

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОТНЫХ ПАРОВ НАТРИЯ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА (0.8–2.6 мкм) И ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

Г. Г. Григорян^b, А. Г. Леонов^{a*}, Э. А. Манькин^b,
А. А. Руденко^a, М. Г. Ситников^b, А. Н. Старостин^c

^a Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^b Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^c ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 февраля 2003 г.

Проведены измерения коэффициентов поглощения в плотных парах натрия ($N_0 \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в инфракрасной области длин волн 0.8–2.6 мкм в отпаянной однородно нагреваемой кювете. Показано наличие существенного поглощения в исследованной области параметров эксперимента. Показано, что возможные механизмы поглощения (поглощение на запрещенном интеркомбинационном переходе, столкновительно-индуцированное поглощение, поглощение на тримерной компоненте паров, поглощение, связанное с многочастичными эффектами) и существующие в настоящее время литературные данные не могут объяснить наблюдаемые в эксперименте спектральные особенности и величину измеренных коэффициентов поглощения.

PACS: 33.20.Ea, 33.70.Jg, 36.40.Mr

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства плотных паров щелочных металлов в ближнем инфракрасном диапазоне спектра уже давно являются предметом детальных исследований во многих работах [1–16]. Тем не менее вплоть до настоящего времени отсутствует общепризнанный механизм, который мог бы однозначно объяснить экспериментально наблюдавшиеся в [1–10, 12–16] значительное поглощение и излучение за пределами разрешенных электронно-колебательно-вращательных полос димеров щелочных металлов (которые в достаточно большом количестве, порядка нескольких процентов и более от плотности атомарной компоненты, присутствуют в составе термически нагретых паров). Обычно эта область ИК-спектра для паров таких металлов рас-

сматривалась как прозрачная. Дело в том, что поглощение на инфракрасных колебательных переходах гомоядерных димеров отсутствует в силу симметрии их молекул. Кроме того, очевидно, что в отсутствие всякого возбуждения паров наблюдаемое поглощение не может быть вызвано переходами с каких-либо возбужденных электронных состояