4850 Å i 3350 Å, opisane są dwiema składowymi wykładniczymi o stałych czasowych Γ_b i Γ_m . Zostało to potwierdzone eksperymentalnie, jak również i to, że stała Γ_m , związana z zanikiem populacji atomów w stanie 3P_0 jest identyczna ze stałą zaniku poświaty 2537 Å.

4.4. Analiza wyników doświadczalnych

Dla dalszego sprawdzenia zgodności proponowanego modelu z wynikami doświadczalnymi, dopasowano równanie (57), przewidujące zmianę stałej czasowej zaniku Γ_b w zależności od ciśnienia azotu, do krzywej uzyskanej eksperymentalnie. Przed przystąpieniem do analizy konieczne było określenie wpływu dyfuzji wzbudzonych drobin Hg₂ na stałą zaniku Γ_b . Rysunek 18 przedstawia dodatkowe wyniki eksperymentalne otrzymane przy znacznie niższych ciśnieniach azotu, jak również część wyników z rysunku 13. W tych niskociśnieniowych pomiarach stała Γ_b określona była z krzywych gaśnięcia pasma fluorescencji 3350 Å, ponieważ pasmo 4850 Å stawało się zbyt słabe, aby można było je rejestrować poniżej 30 torów. Dokonano wstępnego dopasowania równania (57) metodą najmniejszych kwadratów do punktów doświadczalnych z uwzględnieniem członu dyfuzyjnego $\Gamma_d = K_d/p$. Rysunek 18 pokazuje to najlepsze dopasowanie, jak również indywidualny przyczynek pochodzący od równania (57) z pominięciem członu Γ_d , wreszcie przyczynek od samego członu Γ_d . W wyniku analizy otrzymano wartość $K_d = (1976 \pm 169)$ tor⁻¹. Wartości tej użyto następnie do korekcji punktów przedstawionych na rysunku 13. Poprawka wynosiła około 10% przy najniższym ciśnieniu azotu 41 torów, a następnie gwałtownie malała ze wzrostem ciśnienia azotu.

Korzystając z numerycznie wyznaczonej stałej K_d , wzoru (39) oraz pamiętając, że $p_0 = 760$ torów, otrzymujemy wyrażenie na współczynnik dyfuzji drobin Hg₂ w azocie pod normalnym ciśnieniem w temperaturze T:

$$D_{O}^T = \frac{1976}{760 \left[\pi^2/L^2 + 5,8/r^2 \right]} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (61)$$



Rys. 18. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia N_2 w zakresie małych ciśnień. Punkty \square , \circ , \bullet pochodzą z różnych pomiarów, zaś punkty \triangle wzięte są z rysunku 13. Linia ciągła reprezentuje równanie (57). Linia kropkowana opisuje człon K_2/p . Linia kreskowana jest różnicą dwóch powyższych krzywych

gdzie:

L i r wyrażone są w cm, Przyjmując dla rozpatrywanej geometrii $L = 1,5$ cm oraz $r = 0,5$ cm /rys. 16/, $D_o^{433} = 0,094$ cm²/s.

Redukując D_o^T do temperatury $T_o = 273$ K za pomocą wzoru:

$$\frac{D_o^T}{D_o^{T_o}} = \left(\frac{T}{T_o} \right)^\alpha \quad (62)$$

gdzie:

$\alpha = 2$ [99], otrzymamy $D_o^{T_o} = 0,037 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Dla porównania, współczynnik dyfuzji dla układu atom Hg - dróbina N_2 zmierzony innymi metodami [99] wynosi $D_o^{T_o} = 0,119 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Otrzymany dla drobin Hg_2 rezultat należy uważać za poprawny jedynie co do rzędu wielkości, ze względu na zastosowanie przybliżenia o geometrii cylindrycznej obszaru obserwacji w komórce fluorescencyjnej /pkt.4.2/.

Po wprowadzeniu poprawek na dyfuzję, wyniki z rysunku 13 wykorzystano do analizy równania (57) z pominięciem członu Γ_3 . W obliczeniach przyjęto początkowo Γ_3 równe $\Gamma_2/\Gamma_2=8,54 \cdot 10^6 s^{-1}$. Obliczone wartości Z_{34} , Z_{43} i Γ_4 zawarte są w tabelicy 2 wraz z odchyleniami standardowymi tych wartości. Krzywa ciągła na rysunku 13 reprezentuje równanie (57) z wyżej wymienionymi parametrami. Zgodność dopasowania do punktów doświadczalnych jest bardzo dobra. Dla sprawdzenia czułości parametrów na założone wartości Γ_3 , te ostatnie zmieniano w granicach od $3 \cdot 10^6 s^{-1}$ do $3 \cdot 10^7 s^{-1}$, przy czym analizę najmniejszych kwadratów powtarzano dla każdej wartości Γ_3 w celu uzyskania odpowiednich wartości pozostałych parametrów. Wyniki dla dwóch skrajnych przypadków zostały zawarte również w tabelicy 2. W całym zakresie Γ_3 odchylenie standardowe dopasowania /overall standard deviation/ nie uległo zmianie, stąd z powyższych danych nie można wyciągać jakichkolwiek wniosków o dokładnej wartości Γ_3 . Z tabelicy 2 wynika, że chociaż Γ_3 zmienia się o czynnik 10, wartości uzyskane dla Γ_4 i Z_{43} nie ulegają zmianie więcej niż o 1%. Natomiast Z_{34} zmienia się również o czynnik 10 podobnie jak założona wartość Γ_3 . Ostatecznie można uznać, że nieznanie dokładnej wartości Γ_3 nie ma istotnego wpływu na otrzymane wartości Γ_4 i Z_{43} .

Za pomocą wyżej opisanej aparatury koincydencji opóźnionych, przeprowadzono próbę pomiaru Γ_3 przez napromieniowanie czystej pary rtęci o dużej gęstości linią światła 3371 Å z impulsowego lasera azotowego /szerokość impulsu 7,5 ns/ w nadziei bezpośredniego optycznego wzbudzenia stanu drobinowego $Hg_2(^3 1_u)$. Konstrukcja komórki ograniczała maksymalne ciśnienie par rtęci do 1 atmosfery. W tych warunkach nie udało się zaobserwować fluorescencji drobin Hg_2 . Obserwacje w podobnych warunkach poczynili Lennuier i Crenn [20-22] stwierdzając, że przy wzbudzaniu par rtęci światłem o długości fali większej od 3300 Å fluorescencja pasma 3350 Å była bardzo słaba. Brak zadawalającej absorpcji w obecnym doświadczeniu należy prawdopodobnie

Tablica 2

Parametry otrzymane z dopasowania /metodą najmniejszych kwadratów/
równania (57) do punktów doświadczalnych z rysunku 13. N oznacza
gęstość azotu

Przyjęta wartość Γ_3 (s ⁻¹)	Γ_4 (s ⁻¹)	Z_{43} (s ⁻¹)	Z_{34} (s ⁻¹)	Odchylenia standardowe rozkładu reziduum względem obliczonej krzywej $\Gamma_p = f(p_{N2})$ (s ⁻¹)
$8,54 \times 10^6$	223 ± 38	$(3,24 \pm 0,38) \times 10^{-16} N$	$(1,38 \pm 0,22) \times 10^{-12} N$	22,2
$3,00 \times 10^6$	223 ± 38	$(3,24 \pm 0,37) \times 10^{-16} N$	$(6,95 \pm 0,77) \times 10^{-13} N$	22,2
$3,00 \times 10^7$	222 ± 40	$(3,24 \pm 0,39) \times 10^{-16} N$	$(7,05 \pm 0,82) \times 10^{-12} N$	22,2

bnie przypisać względnie stromemu nachyleniu krzywej potencjalnej stanu Hg₂(¹Σ_g⁺) w obszarze możliwego przejścia, jak również małej szerokości połówkowej wzbudzonego promieniowania.

Należy mieć na uwadze również to, że efektywne wartości Γ_3 i Γ_4 uzyskane w doświadczeniu zawierają także zderzeniowe procesy depopulacyjne, w których drobiny azotu nie biorą udziału. Dlatego wartość otrzymana dla Γ_4 winna być uważana za górną granicę naturalnej stałej czasowej zaniku drobin w stanie $^3_0u^-$.

Poprawna interpretacja zależności stałej zaniku Γ_m dla poświaty 2537 Å od ciśnienia azotu /rys.14/ jest utrudniona obecnością uwięzionego promieniowania rezonansowego w parze rtęci oraz zderzeniowym rozszerzeniem linii absorpcyjnej, które redukuje czas uwięzienia promieniowania, gdy ciśnienie azotu wzrasta. Dla oszacowania zmian czasu uwięzienia w zależności od ciśnienia N₂, zastosowano ogólną teorię Holsteina [62,64,65] w podobny sposób, jak to uczynił Matland [68]. Szczegóły obliczeń podano w załączniku 2. Zgodnie z tą teorią, rozszerzenie ciśnieniowe absorpcyjnej linii powoduje zwiększenie stałej czasowej zaniku promieniowania uwięzionego Γ_2^{uw} , obserwowanej pod nieobecność azotu zgodnie z zależnością:

$$\Gamma_2^{ef} = \Gamma_2^{uw} + aN \quad (63)$$

Γ_2^{ef} jest stałą czasową zaniku promieniowania uwięzionego, poprawioną ze względu na rozszerzenie ciśnieniowe, N - gęstością azotu, zaś a - współczynnikiem proporcjonalności, zależnym od przekroju czynnego na rozszerzenie linii, długości fali środka linii rezonansowej, temperatury i naturalnego czasu życia atomów w stanie wzbudzonej /załącznik 2/. Używając przekrojów czynnych na rozszerzenie, mierzonych przez Zemansky'ego [69], można było uzyskać wyrażenie na efektywną stałą czasową Γ_2^{ef} w zależności od ciśnienia p azotu w torach:

$$\Gamma_2^{ef} = (0^5 + 1,04 \times 10^4 p) s^{-1} \quad (64)$$

gdzie:

10^5 s^{-1} jest doświadczalnie zmierzoną stałą czasową zaniku w czystej parze rtęci o gęstości $7,7 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^3$. Wyrażenie Γ_2^{ef} zostało podstawione do równania (49) a następnie zastosowano metodę najmniejszych kwadratów do tegoż równania i danych doświadczalnych dla stałej zaniku Γ_m poświaty 2537 \AA . W analizie uwzględniono zasadę równowagi szczegółowej w celu wyrażenia liczby zderzeń na sekundę Z_{21} przez Z_{12} , w ten sposób eliminując jeden z szukanych parametrów /przewidziany stosunek Z_{21}/Z_{12} został sprawdzony doświadczalnie przez Pitre i innych [54]/. Wynik dopasowania przedstawia linia kropkowana na rysunku 14. Stwierdzono, że w przeciwieństwie do wyników doświadczalnych liniowa zależność Γ_m od ciśnienia N_2 występuje dla wszystkich wartości parametrów. Obserwowany przebieg wyników doświadczalnych może być jednak dobrze odtworzony przez równanie (49), jeśli założy się że Γ_2^{ef} równe jest naturalnej stałej czasowej zaniku atomów rtęci w stanie $6^3P_1 / 8,54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dopasowanie uzyskane metodą najmniejszych kwadratów reprezentuje krzywa ciągła na rysunku 14. Parametry, które otrzymano stosując dwie procedury oszacowania Γ_2 zebrane są w tabelicy 3. W odniesieniu do promienistego zaniku populacji stanu $\text{Hg} (6^3P_0)$ doświadczalnie określona wartość Γ_1 zawiera wszystkie zderzeniowe procesy depopulacyjne, w których drobiny azotu nie są zaangażowane. Jako że promienista stała zaniku atomów w stanie 6^3P_0 jest rzędu 2s [70], zderzenia atomów $\text{Hg}(6^3P_0)$ z atomami rtęci w stanie podstawowym winny wносить największy udział do Γ_1 . Ze względu na niepewność wynikającą z istnienia promieniowania uwiecznionego i rozszerzenia zderzeniowego linii rezonansowej, parametry uzyskane w analizie poświaty 2537 \AA należy uważać za poprawne tylko w odniesieniu do rzędu wielkości.

Nie wprowadzono żadnych poprawek do obserwowanych stałych zaniku Γ_m uwzględniających dyfuzję atomów metatrwałych. Wcześniejsze obserwacje [54] wykazały, że gdy wzbudzającą wiązkę zogniskowano w przybliżeniu 1 mm od okienka wyjściowego komórki /w obecnym doświadczeniu $5 \text{ mm}/$, poprawki nie przekraczały 2% przy ciśnieniu azotu 40 torów .

Czas życia τ_4 , stała k_{13} i przekroje czynne na różne procesy przekazywania wzbudzenia, wynikające z eksperymentu, ze-

Tablica 3

Parametry otrzymane z dopasowania /metodą najmniejszych kwadratów/
równania (49) do punktów doświadczalnych z rysunku 14. p oznacza
ciśnienie zaś N - gęstość azotu

Przyjęta wartość	Γ_1	Z_{13}	Z_{12}	Z_{21} obliczone z Z_{12} na podstawie zasady równowagi szczegółowej	Odczylenie stan- dardowe rozkładu reziduuów względem obliczonej krzywej $\Gamma_m = f(p_{N_2})$
(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})	(s^{-1})
$10^5 + 1,04 \cdot 10^4 p$	3008 ± 602	$(8,7 \pm 1,81) \cdot 10^{-16} N$	$(1,5 \pm 39,5) \cdot 10^{-15} N$	$(1,8 \pm 47,6) \cdot 10^{-12} N$	406
$8,54 \cdot 10^6$	1527 ± 212	$(6,9 \pm 0,69) \cdot 10^{-16} N$	$(1,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-15} N$	$(1,23 \pm 0,17) \cdot 10^{-12} N$	117

brane są w tablicy 4. Przekroje czynne Q_{ij} zostały obliczone z zależności:

$$Z_{ij} = N\bar{v}_w Q_{ij} \quad (65)$$

gdzie:

N jest gęstością drobin N_2 , zaś \bar{v}_w względną prędkością partnerów zderzeń. Niektóre wyniki otrzymane przez innych autorów podano dla porównania. W większości przypadków, gdzie prezentowane są inne wyniki, istnieje zgodność co do rzędu wielkości lub lepsza. Przekroje czynne Q_{34} i Q_{43} dla procesów $^3_1u \leftrightarrow ^3_0u$ przejść drobinowych są podobne co do rzędu wielkości do Q_{21} i Q_{12} dla analogicznych przejść atomowych $6^3P_1 \leftrightarrow 6^3P_0$. Z uwagi na uwięzienie promieniowania, te ostatnie wartości nie są tak dokładne, jak te, które określone zostały wcześniej [54, 63], lecz są poprawne co do rzędu wielkości. Całkowity przekrój czynny Q_1 /Hg - Hg/ na depopulację stanu $Hg(6^3P_0)$ w zderzeniach z atomami rtęci w stanie podstawowym obliczono przy założeniu, że stała zaniku Γ_1 była związana głównie z tym procesem.

W uzupełnieniu do ilościowych informacji podanych w tablicy 4, wyniki tych badań dostarczają argumentów na poparcie poprawności modelu mechanizmu, zgodnie z którym tworzą się drobin w stanach 3_1u i 3_0u w zasadniczych procesach opisanych równaniami (26) i (28). Powstawanie wpraw drobin w stanie 3_1u /aniżeli w stanie 3_0u / w potrójnym zderzeniu, co stanowi najważniejszy składnik modelu, pozostaje w zgodności ze zmianą stosunku natężeń $I(4850 \text{ \AA})/I(3350 \text{ \AA})$ z ciśnieniem azotu N_2 . Kładąc w równaniu (43) $n_4 = 0$ /przy założeniu $\Gamma_d = 0$ /, otrzymamy:

$$I(4850 \text{ \AA})/I(3350 \text{ \AA}) = n_4 \Gamma_4/n_3 \Gamma_3 = z_{34} \Gamma_4/\Gamma_3(z_{43} + \Gamma_4) \quad (66)$$

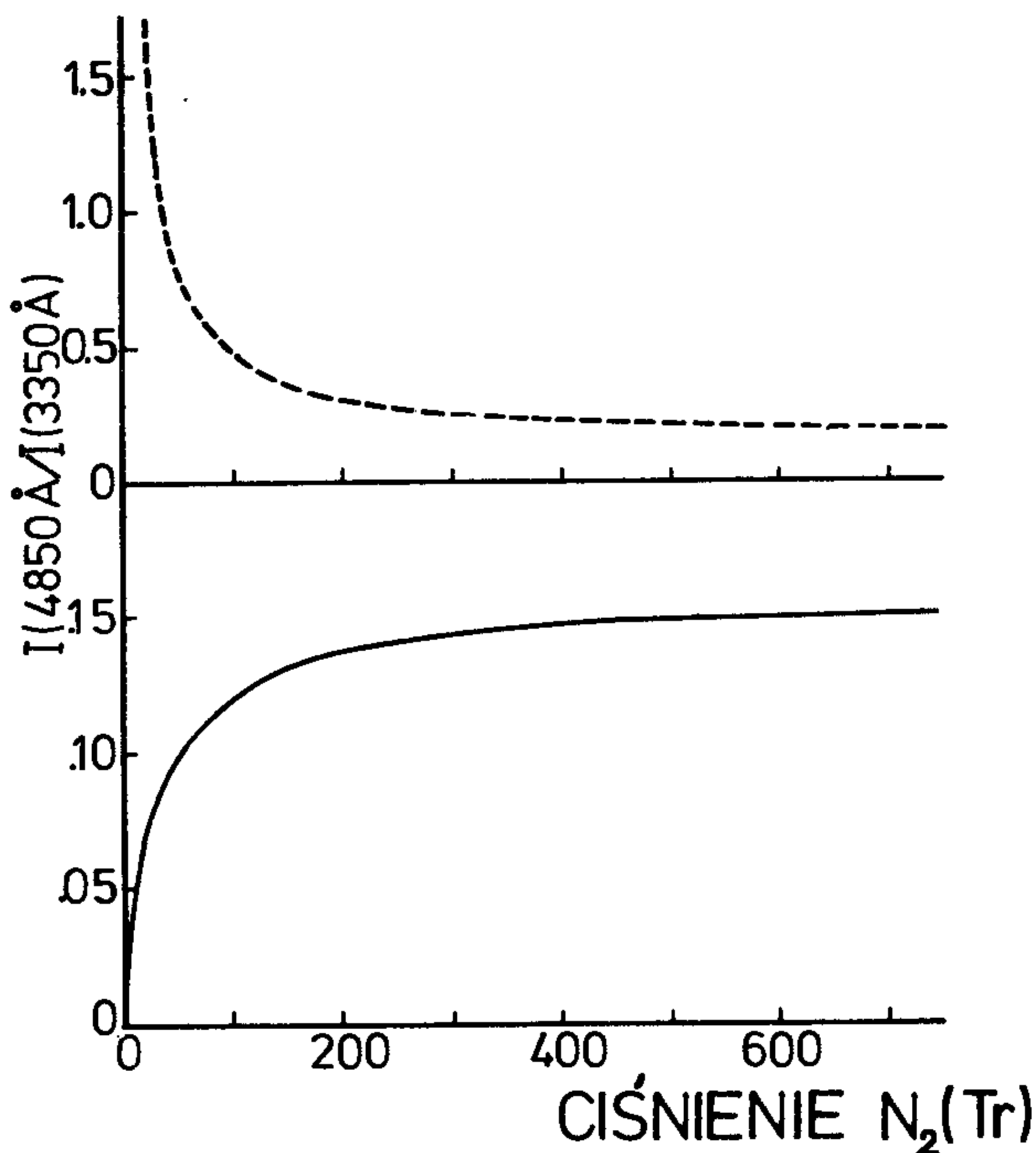
Zakładając $\Gamma_3 = \Gamma_2 = 8,54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ i podstawiając wartości Γ_4 , z_{34} i z_{43} z tablicy 2 do równania (66), otrzymujemy gwałtowny wzrost stosunku natężeń ze wzrostem ciśnienia N_2 w zakresie 0 - 100 tor. Stosunek natężeń następnie rośnie bardziej równomiernie przy wyższych ciśnieniach i wykazuje nasycenie po-

Tablica 4

Parametry promieniste i zderzeniowe związane z fluorescencją drobin Hg₂. Otrzymane wyniki: (a) dla 432 K; (b) dla 296 K; (c) dla 420 K; (d) dla 473 K; (e) atom rtęci jako trzecie ciało w miejsce drobininy azotu

Źródło	$\tau_4^{(30^-)}$ (ms)	$Q_{43}(\text{cm}^2)$	$Q_{34}(\text{cm}^2)$	$k_{1,3}$ ($\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$)	$Q_{12}(\text{cm}^2)$	$Q_{21}(\text{cm}^2)$	$Q_1(\text{Hg-Hg})$ (cm^2)
Badania własne (a)	> 4,5	$5,5 \times 10^{-21}$ ($\pm 15\%$)	$\sim 3 \times 10^{-17}$	$\sim 10^{-30}$	$\sim 10^{-20}$	$\sim 10^{-17}$	$\sim 10^{-16}$
Deech i inni [63] (1971) (b)						$7,2 \times 10^{-17}$	
Barrat i inni [74] (1966) (b)						$< 10^{-16}$	
Matland [68] (1953) (c)						$6,2 \times 10^{-17}$	
Pitre i inni [54] (1972) (b)							
Allear i inni [75] (1964) (b)							
McCoubrey [5] (1954) (d)	50						$\sim 2,4 \times 10^{-15}$
McCoubrey [5] (1954) (d)						$4,18 \times 10^{-20}$	
McAluff i in. [57] (1968) (b)			$< 4 \times 10^{-17}$				
Penzes i inni [56] (1967) (b)			$\sim 2,6 \times 10^{-15}$	$3,06 \times 10^{-30}$			
Campbell i in. [77] (1971) (b)				$10,5 \times 10^{-30}$			

wyżej 500 torów, jak to pokazuje rysunek 19. Taką własność stosunku natężeń sygnalizowaną również przez innych eksperymentatorów [56,57,71], obserwowano także jakościowo w toku obecnych badań, co wskazuje na bardziej prawdopodobne powstawanie drobin Hg_2 w stanie 31_u . Gdyby drobiny powstawały najpierw w stanie 30_u w potrójnych zderzeniach, angażując wzbudzone atomy rtęci, powyższy stosunek natężeń malałby monotonicznie ze wzrostem ciśnienia N_2 i osiągnąłby wartość graniczną przy ciśnieniu powyżej 500 torów, jak to obrazuje rysunek 19.



Rys. 19. Zależność stosunku $I(4850\text{Å})/I(3350\text{Å})$ od ciśnienia N_2 . W przypadku górnej krzywej założono, że w pierwszym powstają drobin w stanie 30_u .

V. BADANIE WPŁYWU ZDERZEŃ $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ NA POWSTAWANIE I ROZPAD DROBIN Hg_2 W MIESZANINACH $\text{Hg} - \text{N}_2$

1. Wprowadzenie

Badania podobne do opisanych w poprzednim rozdziale wykazały, że obserwowana stała czasowa Γ_b gaśnięcia pasm 4850 Å i 3350 Å zależy nie tylko od ciśnienia azotu, ale również od ustalonej gęstości par rtęci w komórce fluorescencyjnej. W związku z tym parametry zderzeniowe Z_{34} i Z_{43} , o których poprzednio założono, że zależą tylko od ciśnienia azotu, są odpowiednimi sumami parametrów odpowiedzialnych za zderzenia $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ oraz $\text{Hg}_2 - \text{N}_2$:

$$Z_{34} = Z'_{34} + Z''_{34} \quad ; \quad Z_{43} = Z'_{43} + Z''_{43} \quad (67)$$

gdzie:

Z'_{34} , Z'_{43} są liczbami zderzeń na sekundę drobin Hg_2 z drobinami N_2 , zaś Z''_{34} i Z''_{43} - liczbami zderzeń na sekundę drobin Hg_2 z atomami Hg w stanie 6^1S_0 .

Z uwagi na to, że badano zależność Γ_b od ciśnienia azotu przy stałej /możliwie małej/ gęstości par Hg , ekstrapolowana do zerowego ciśnienia azotu wartość Γ_b /przecięcie zerowe/, uważana za stałą czasową $\Gamma_4 = 1/\tau_4$ samorzutnego, promienistego rozpadu drobin Hg_2 w stanie $3^0_{u^-}$, wyraża się w rzeczywistości wzorem:

$$\Gamma_b = \Gamma_4 = \frac{R_3'' + R_4''}{2} - \frac{1}{2} \left[(R_3'' - R_4'')^2 + 4Z''_{43}Z''_{34} \right]^{1/2} \quad (68)$$

gdzie:

$R_3'' = \Gamma_3 + Z''_{34}$, $R_4'' = \Gamma_4^0 + Z''_{43}$. Dla ułatwienia założono że $\Gamma_d = 0$. Obliczenie $\Gamma_4^0 = 1/\tau_4^0$ - prawdziwej stałej czasowej samorzutnego rozpadu drobin $\text{Hg}_2(3^0_{u^-})$ wymaga ekstrapolacji do zerowego ciśnienia Hg .

W badaniach przedstawionych w tym rozdziale stosowano metodę koincydencji opóźnionych, opisaną w rozdziale IV, w celu rozszerzenia wiadomości o wzbudzonych drobinach Hg_2 . Wyznaczono czasy gaśnięcia obu pasm wzbudzonych w mieszaninach $\text{Hg}-\text{N}_2$, w funkcji

ciśnienia par rtęci. Na podstawie otrzymanych eksperymentalnie zależności możliwe było wyznaczenie przekrojów czynnych Q_{34} i Q_{43} oddzielnie dla zderzeń $Hg_2 - N_2$ jak i zderzeń $Hg_2 - Hg$. Ponadto spodziewano się, że ekstrapolacja τ_4 do zerowego ciśnienia Hg doprowadzi do uzyskania bardziej realnej wartości naturalnego czasu życia τ_4^0 drobin Hg_2 w stanie $^3_0u^-$ [73].

2. Wyniki i dyskusja

Aparatura i technika doświadczalna były identyczne z opisanymi w rozdziale IV [72]. Dużo uwagi poświęcono zachowaniu tej samej geometrii eksperymentu /rys. 16/. Gęstość nasyconej pary rtęci w komórce kontrolowano ultratermostatem i można było zmieniać ją w szerokich granicach.

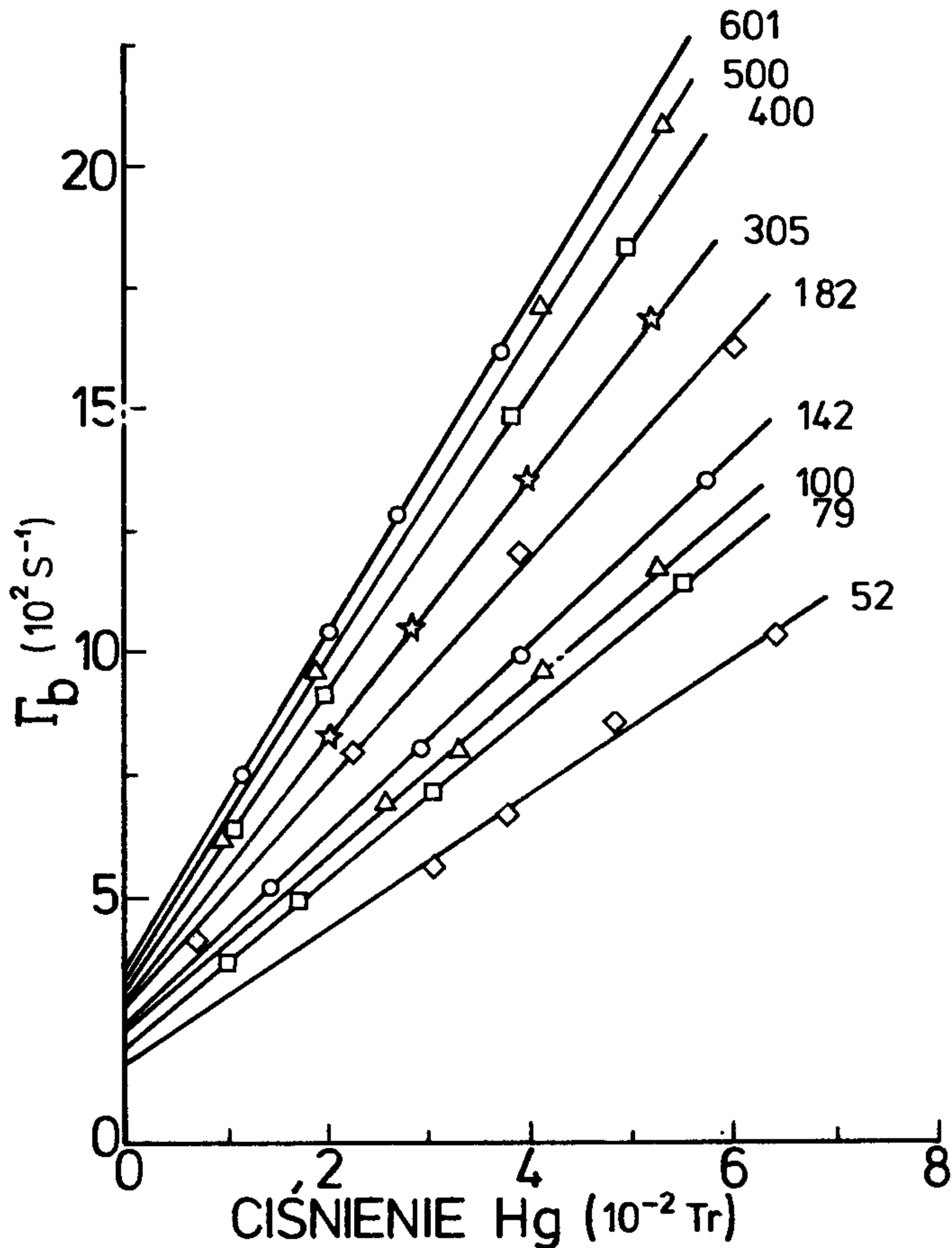
Po akumulacji kilku widm czasowych zaniku przy różnych gęstościach Hg, lecz ustalonym ciśnieniu N_2 , ramię boczne komórki fluorescencyjnej ochłodzono, zaś komórkę opróżniano przez wiele godzin w stałej temperaturze (433 ± 1) K. Ta procedura chroniła komórkę i układ próżniowy przed adsorpcją ewentualnych zanieczyszczeń na ściankach. Po napełnieniu układu nową porcją azotu i ustaleniu nowej, ściśle określonej temperatury ramienia bocznego, oczekiwano dostatecznie długi okres czasu dla ustalenia się równowagi w komórce. Zbliżenie się do stanu równowagi w komórce sygnalizowane było za pomocą samopisu rejestrującego zcałkowany sygnał z fotopowielacza.

Zgodnie z oczekiwaniem pasma 3350 \AA i 4850 \AA posiadały identyczne przebiegi czasowe gaśnięcia. Ta właściwość obu pasm, sprawdzana w szerokim zakresie ciśnień rtęci i azotu [45, 26, 5, 72], pozwalała na przeprowadzenie wszystkich pomiarów czasów gaśnięcia na drodze obserwacji tylko pasma 3350 \AA , które okazało się znacznie silniejsze w porównaniu z pasmem 4850 \AA , szczególnie dla małych ciśnień rtęci i azotu.

Analiza numeryczna krzywych gaśnięcia pasm drobin Hg_2 prowadziła do wyznaczenia dwóch składowych wykładniczych, z których składowa krótkotrwała posiadała ujemną amplitudę i charakteryzowała się tą samą stałą czasową, co stała czasowa Γ_m mierzona dla poświaty 2537 \AA . Ponadto okazało się, że Γ_m malało ze wzrostem ciśnienia rtęci i przy ciśnieniu około $7 \cdot 10^{-2}$ tora

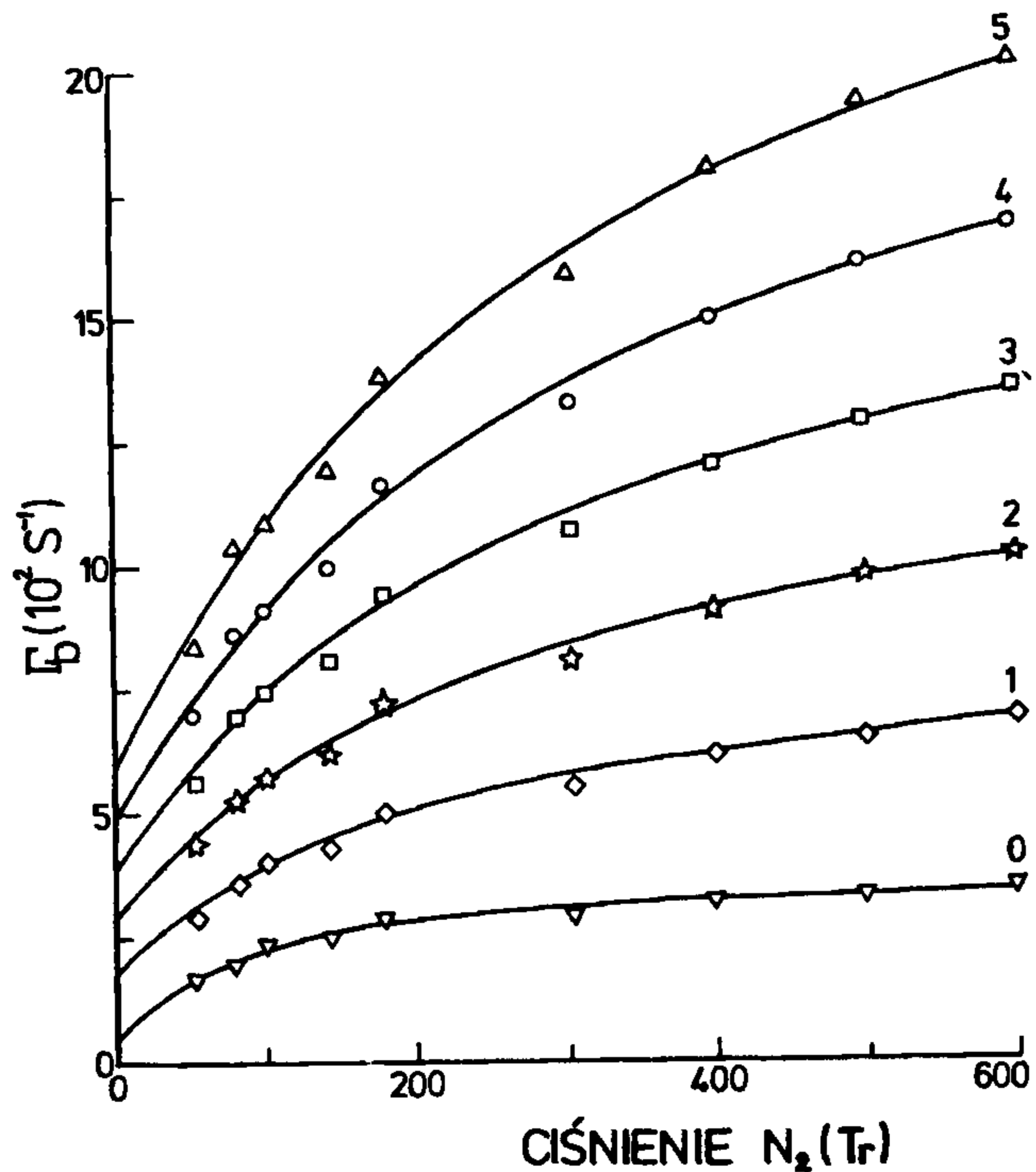
stawało się niewiele większe od Γ_b . Niewielkie różnice stałych czasowych Γ_m i Γ_b obu składowych fluorescencji drobin Hg_2 utrudniały precyzyjne rozdzielanie tych składowych metodami numerycznymi za pomocą programu FRANTIC [67]. Z tego względu pomiarów czasów gaśnięcia nie wykonywano dla ciśnień większych niż $7 \cdot 10^{-2}$ tora par rtęci.

Rysunek 20 przedstawia zmiany Γ_b w zależności od ciśnienia rtęci dla kilku ustalonych ciśnień azotu. Każdą z mierzo-



Rys. 20. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia Hg przy różnych ustalonych ciśnieniach N_2 /w torach/. Linie proste pochodzą z dopasowania funkcji liniowej do punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów

nych wartości Γ_b poprawiano ze względu na dyfuzję, uwzględniając tylko jej pierwszy mod /rozdz.IV pkt. 4.2/ oraz stosując uprzednio wyznaczoną eksperymentalnie stałą czasową pierwszego modu dyfuzji $\Gamma_d = K_d/p \text{ s}^{-1}$, gdzie $K_d = 1976 \text{ tor}\cdot\text{s}^{-1}$ zaś p oznacza ciśnienie azotu w torach. Ciągłe linie proste reprezentują wynik dopasowania parametrów równania prostej do punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Przyjmując, że Γ_b zależy liniowo od ciśnienia rtęci również poniżej $0,5 \cdot 10^{-3}$ tora, otrzymano ekstrapolowane do zerowego ciśnienia par rtęci wartości Γ_b /przecięcia zerowe/, które nie są obarczone wpływem zderzeń drobin Hg_2 z atomami rtęci w stanie 6^1S_0 . Krzywe ciągłe na rysunku 21 reprezentują kolejne /dla różnych ciśnień rtęci/ dopasowania równania (57) bez członu $\Gamma_d = K_d/p$ do punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Aby zmniej-



Rys.21. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia N_2 dla różnych wartości ciśnienia Hg /w Torr. 10^{-2} / . Krzywe ciągłe pochodzą z dopasowania r-nia (57) do punktów doświadczalnych

szyć do minimum ilość zmiennych parametrów, które ograniczają liczbę stopni swobody układu w analizie numerycznej, parametry Z_{43} i Z_{34} uzależniono tylko od ciśnienia azotu. Celem tej analizy było bowiem uzyskanie najlepszego dopasowania, oraz wyznaczenie Γ_b dla przecięcia zerowego, które jest wartością ekstrapolowaną do zerowego ciśnienia azotu przy określonym ciśnieniu rtęci.

Najniżej leżąca krzywa na rysunku 21 odpowiada zerowemu ciśnieniu rtęci a parametry zderzeniowe Z'_{34} , Z'_{43} , zgodnie z oznaczeniem (67) zależą tylko od ciśnienia azotu. Przecięcie zerowe tej krzywej odpowiada stałej czasowej Γ_4^0 promienistego zaniku drobin Hg_2 w stanie $^3_0\text{u}^-$ do stanu $^1\Sigma_g^+$. Efektywne przekroje czynne Q_{34} i Q_{43} , zdefiniowane analogicznie do przekrojów czynnych gazowo - kinetycznych, uzyskano z liczby zderzeń Z_{34} i Z_{43} przez zastosowanie równania (65). Wyniki obliczeń zebrane są w tabelicy 5, która zawiera również przekroje czynne otrzymane z analizy numerycznej krzywych z rysunku 21.

Aczkolwiek, dopasowując równanie (57) do danych doświadczalnych, świadomie pominięto wpływ zderzeń $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ na niesprężyste procesy, związane z przeprowadzaniem drobin Hg_2 ze stanu ^3_1u do $^3_0\text{u}^-$ i na odwrót, jedynie wyniki odpowiadające zerowemu ciśnieniu Hg w tabelicy 5 reprezentują prawdziwe przekroje czynne Q'_{34} i Q'_{43} w zderzeniach $\text{Hg}_2 - \text{N}_2$.

Rysunek 22 przedstawia zmiany stałej czasowej zaniku Γ_b w zależności od ciśnienia Hg przy zerowym ciśnieniu N_2 . Wartości Γ_b otrzymano z przecięć zerowych krzywych pokazanych na rysunku 21 /oraz kilku dodatkowych krzywych nie pokazanych dla jasności rysunku/ i są one zebrane w ostatniej kolumnie tabelicy 5. Krzywa ciągła reprezentuje dopasowanie równania (68) do punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Przecięcie zerowe odpowiada stałej czasowej samorzutnego zaniku Γ_4^0 dla drobin $\text{Hg}_2(^3_0\text{u}^-)$. Tak wyznaczone Γ_4^0 jest wartością dokładniejszą w porównaniu z uzyskaną na podstawie zerowego przecięcia najniższej krzywej z rysunku 21. Wyniki obliczeń numerycznych podaje tabela 6.

Widoczne jest, że przekroje czynne Q''_{34} i Q''_{43} na zderzenia $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ są około 4 rzędy wielkości większe od analogicznych przekrojów na zderzenia $\text{Hg}_2 - \text{N}_2$. Należy podkreślić, że podobnie obserwuje się duże przekroje czynne na zderzenia niesprężyste $\text{Na}(^2\text{P}) - \text{Na}(^2\text{S})$, wywołujące przejścia między poziomami

Tablica 5

Efektywne przekroje czynne na procesy $^3_0\bar{u} \leftrightarrow ^3_1u$, wywołane zderzeniami $Hg_2 - N_2$ oraz stałe Γ_4 , uzyskane z dopasowania /metodą najmniejszych kwadratów/ równania (57) do wyników z rysunku 20. Zaniedbano efekty, wynikające ze zderzeń Hg_2-Hg .

Ciśnienie par rtęci (10^{-2}Tr)	$Q'_{43}(^3_0\bar{u} \rightarrow ^3_1u)(10^{-21} \text{cm}^2)$	$Q'_{34}(^3_0\bar{u} \leftarrow ^3_1u)(10^{-17} \text{cm}^2)$	Γ_4 /z przecięć zero- wych/(s^{-1})
0	$2,3 \pm 1,0$	$6,9 \pm 3,5$	37 ± 68
0,25	$2,4 \pm 1,0$	$4,8 \pm 1,8$	81 ± 46
0,5	$2,4 \pm 1,2$	$3,8 \pm 1,6$	115 ± 51
1,0	$2,5 \pm 0,7$	$3,0 \pm 1,6$	172 ± 70
1,5	$2,8 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,7$	234 ± 44
2,0	$2,9 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,6$	284 ± 47
2,5	$3,1 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,6$	334 ± 50
3,0	$3,4 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,5$	384 ± 55
3,5	$3,8 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,5$	432 ± 56
4,0	$4,1 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,5$	479 ± 62
4,5	$4,5 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,4$	528 ± 65
5,0	$4,8 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,5$	577 ± 72

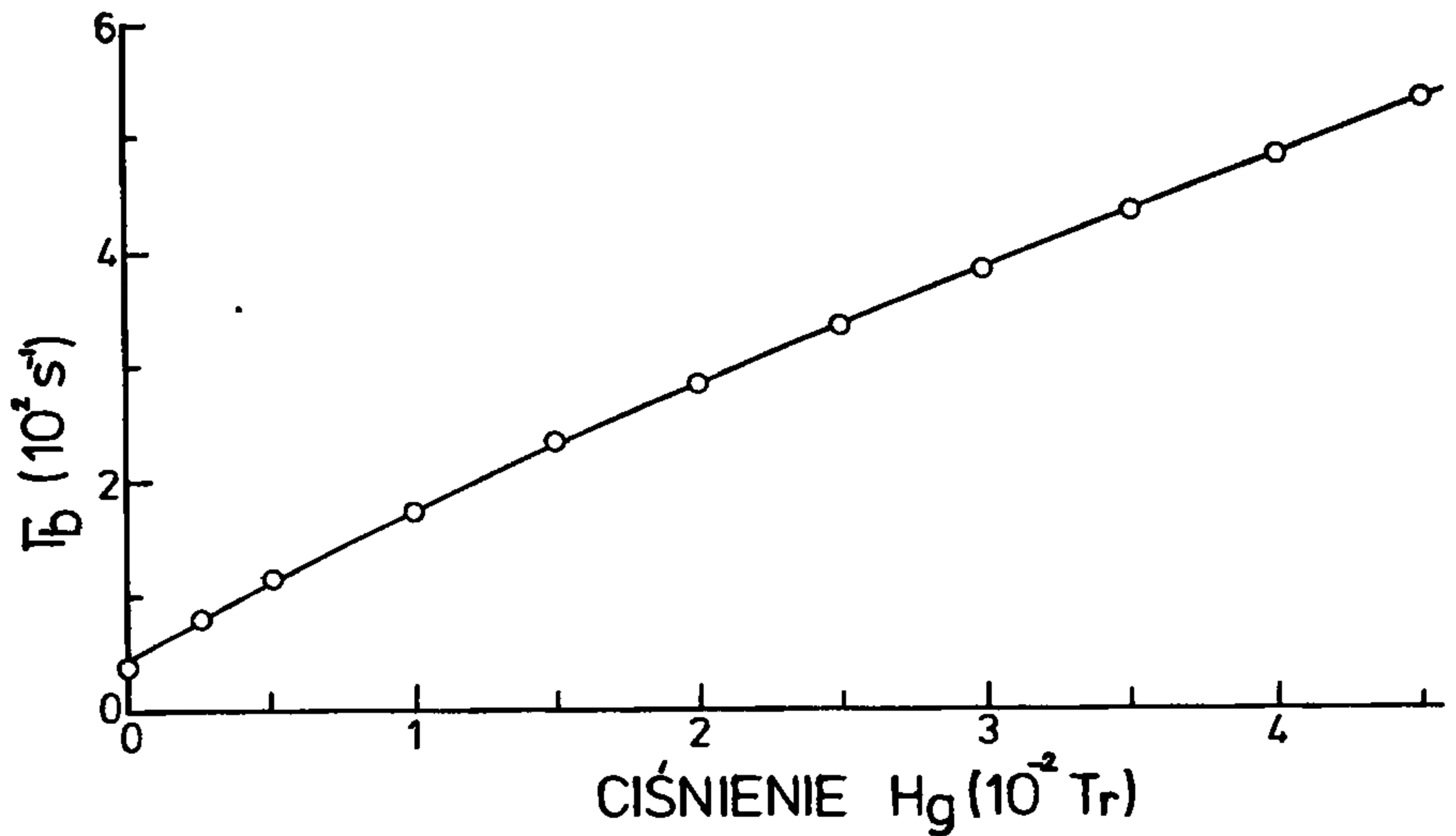
Tablica 6

Przekroje czynne Q'' na procesy $3^1_1\text{U} \leftrightarrow 3^0_0\text{U}$ wywołane zderzeniami Hg₂ - Hg oraz promienista stała zaniku Γ^0_4 otrzymana z ekstrapolacji do zerowego ciśnienia par rtęci i azotu, na podstawie danych przedstawionych na rysunku 21



/przecięcie
zerowe/

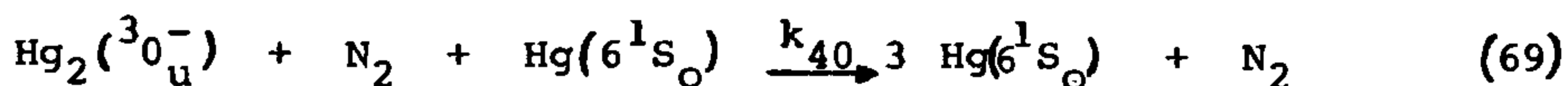
$$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (6,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (46,6 \pm 3,6) \text{ s}^{-1} \quad (21,4 \pm 1,5) \text{ ms}$$



Rys. 22. Zmiana stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 w zależności od ciśnienia Hg po ekstrapolacji do zerowego ciśnienia N_2 . Linia ciągła jest wynikiem dopasowania r-nia (68) do punktów będących zerowymi przecięciami krzywych na rysunku 21

struktury subtelnej sodu w porównaniu z analogicznymi przekrojami na zderzenia Na^2P - atom gazu szlachetnego, drobina [78]. W przypadku atomu Na duże różnice we wspomnianych przekrojach czynnych przypisuje się oddziaływaniom wymiennym, których istnienie dla układu $Hg_2 - Hg$ jest raczej wątpliwe. Większą rolę mogą tu odgrywać oddziaływania dalekiego zasięgu układu złożonego z drobin polarnej Hg_2 i atomu rtęci o symetrycznym układzie ładunku.

Dokonano próby odtworzenia linii prostych, przedstawionych na rysunku 20 stosując zawarte w tabelicy 5 i 6 wartości dla Γ_4^0 , Q_{34}' , Q_{43}' , Q_{34}'' i Q_{43}'' oraz wzory (57), (65) i (67). Okazało się, że można to uczynić zadowalająco dobrze jedynie przez wprowadzenie w równaniu (57) dodatkowego członu opisującego dysocjację drobin $Hg_2(3^0_u^-)$ w zderzeniu potrójnym, w którym obok drobin $Hg_2(3^0_u^-)$ partnerami zderzeń jest drobina N_2 i atom $Hg(6^1S_0)$:



gdzie:

k_{40} - parametr zderzenia potrójnego.

Kompletne wyrażenie na Γ_b , uwzględniające procesy zderzeniowe dwóch ciał $\text{Hg}_2 - \text{N}_2$, $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ i wspomniane zderzenia potrójne, można zapisać:

$$\Gamma_b = \frac{1}{2}(R_3 + R_4) - \frac{1}{2} \left[(R_3 - R_4)^2 + 4(z'_{34} + z''_{34})(z'_{43} + z''_{43}) \right]^{1/2} \quad (70)$$

gdzie:

$$R_3 = \Gamma_3 + z'_{34} + z''_{34} \quad ; \quad R_4 = \Gamma_4^o + z'_{43} + z''_{43} + z_{40}.$$

z_{40} reprezentuje liczbę zderzeń na sekundę na jedną drobinę $\text{Hg}_2(^3\text{O}_u^-)$, prowadzących do dysocjacji:

$$z_{40} = k_{40} N(\text{N}_2) N(\text{Hg}) \quad (71)$$

gdzie:

k_{40} jest parametrem zderzenia potrójnego, zaś $N(\text{N}_2)$ i $N(\text{Hg})$ są odpowiednio gęstościami drobin N_2 i atomów Hg. Pozostaje sprawą otwartą, czy dysocjacja drobin jest procesem bezpromienistym, czy też uważać ją można za proces wymuszonej zderzeniowo emisji pasma 4850 Å /collision induced radiation/. Taki proces postulował McCoubrey dla czystej rtęci [5] w zderzeniu potrójnym drobin $\text{Hg}_2(^3\text{O}_u^-)$ z dwoma atomami $\text{Hg}(6^1\text{S}_o)$.

Podczas dopasowywania równania (70) do punktów doświadczalnych przy ciśnieniu azotu powyżej 200 tor stało się widoczne, że choć proste na rysunku 20 mogły być dobrze odtworzone, to jednak efektywne wartości k_{40} malały ze wzrostem ciśnienia N_2 , od $2,4 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ przy ciśnieniu 79 tor N_2 do $1,1 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ przy 601 tor N_2 . Utrzymując z kolei k_{40} ściśle niezmiennione, równanie (70) przewidywało liniową zależność Γ_b od ciśnienia Hg z nachyleniem poszczególnych prostych rosnącym proporcjonalnie do ciśnienia azotu. Na rysunku 20 nachylenia linii prostych nie wzrastają liniowo z ciśnieniem

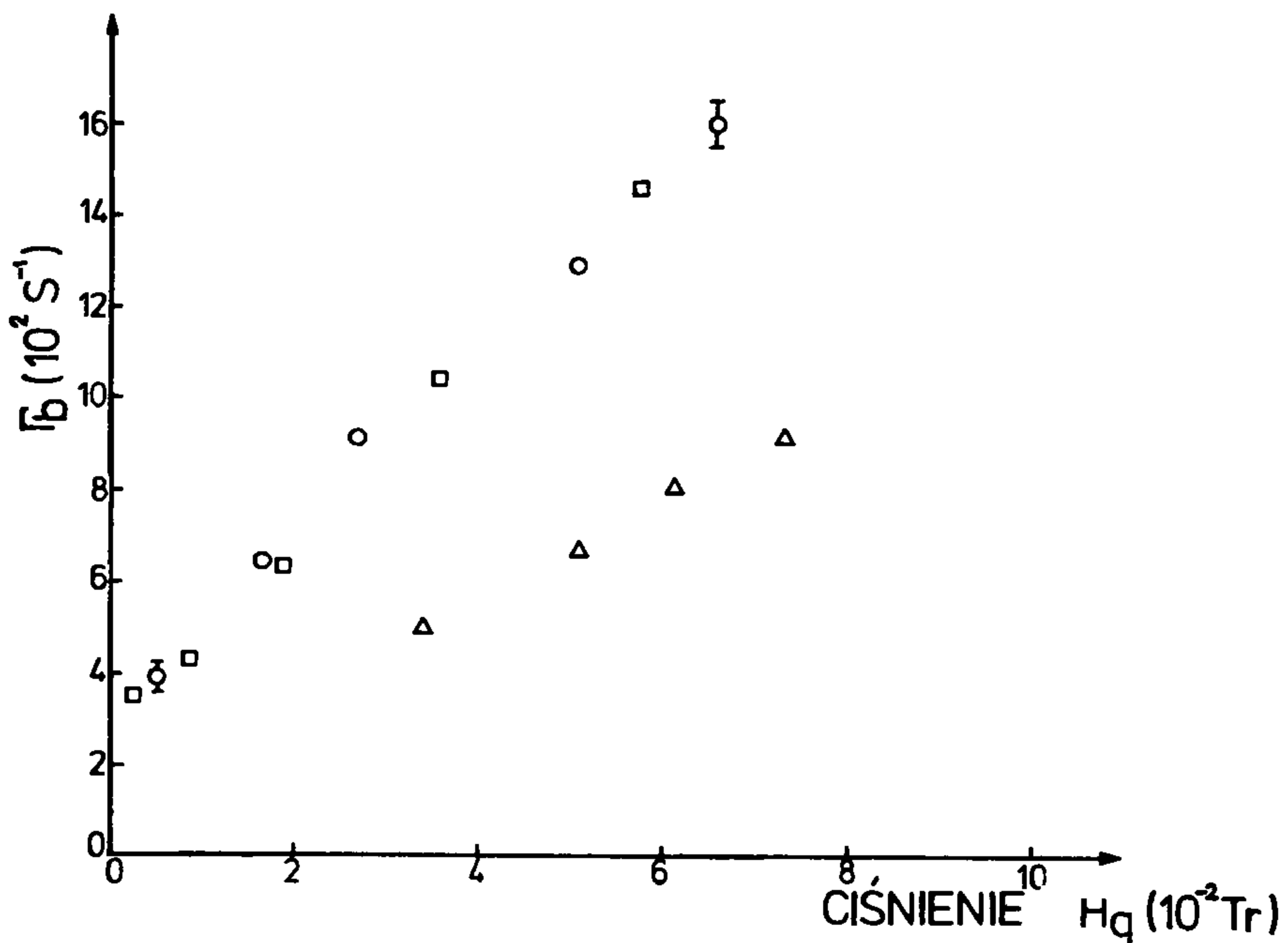
N_2 , wykazując raczej skłonność zbliżania się do pewnej granicznej wartości. Ten charakter wzrostu k_{40} przy wyższych ciśnieniach N_2 nie jest w pełni zrozumiały. Można jedynie przypuścić, że dla wyższych ciśnień azotu, drobiny Hg_2 mogą zderzać się jednocześnie z większą ilością drobin N_2 . W ten sposób niektóre zderzenia dwu lub trzech ciał mogą stać się efektywnymi zderzeniami trzech lub więcej ciał, a efektywne liczby zderzeń mogą rosnać wolniej ze wzrostem ciśnienia azotu, niż wynikałoby to ze ściśle określonej liniowej zależności. Podobny efekt nasycenia przy dużych gęstościach gazu buforującego zauważono w doświadczeniu z przekazywaniem energii wzbudzenia między atomami w stanach $4^2P_{1/2} - 4^2P_{3/2}$ dla potasu w zderzeniach K - Ar i K - Kr [79].

Pomimo trudności związanych z właściwym dopasowaniem stałej potrójnego zderzenia k_{40} do danych doświadczalnych, pozostałe wyniki zdają się dobrze potwierdzać poprawność modelu tworzenia się i rozpadu wzbudzonych drobin Hg_2 . Godna uwagi jest zbieżność otrzymanej stałej zaniku Γ_4^0 drobin w stanie $Hg_2(3^0_u^-)$ z wartością 20 s^{-1} podaną przez McCoubrey'a [5], który utożsamia ją ze stałą spontanicznego zaniku drobin w stanie $3^0_u^-$, odpowiedzialną za fluorescencję pasma 3350 \AA . Należy jednak podkreślić, że McCoubrey swoje doświadczenia przeprowadził w czystych parach rtęci, w której mechanizm tworzenia się wzbudzonych drobin Hg_2 nie uwzględnia udziału drobin N_2 .

VI. WPŁYW ZDERZEŃ ATOMÓW GAZU SZLACHETNEGO ZE WZBUDZONYMI DROBINAMI Hg_2 NA OBSERWOWANE CZASY GAŚNIĘCIA FLUORESCENCJI DROBIN RTĘCI

W rozdziale III pkt.3 podkreślano, że atomy gazów szlachetnych wykazują mały przekrój czynny na zderzeniowe przeprowadzenie atomów ze stanu 6^3P_1 do stanu 6^3P_0 . Zatem dla małych gęstości par rtęci, przy których koncentracja atomów $Hg(6^3P_0)$, uzyskana w zderzeniach $Hg(6^3P_1) - Hg(6^1S_0)$ jest zbyt niska, dodatek nawet znacznych ilości gazu szlachetnego nie pozwala na obserwację fluorescencji drobin Hg_2 .

W celu zbadania wpływu obecności atomów gazu szlachetnego na mierzone czasy gaśnięcia fluorescencji drobin Hg_2 , wykonano doświadczenie podobne do przeprowadzonego w rozdziale V. Zmierzono zależność stałej czasowej Γ_b zaniku fluorescencji Hg_2 od ciśnienia par rtęci przy ustalonym ciśnieniu azotu, równym 180 torów. Następnie powtórzono identyczne pomiary z mieszaniną $\text{N}_2 + \text{Ar}$ o tym samym łącznym ciśnieniu 130 tor Ar + 50tor N_2 . Otrzymane wyniki przedstawione są na rysunku 23. Widoczne jest, że w obu przypadkach punkty doświadczalne układają się w granicach błędu pomiaru na tej samej prostej, podobnej do prostych z rysunku 20. Punkty doświadczalne leżące niżej odpowiadają ciśnieniu azotu 50 torów.



Rys. 23. Zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia par rtęci. □ - 180 Tr N_2 . ○ - 50 Tr $\text{N}_2 + 130$ Tr Ar.
 Δ - 50 Tr N_2

Z uwagi na to, że zależności Γ_b od ciśnienia par Hg można uznać dla obydwu napełnień komórki fluorescencyjnej za jednakowe, zatem przekroje czynne Q_{34} , Q_{43} oraz stała zderzenia potrójnego k_{40} dla azotu i argonu są takie same lub bardzo zbliżone. Powyższe obserwacje skłaniają do poczynienia następujących spostrzeżeń:

1/ jednakowe przekroje czynne Q_{34} , Q_{43} i stała zderzeniowa k_{40} dla N_2 i Ar wskazują na dominującą rolę energii translacyjnej w procesie zderzeniowego mieszania /collision induced mixing/ stanów $^3_0^-_u$ i 3_1_u drobin Hg_2 oraz dysocjacji drobin $Hg_2(^3_0^-_u)$.

2/ udział energii oscylacyjnej i rotacyjnej drobin N_2 , w porównaniu z energią translacyjną, we wspomnianych wyżej procesach zderzeniowych można z dobrym przybliżeniem pominąć.

3/ z uwagi na małe energie termiczne ruchu translacyjnego atomów Ar i drobin N_2 , nie przekraczające w omawianym doświadczeniu 0,04 eV, procesy zderzeniowego mieszania $Hg_2(^3_1_u) \rightarrow Hg_2(^3_0^-_u)$ winny zachodzić przy niewielkich odległościach międzyjądrowych drobin, przy których istnieje w przeważającej mierze sprężenie typu (a) Hunda. Spostrzeżenie to pozostaje w dobrej zgodności z wcześniejszą hipotezą Mrozowskiego [1,44] i proponowanym w tej pracy modelem tworzenia się i rozpadu drobin Hg_2 w stanach wzbudzonych.

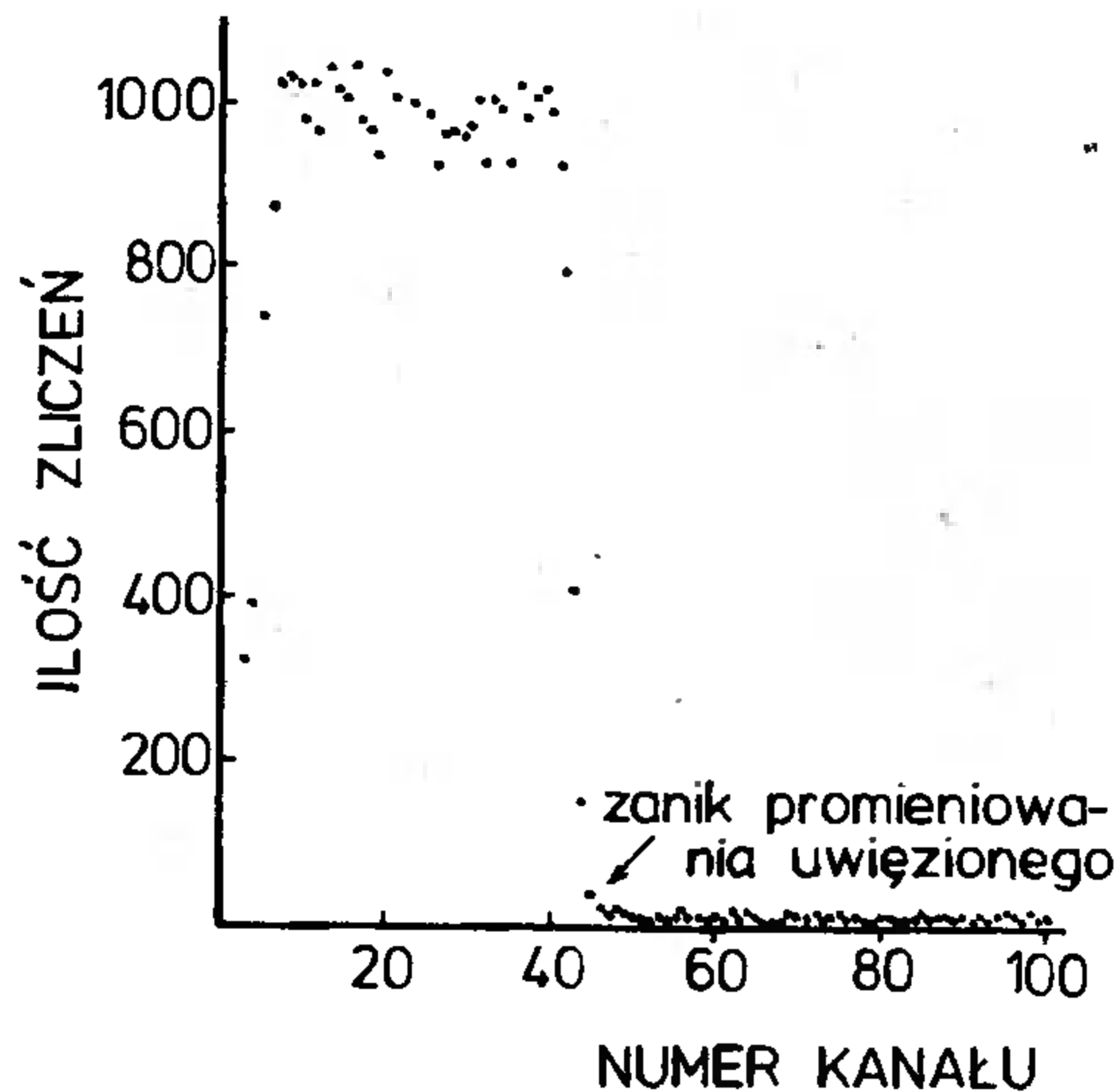
VII. ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1

Wpływ różnych czynników na kształt obserwowanego widma czasowego impulsu wzbudzającego

Jeśli impuls "start" z fotopowielacza odniesienia zostanie doprowadzony do wejścia "start" przetwornika czasowo - amplitudowego bez opóźnienia, wówczas analizator wielokanałowy zarejestruje po pewym czasie akumulacji rozkład czasowy wzbudzającego impulsu świetlnego. Kształt tego impulsu zależy od długości fali światła, jakie "widzi" fotopowielacz oraz od warunków panujących w komórce fluorescencyjnej. Różne kształty impulsów akumulowanych w odmiennych warunkach przedstawia rysunek 24. Pomiar przeprowadzono na zakresie 4ms przetwornika czasowo-amplitudowego.

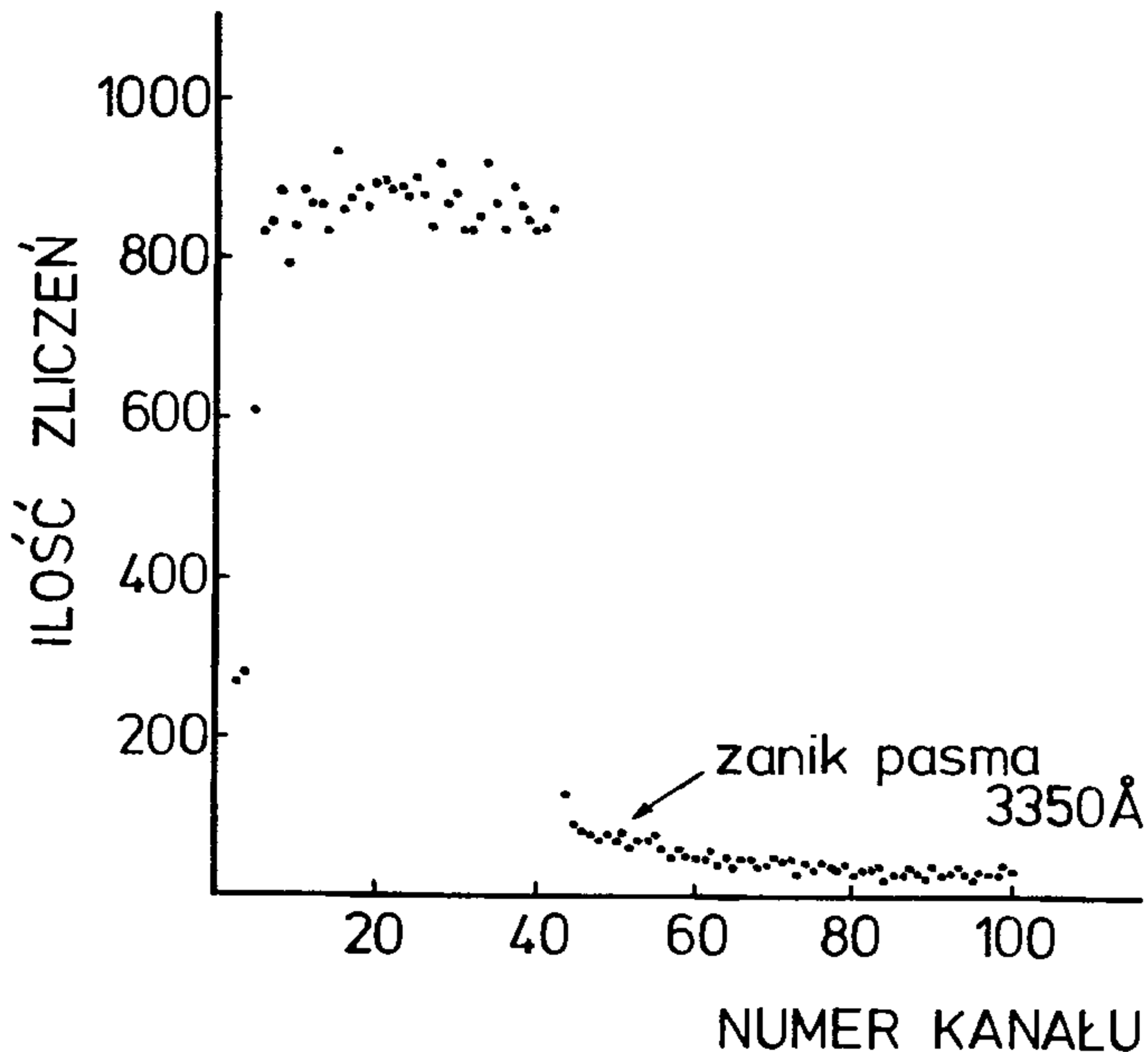
Badając światło linii 2537 Å, wychodzące przez okienko wyjściowe komórki, w której czyste pary rtęci znajdowały się pod ciśnieniem $2,7 \cdot 10^{-2}$ tora, otrzymano kształt impulsu jak na rysunku 24a. U dołu krawędzi opadania impulsu widoczny jest



Rys. 24a. Kształt impulsu światła rezonansowego rozproszonego w komórce fluorescencyjnej. $P_{Hg} = 2,7 \times 10^{-2}$ Tr; $P_{N_2} = 0$ Tr; $\lambda = 2537$ Å; kalibracja - $20,22 \mu s$ /kanał

nieznaczny ślad wykładniczego zaniku, pochodzącego od uwięzienia promieniowania rezonansowego. Brak fluorescencji drobino-wej wynika ze zbyt niskiego ciśnienia par rtęci.

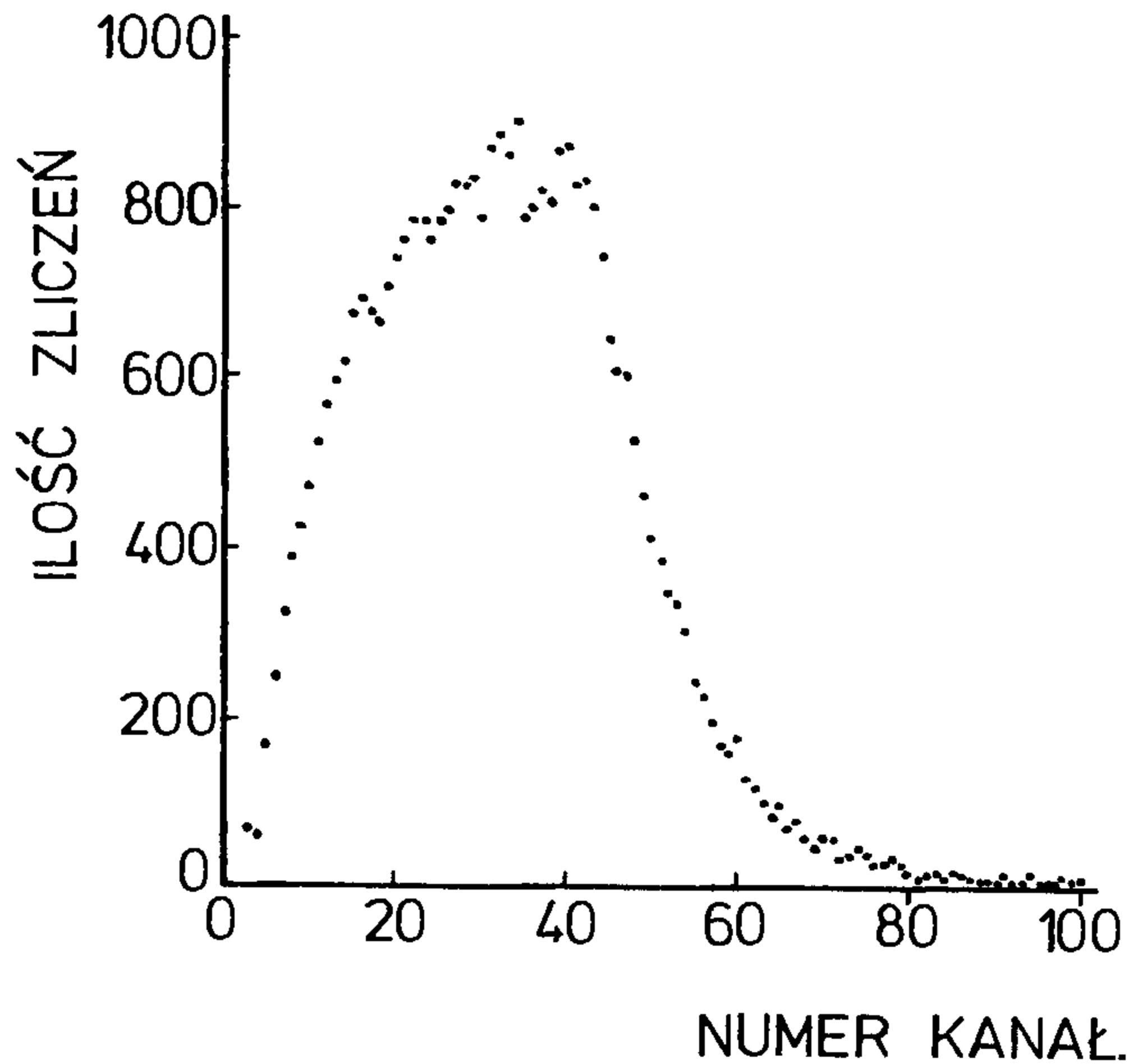
Obserwując odbitą od ścianek komórki linię 3663 \AA dla tego samego ciśnienia rtęci z dodatkiem azotu o ciśnieniu 180 torów, otrzymano widmo czasowe impulsu wzbudzającego, pokazane na rys. 24b. Wyraźnie widoczny u krawędzi opadania długotrwa-



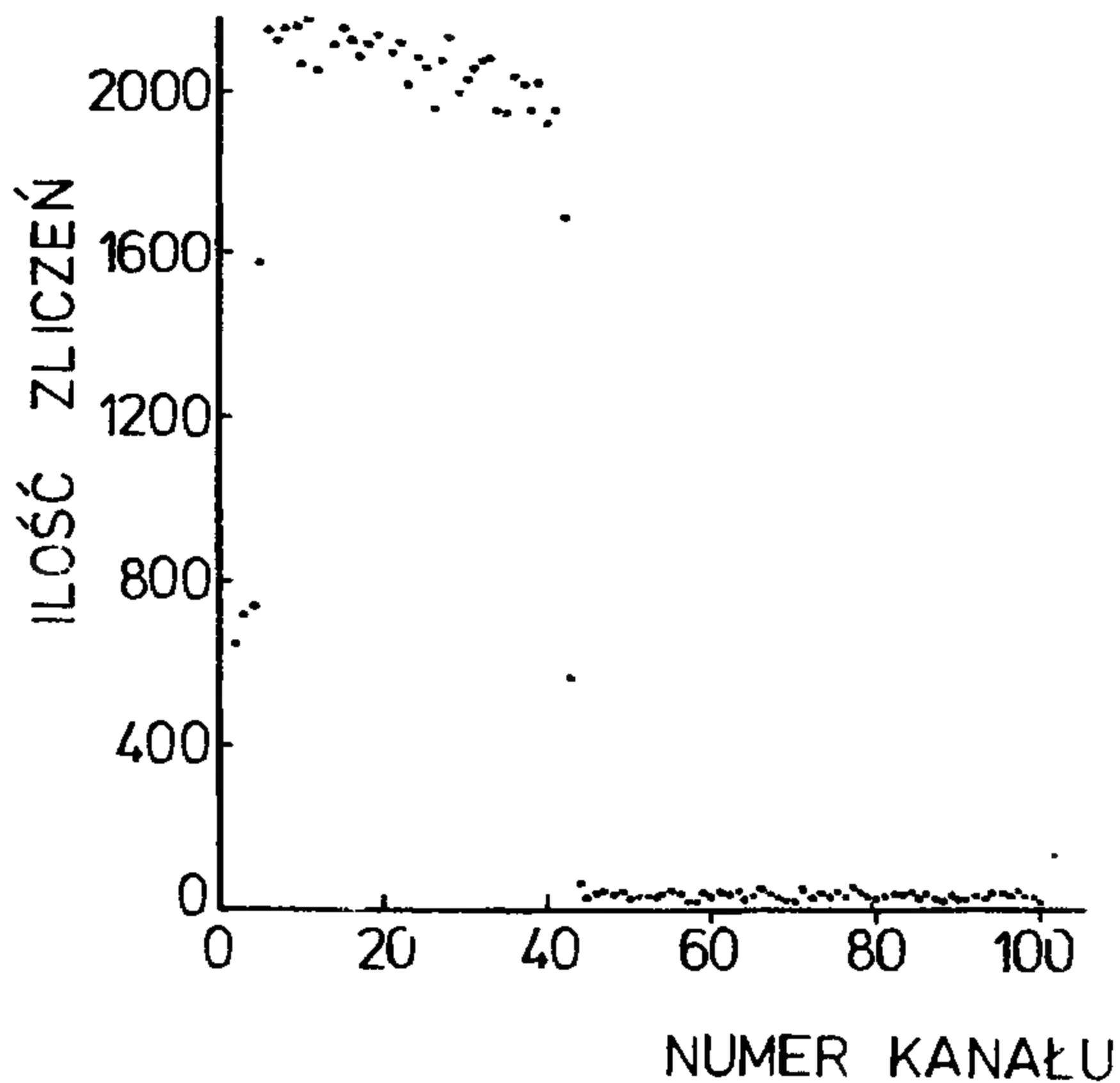
Rys. 24b. Kształt impulsu światła linii 3663 \AA . $p_{\text{Hg}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Tr}$; $p_{\text{N}_2} = 182 \text{ Tr}$;
 $\lambda = 3663 \text{ \AA}$; kalibracja - $20,22 \mu\text{s}/\text{kanał}$

ły zanik wykładniczy, pochodzi od pasma ultrafioletowego 3350 \AA , którego światło przedostaje się przez spektroskop.

Rysunek 24c przedstawia impuls w warunkach detekcji światła linii 2537 \AA przy ciśnieniu rtęci $2,7 \cdot 10^{-2}$ tora i 180 torów azotu. Zarówno krawędzie wznoszenia jak i opadania zniekształcone są zanikami wykładniczymi, które mają swoje źródło w długotrwałej poświacie promieniowania 2537 \AA .



Rys. 24c. Kształt impulsu poświaty 2537 \AA . $p_{Hg} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ Tr}$; $p_{N_2} = 180 \text{ Tr}$; $\lambda = 2537 \text{ \AA}$; kalibracja - $20,22 \mu\text{s}/\text{kanał}$



Rys. 24d. Kształt impulsu światła linii 3663 \AA odbitej w komórce fluorescencyjnej. $p_{Hg} = 2 \times 10^{-4} \text{ Tr}$; $p_{N_2} = 0 \text{ Tr}$; $\lambda = 3663 \text{ \AA}$; kalibracja - $20,22 \mu\text{s}/\text{kanał}$

Rysunek 24d przedstawia "prawdziwe" widmo czasowe impulsu wzbudzającego, otrzymanego przez detekcję odbitej w komórce linii 3663 Å przy schłodzonym ramieniu bocznym komórki pod nieobecność azotu. Łatwo zauważyć, że krawędź opadania impulsu jest wolna od śladów zaniku wykładniczego i jej kształt zależy tylko od szybkości tarczy przerywacza oraz geometrii otworów. Czas zaniku światła linii 3663 Å w porównaniu z wybranym zakresem obserwacji /4ms/ można całkowicie zaniedbać.

Załącznik 2

Wpływ zderzeniowego rozszerzenia linii absorpcyjnej na efektywny czas uwięzienia promieniowania rezonansowego rtęci

Zgodnie z teorią uwięzienia promieniowania Holsteina [62, 64] czas uwięzienia promieniowania τ_2^{uw} w czystej parze rtęci dany jest równaniem:

$$\tau_2^{uw} = 5/8 k_0 R (\ln k_0 R)^{1/2} \tau_2 \quad (72)$$

gdzie:

R- droga geometryczna światła, τ_2 - naturalny czas życia atomu Hg w stanie 6^3P_1 , k_0 - współczynnik absorpcji w środku linii rezonansowej, dopplerowsko poszerzonej.

Jeśli kształt linii rezonansowej określony jest rozszerzeniem dopplerowskim oraz emitujące atomy posiadają maxwelowski rozkład prędkości, wówczas współczynnik absorpcji k_0 można obliczyć z wyrażenia (62):

$$k_0 = \frac{\lambda_0^N}{8\pi v_0 \tau_2 \pi^{1/2}} \frac{g_2}{g_1} \text{ cm}^{-1} \quad (73)$$

gdzie:

λ_0 - długość fali linii rezonansowej Hg w cm
 N - gęstość atomów Hg w cm^{-3}
 τ_2 - naturalny czas życia atomów Hg w stanie 6^3P_1
 v_0 - średnia prędkość atomów w $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

g_1, g_2 - wagi statystyczne stanów $6^1S_0, 6^3P_1$.

Przyjmując $\tau_2 = 117 \text{ ns}$, równanie (73) można uprościć:

$$k_0 = 2,19 \times 10^{-12} N/T^{1/2} \text{ cm}^{-1} \quad (74)$$

Zakładając $R = 0,5 \text{ cm}$, $N = 7,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i podstawiając k_0 do równania (72), otrzymamy $\tau_2^{uw} = 9,7 \mu\text{s}$, co pozostaje w dobrej zgodności z wartością doświadczalną $(10 \pm 0,1) \mu\text{s}$. Obecność azotu modyfikuje stałą czasową $\Gamma_2^{uw} = 1/\tau_2^{uw}$ dzięki ciśnieniowemu rozszerzeniu linii absorpcyjnej rtęci:

$$\Gamma_2^{ef} = \Gamma_2^{uw} + \Delta\beta_p \quad (75)$$

gdzie:

Γ_2^{ef} jest stałą czasową zaniku promieniotwórczości uwięzionego, poprawioną ze względu na rozszerzenie ciśnieniowe. Wartość $\Delta\beta_p$ podał Holstein [62]:

$$\Delta\beta_p = 0,5 a_N \gamma_p / (\ln k_0 R)^{1/2} \quad (76)$$

gdzie:

$$a_N = \lambda_0 / (4\pi v_0 \tau_2) \quad (77)$$

Czynnik γ_p równa się podwójnej częstości zderzeń ciśnieniowego rozszerzenia:

$$\gamma_p = 2Z_p = 2N' \bar{v}_w Q_p \quad (78)$$

gdzie:

N' - gęstość drobin N_2 w cm^{-3} , \bar{v}_w - względna prędkość partnerów zderzeń, Q_p - przekrój czynny na rozszerzenie, zdefiniowane równaniem (65).

Używając wartości przekroju czynnego na rozszerzenie δ_p^2 podanego przez Zemansky'ego [69]:

$$Q_p = \pi \delta_p^2 = \pi \times 61 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 = 160 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (79)$$

$$\text{otrzymamy } \gamma_p = 1,96 \times 10^{-9} N' = 4,37 \times 10^7 p \quad (80)$$

gdzie:

p - ciśnienie azotu w torach. Podstawiając tę wartość do równania (76), wyrażenie na $\Delta\beta_p$ przyjmuje postać:

$$\Delta\beta_p = 1,04 \times 10^4 p \text{ s}^{-1} \quad (81)$$

Podobne obliczenia dotyczące efektu Holtzmarka dla gęstości par rtęci $7,7 \times 10^{14}$ atom/cm³, używając obliczonego przekroju czynnego $Q_H = 6,7 \times 10^{-20}$ [80], prowadzą do wartości $\Delta\beta_H = 4,23 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. W zakresie badanych ciśnień azotu $\Delta\beta_H$ można całkowicie zaniedbać.

Załącznik 3

Program "FRANTIC" [67]

Przeznaczony jest do opracowania danych nie przekraczających 400 punktów doświadczalnych i dopasowania do nich metodą najmniejszych kwadratów funkcji, będącej sumą nie więcej niż 10 składowych wykładniczych o dodatnich lub ujemnych współczynnikach /amplitudach/ oraz dodatnich lub ujemnych wykładnikach. Program skonstruowany jest w taki sposób, że każda niezależna grupa operacji, jak opracowanie danych, inwersja macierzy, warunki wejściowe i wyjściowe mogą być usunięte, zmodyfikowane lub zastąpione bez naruszenia reszty programu.

Za najlepsze dopasowanie /uzyskane metodą najmniejszych kwadratów/ obliczonej krzywej do danych eksperymentalnych uważa się takie, dla którego suma ważonych reziduoów /różnic pomiędzy wartościami obliczonymi a obserwowanymi/ osiąga minimum. Ta suma, podzielona przez liczbę stopni swobody /liczba punktów doświadczalnych pomniejszona o liczbę zmiennych parametrów/, nosi nazwę "wariancji" dopasowania V . Aby można było stosować metodę najmniejszych kwadratów, konieczne jest istnienie układu równań liniowych względem szukanych parametrów. Liczba tych równań winna być co najmniej równa liczbie parametrów.

Jeśli powyższe warunki są spełnione, wówczas istnieje jednoznaczne rozwiązanie i poszukiwane parametry mogą być określone metodą najmniejszych kwadratów.

W przypadku, gdy równania są nieliniowe względem poszukiwanych parametrów, metody najmniejszych kwadratów nie można zastosować bezpośrednio. Wynika to z możliwości istnienia kilku minimów wariancji dopasowania. Konieczna jest tutaj linearyzacja równań, polegająca na rozwinięciu każdego wyrażenia na szereg Taylora względem punktu określonego jako wartość oczekiwana szukanego parametru. Pomijając wyrazy wyższe niż pierwszego rzędu otrzymujemy układ równań liniowych pierwszego stopnia względem Δ , to jest różnic pomiędzy wartościami oczekiwanymi a aktualnymi danymi. W tej sytuacji metoda najmniejszych kwadratów umożliwia znalezienie jednoznacznego rozwiązania na wyrazy Δ .

W celu określenia wartości parametrów równań nieliniowych, potrzebna jest jedynie ocena wyrazów Δ oraz poprawienie pierwotnie oszacowanych wartości tych różnic. Ponieważ pominięcie wyrazów wyższych rzędów w rozwinięciu wprowadza pewien błąd, stąd koniecznym jest powtórzenie procedury /iteracji/ z poprawionymi wartościami przewidywanymi. Dla uzyskania zbieżności przeprowadza się na ogół kilka iteracji.

Poszukiwanymi parametrami w programie "FRANTIC" są amplitudy A_0 /współczynniki funkcji wykładniczych dla $t = 0$ / oraz λ - stałe czasowe zaniku. Jeśli λ są znane /parametry ustalone/, wówczas układ równań względem A_0 jest liniowy. W przypadku konieczności określenia jednej lub kilku stałych czasowych λ , równania stają się nieliniowe i trzeba stosować metodę iteracyjną.

Miarą jakości dopasowania jest ocena obliczonej wartości ważonej wariancji dopasowania V oraz χ^2 . V jest sumą ważonych kwadratów reziduum podzieloną przez liczbę stopni swobody, przy czym każde ważne reziduum wyrażone jest w jednostkach jego indywidualnego odchylenia standardowego σ . σ zawiera w sobie niepewność obserwowanej częstości zliczeń, t_k , czasu martwego i odstępów między zliczeniami. Z definicji wariancji wynika, że jest ona kwadratem odchylenia standardowego rozkładu reziduum względem zera. Wartość V , dla której dopas-

wanie wykazuje jedynie odchylenie statystyczne, wynosi 1, zaś równa się w przybliżeniu $(1 + 3/\sqrt{d})$, gdy przyjmiemy poziom ufności 2σ . W ostatnim przypadku pojedynczy pomiar ma 97,73 % szans posiadania mniejszej wartości.

χ^2 jest podobne do V , lecz suma ważonych kwadratów reziduoów nie jest podzielona przez liczbę stopni swobody d , ponadto czynniki wagowe zawierają jedynie obliczoną /lecz nie obserwowaną/ częstość zliczeń. Jeśli więc błędy wynikające z czasu martwego i odstępów między zliczeniami są bardzo małe lub równe zero, wówczas $Vd \approx \chi^2$. W przeciwnym przypadku $Vd < \chi^2$. W tablicach zależności χ^2 od ilości stopni swobody iloczyn Vd , bardziej niż χ^2 , daje realną miarę prawdopodobieństwa przeprowadzenia lepszego eksperymentu lub znalezienia lepszego dopasowania z różnymi parametrami.

Miarą porównywalności obliczonej krzywej z danymi doświadczalnymi jest ocena wyników "analizy rozkładu odchyleń" oraz ocena zachowania się znaku reziduoów. Drukowany histogram rozkładu reziduoów winien być gaussowski z odchyleniem standardowym równym $V^{1/2}$. W histogramie 31,7 % reziduoów winno znajdować się na zewnątrz σ , zaś 4,55% na zewnątrz 2σ , wreszcie 0,272% na zewnątrz 3σ .

Kolumna zawierająca aktualne rezidua winna wykazywać statystyczne zmiany znaku reziduoów z niezbyt długim następstwem reziduoów o tych samych znakach. Niestatystyczne zmiany znaku mogą wskazywać na brak składowej lub zmiany w układzie zliczającym.

Zbyt duża wartość V i χ^2/d oraz duży rozrzut w histogramie reziduoów może wskazywać na obecność składowych nie przewidywanych lub błędów wynikających z układu pomiarowego.

Trudności w określeniu stałych czasowych zaniku wykładniczego występują dla składowych, których:

- a/ czas $\tau = \lambda^{-1}$ jest albo bardzo długi, albo bardzo krótki w porównaniu z zakresem obserwacji
- b/ czas τ jest porównywalny z czasami τ innych składowych; trudności występują, gdy $\tau < 1,5\tau'$, gdzie τ' - czas innej składowej
- c/ wkład do całkowitej krzywej zaniku jest bardzo mały.

Amplitudy A_0 mogą być dodatnie, gdy istnieją niezależne źródła zaniku. Amplitudy A_0 o współczynnikach ujemnych poja-

wiają się wówczas, gdy źródła zaniku są od siebie zależne.

VIII. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zastosowano technikę opóźnionych koincydencji do badania czasów gaśnięcia fluorescencji pasm 4850 \AA i 3350 \AA drobin Hg_2 oraz długotrwałej poświaty 2537 \AA w mieszaninach par rtęci i azotu, wzbudzonych impulsami promieniowania rezonansowego. Otrzymane wyniki badań doprowadziły do następujących obserwacji i wniosków:

- 1/ stwierdzono istnienie dwóch składowych wykładniczych związanych z gaśnięciem fluorescencji drobin Hg_2 w obecności azotu. Składowa krótkotrwała o ujemnej amplitudzie okazała się identyczna z obserwowaną dla poświaty 2537 \AA .
- 2/ identyczne stałe czasowe znaleziono dla pasm 3350 \AA i 4850 \AA przy różnych ciśnieniach azotu w granicach od 40 - 760 torrów.
- 3/ powyższe obserwacje, jak też i charakter zmian stałych czasowych w zależności od ciśnienia N_2 dla obu pasm fluorescencji Hg_2 oraz poświaty 2537 \AA , stały się podstawą do proponowania modelu powstawania i rozpadu wzbudzonych drobin Hg_2 w obecności azotu: atomy $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$ powstają w zderzeniach $\text{Hg}(6^3\text{P}_1) + \text{N}_2$ i następnie mogą łączyć się z atomami $\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$ w zderzeniach trzech ciał, w których biorą udział również drobin N_2 , tworząc drobin $\text{Hg}_2(^3\text{1}_u)$. Niektóre z tych względnie krótkotrwałych drobin $\text{Hg}_2(^3\text{1}_u)$ mogą być przeniesione do metatrwałego stanu $\text{Hg}_2(^3\text{0}_u^-)$, dzięki zderzeniom niesprężystym z drobinami N_2 . Pasma 4850 \AA powstaje w wyniku emisji spontanicznej drobin w stanie $\text{Hg}_2(^3\text{0}_u^-)$, podczas gdy pasmo 3350 \AA jest w znacznym stopniu rezultatem zderzeniowego przekazywania energii z powrotem do stanu $\text{Hg}_2(^3\text{1}_u)$, z którego następuje emisja spontaniczna. Drobin Hg_2 w metatrwałym stanie $^3\text{0}_u^-$ stanowią rezerwar energii i w ten sposób kontrolują procesami emisji, prowadzącymi do pojawienia się obu pasm fluorescencji 3350 \AA i 4850 \AA . Poświata 2537 \AA jest wynikiem zderzeniowego przekazywania energii między atomami w

stanach $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$ i $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$.

- 4/ dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów rozwiązań równań kinetycznych opisujących proponowany model, do danych eksperymentalnych doprowadziło do otrzymania różnych stałych czasowych i zderzeniowych przekrojów czynnych, które pozostają w dobrej zgodności co do rzędu wielkości lub lepszej z wynikami badań innych autorów.
- 5/ z pomiarów czasów gaśnięcia fluorescencji drobin Hg_2 przy bardzo niskich ciśnieniach azotu wyznaczono współczynnik dyfuzji drobin $\text{Hg}_2(3^0_u^-)$ w azocie.
- 6/ zbadano wpływ zderzeń $\text{Hg}_2 - \text{Hg}$ na powstawanie i zanik drobin Hg_2 w stanach wzbudzonych, odpowiedzialnych za fluorescencję pasm 4850 Å i 3350 Å w mieszaninach $\text{Hg} + \text{N}_2$. W tym celu mierzono czasy gaśnięcia fluorescencji drobin Hg_2 przy różnych ciśnieniach Hg dla kilku ustalonych ciśnień azotu. Z analizy wyników doświadczalnych, zgodnie ze sformułowanym modelem, otrzymano ekstrapolowaną do zerowego ciśnienia par rtęci zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia azotu oraz ekstrapolowaną do zerowego ciśnienia azotu zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia par rtęci. W oparciu o te krzywe obliczono przekroje czynne na zderzeniowe przekazywanie energii między drobinami w stanach 3^1_u i $3^0_u^-$, oddzielnie dla azotu i atomów rtęci. Jako dodatkowy wynik obliczeń otrzymano ekstrapolowany do zerowego ciśnienia Hg i N_2 naturalny czas życia drobin w stanie $3^0_u^-$.
- 7/ podczas dopasowywania wyrażenia na stałą czasową zaniku fluorescencji drobin Hg_2 okazało się koniecznym wprowadzenie stałej zderzeniowej, odpowiedzialnej za potrójne zderzenie $\text{Hg}_2 - \text{Hg} - \text{N}_2$, prowadzące do dysocjacji drobin w stanie $3^0_u^-$. Niestalość tego parametru w szerokim zakresie ciśnień wskazuje na to, że dla wyższych ciśnień N_2 mechanizm zderzeń komplikuje się, mogą wystąpić zderzenia wielu ciał, prowadzące do dysocjacji wzbudzonej drobin y rtęci. Jest bardzo prawdopodobne, że zderzenie potrójne $\text{Hg}_2 - \text{Hg} - \text{N}_2$, którego rezultatem jest dysocjacja drobin y $\text{Hg}_2(3^0_u^-)$, prowadzi do indukowanej emisji pasma zielonego 4850 Å.

8/ porównując zależność stałej czasowej zaniku fluorescencji drobin Hg_2 od ciśnienia par Hg dla ustalonego ciśnienia azotu z analogiczną zależnością przy identycznym łącznym ciśnieniu mieszaniny azotu i argonu stwierdzono, że otrzymane przebiegi są w granicach błędu pomiaru takie same. Na tej podstawie można wnioskować, że przekroje czynne na zderzeniowe procesy mieszania $\text{Hg}_2(^30_u^-) \leftrightarrow \text{Hg}_2(^31_u)$ dla azotu i argonu są identyczne lub bardzo zbliżone. Pozwala to przypuszczać, że dominującą rolę w zderzeniowym przekazywaniu energii między $\text{Hg}_2(^30_u^-)$ i $\text{Hg}_2(^31_u)$ odgrywa energia translacyjna.

Literatura

- [1]. S.Mrozowski: Z.f. Physik, 104, 228 /1937/.
- [2]. T.Holstein, D.Alpert and A.O.McCoubrey: Phys. Rev., 77, 1259 /1949/.
- [3]. A.O.McCoubrey: Phys.Rev., 84, 1073 /1951/.
- [4]. A.O. McCoubrey and C.G.Matland: Phys. Rev., 101, 603 /1956/.
- [5]. A.O.McCoubrey: Phys. Rev., 93, 1249 /1954/.
- [6]. A.O.McCoubrey and C.G.Matland: Phys. Rev., 96, 832 /1954/.
- [7]. A.O.McCoubrey and C.G.Matland: Phys. Rev., 98, 558 /1954/.
- [8]. R.J.Cvetanovic: Progress in Reaction Kinetics, 2, 39 /1964/.
- [9]. A.B.Callear and J.H.Connor: Chem. Phys. Lett., 13, 245/1972/
- [10]. L.F.Phyllips: Chem. Phys. Lett., 21, 28 /1973/.
- [11]. A.C.Vikis and D.J.LeRoy: Chem. Phys. Lett., 21, 103 /1973/.
- [12]. F.G.Houtermans: Helv. Phys. Acta, 33, 933 /1960/.
- [13]. R.J.Carbone and M.M.Litvak: J.Appl. Phys., 39 2413 /1969/.
- [14]. R.M.Hill, D.J.Eckstrom, D.C.Lorents and H.H.Nakano: Appl . Phys. Lett., 23, 373 /1973/.
- [15]. D.J.Eckstrom, R.M.Hill, D.C.Lorents and H.H.Nakano: Chem . Phys. Lett. 23, 112 /1973/.
- [16]. J.J.Winans and P.M.Heitz: Z.f. Physik, 133, 291 /1952/.
- [17]. E.Koernicke: Z.f. Physik, 33, 219 /1925/.
- [18]. G.Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand /1957/.
- [19]. H.Kuhn: Proc. Roy. Soc., London, A, 158, 230 /1937/.
- [20]. R.Lennuier and Y.Crenn: Comptes Rendus, 216, 486 /1943/.
- [21]. " " " , 216, 533 /1943/.
- [22]. " " " , 216, 583 /1943/.
- [23]. H Kuhn and K.Freudenberg: Z.f. Physik, 76, 38/1932/.

- [24]. W.Finkelburg: Kontinuerliche Spektren, Springer Verlag, Berlin /1938/.
- [25]. P.Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence, Interscience, New York /1949/.
- [26]. Lord Rayleigh: Proc. Roy. Soc. SeriesA, 114, 620 /1927/.
- [27]. " " : Nature, 119, 387, 778 /1927/.
- [28]. J.St.Van der Lingen and R.W.Wood: Astrophys.J., 54, 149 /1921/.
- [29]. Lord Rayleigh: Proc. Roy. Soc., SeriesA, 135, 637 /1932/.
- [30]. J.M.Walters and S.Barratt: Proc. Roy. Soc., SeriesA, 122, 201 /1929/.
- [31]. W.Steubing: Phys. Z.10, 787 /1909/.
- [32]. S.Mrozowski: Z.f. Physik, 87, 340 /1933/.
- [33]. " " 50, 657 /1928/.
- [34]. " " 55, 338 /1929/.
- [35]. " " 60, 410 /1930/.
- [36]. " " 106, 458 /1937/.
- [37]. Lord Rayleigh: Proc. Roy. Soc., SeriesA, 137, 1016 /1932/.
- [38]. " " " " " " 132, 650 /1931/.
- [39]. " " " " " " 125, 16 /1929/.
- [40]. Lord Rayleigh: Nature, 127, 10, 662, 854 /1931/.
- [41]. H.Niewodniczański: Nature, 127, 406 /1931/.
- [42]. Lord Rayleigh: Proc.Roy.Soc., SeriesA, 111, 456 /1926/.
- [43]. " " " " 119, 349 /1928/.
- [44]. S.Mrozowski: Rev. Mod. Phys. 16, 160 /1944/.
- [45]. F.S.Phillips: Proc. Roy. Soc., SeriesA, 89, 39 /1913/.
- [46]. J.Franck and W.Gortrian: Z.f. Physik, 4, 89 /1913/.
- [47]. Lord Rayleigh: Nature, 118, 767 /1926/.
- [48]. S.Mrozowska: Acta Phys. Pol., 2, 81 /1933/.

- [49]. Lord Rayleigh: *Nature*, 129, 344 /1932/.
- [50]. R.W.Wood: *Proc. Roy. Soc., Series A*, 99, 362 /1921/.
- [51]. Lord Rayleigh: *Proc. Roy. Soc., Series A*, 146, 272 /1934/.
- [52]. R.Lennuier: *Comptes Rendus*, 213, 169 /1941/.
- [53]. J.H.Coulliette: *Phys Rev.*, 32, 636 /1928/.
- [54]. J.Pitre, K.Hammond and L.Krause: *Phys. Rev., A*, 6, 2101 /1972/.
- [55]. J.A.Berberet and K.C.Clark: *Phys. Rev.*, 100, 506 /1955/.
- [56]. S.Penzes, H.E.Gunning and O.P.Strausz: *J. Chem. Phys.*, 47, 4869 /1967/.
- [57]. J.M.McAlduff, D.D.Drysdale and D.J.LeRoy: *Can. J. Chem.*, 46, 199 /1968/.
- [58]. M.Stupavsky, G.W.H.Flake and L.Krause: *Phys. Lett. A*, 39, 349 /1972/.
- [59]. A.C.Vikis and D.J.LeRoy: *Phys. Lett., A*, 44, 325 /1973/.
- [60]. P.G.Ashmore, A.J.Parker and D.E.Stearne: *Trans Farad. Soc.*, 67, 3081 /1971/.
- [61]. R.J.Atkinson, G.D.Chapman, L.Krause: *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 1269 /1965/.
- [62]. T.Holstein: *Phys. Rev.*, 72, 1212 /1947/.
- [63]. J.S.Deech and W.E.Baylis: *Can. J. Phys.*, 49, 90 /1971/.
- [64]. T.Holstein: *Phys. Rev.*, 83, 1159 /1951/.
- [65]. T.Holstein, D.Alpert and A.O.McCoubrey: *Phys. Rev.*, 85, 98^c /1952/.
- [66]. P.B.Sackett: *Appl. Opt.* 11, 2181 /1972/.
- [67]. P.C.Rogers: FRANTIC, program for analysis of exponential growth and decay curves, M.I.T. Laboratory of Nuclear Sciences, Technical Report No. 76, 1962 /unpublished/.
- [68]. C.G.Matland: *Phys. Rev.*, 92, 637 /1953/.
- [69]. M.W.Zemansky: *Phys Rev.*, 36, 219 /1930/.
- [70]. M.C.Bigeon: *J. Phys. Radium*, 28, 51, 157 /1967/.

- [71]. M. Stupavsky: Ph.D. thesis, University of Windsor, 1971 /unpublished/.
- [72]. R.A. Phaneuf, J. Skonieczny and L. Krause: Phys. Rev., A, 8, 2980 /1973/.
- [73]. J. Skonieczny and L. Krause: Phys. Rev., A, 9 1612 /1974/.
- [74]. J.P. Barrat, D. Casalta, J.L. Cojan and J. Hamel: J. Phys. Radium, 27, 608 /1966/.
- [75]. A.B. Callear and G.J. Williams: Trans. Faraday Soc. 60, 2158, /1964/.
- [76]. J.E. McAlduff and D.J. LeRoy: Can. J. Chem. 43, 2279, /1965/.
- [77]. J.M. Campbell, S. Penzes, H.S. Sandhu and O.P. Strausz: Int. J. Chem. Kin., 3, 175 /1971/.
- [78]. L. Krause: Physics of Electronic and Atomic Collisions, edited by T.R. Govers and F.J. de Herr, North-Holland, Amsterdam, p. 65 /1972/.
- [79]. G.D. Chapman and L. Krause: Can. J. Phys. 44, 756 /1966/.
- [80]. A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky; Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge L.P., Cambridge, England, 1971.
- [81]. A.S. Dawydow: Mechanika kwantowa, Wyd. II, P.W.N. /1969/.
- [82]. J.S. Dech, J. Pitre and L. Krause: Can. J. Phys., 49, 1976/1971/.
- [83]. S. Mrozowski: Z. Phys., 87, 340 /1934/.
- [84]. S. Pieńkowski: Z. Phys., 50, 787 /1928/.
- [85]. P. Pringsheim, A. Terenin: Z. Phys., 47, 330 /1928/.
- [86]. A. Jabłoński: Bull. Acad. Sci. Pol., 10A, 163 /1928/.
- [87]. H.S.W. Massey, H.B. Gilbody, E.H.S. Burhop: Electronic and Ionic Impact Phenomena III, Clarendon, Oxford /1971/.
- [88]. A.B. Callear and J.C. McGruk: J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 68, 289 /1972/.
- [89]. H. Horiguchi and S. Tsuchiya: Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1213, /1971/.
- [90]. A.C. Vikis, G. Torrie and D.J. LeRoy: Can. J. Chem., 50, 176/1972/.

- [91]. A.B.Callear and P.M.Wood, *Trans.Far.Soc.*, 67, 2862/1971/.
- [92]. G.Karl and J.C.Polanyi, *J.Chem.Phys.*, 39, 271/1963/.
- [93]. G.Karl, P.Kruus and J.C.Polanyi, *J.Chem.Phys.*, 46, 224/1967/.
- [94]. G.Karl, P.Kruus, J.C.Polanyi and I.W.M.Smith, *J.Chem.Phys.*, 46, 244/1967/.
- [95]. H.Heydtmann, J.C.Polanyi and R.I.Taguchi, *Appl.Opt.*, 10, 1755 /1971/.
- [96]. R.D.Levine and R.B.Bernstein, *Chem.Phys.Lett.*, 15, 1/1972/.
- [97]. M.A.Gonzales, G.Karl and P.J.S.Watson, *J.Chem.Phys.* 57, 4054 /1972/.
- [98]. V.K.Bychowskij, E.E.Nikitin, *Opt.Spektroskopia*, 16, 111/1964/.
- [99]. American Institute of Physics Handbook, II Edition, McGraw-Hill Book Company.
- [100]. T.Skaliński, *Materiały II Letniej Szkoły Optyki Kwantowej*. Bachotek, czerwiec 1974. Instytut Fizyki Uniwersytetu M.Kopernika w Toruniu. Preprint 279.
- [101]. W.Franzen, *Phys.Rev.*, 115, 850 /1959/.
- [102]. W.Bernheim, *J.Chem.Phys.*, 36, 135 /1962/.
- [103]. S.Łęgowski, *J.Chem.Phys.*, 41, 1313 /1964/.
- [104]. F.A.Franz, *Phys.Rev.A*, 6, 1921 /1972/.
- [105]. H.Margenau, N.R.Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*. Pergamon Press. First Edition 1969. Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris.
- [106]. M.R.C. McDowell, J.P.Coleman, *Introduction to the Theory of Ion-Atom Collisions*. North-Holland, Amsterdam-London /1970/.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE FORMATION
AND DECAY OF Hg₂ MOLECULES IN Hg-N₂ MIXTURES

Summary

The formation and decay of the excited Hg₂ molecules formed in Hg - N₂ mixtures irradiated with 2537 Å Hg resonance radiation, has been investigated using methods of delayed coincidences. The time-decay spectra of the 3350 Å and 4850 Å fluorescent bands were studied in relation to N₂ and Hg densities and resulting decay constants were extrapolated to zero N₂ and Hg pressures, yielding to several cross sections for collisional energy transfer between excited states of Hg₂ molecules. The radiative life time of the $3^0_u^-$ state has been obtained as well.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ОПЫТЫ ЯВЛЕНИИ ОБРАЗОВАНИЯ
И РАСПАДА МОЛЕКУЛ Hg₂ В СМЕСЯХ ПАРА
РТУТИ И АЗОТА

Резюме

Применяя метод замедленных коинциденций, исследованы процессы возникновения и распада возбужденных молекул Hg₂ в смесях Hg - N₂ освещенных резонансным светом линии ртути 2537 Å. Временные спектры затухания флуоресценции полос 3350 Å и 4850 Å молекул Hg₂ исследовано в зависимости от концентрации N₂ и паров Hg, но полученные временные константы затухания были экстраполированы к нулевым давлениям N₂ и Hg. Привело это к получению ряда эффективных сечений на столкновительную передачу энергии между возбужденными состояниями молекул Hg₂, а также радиационное время жизни молекулы в состоянии $3^0_u^-$.

Główna ATR
gosczyj

920

Ce

1/1

1976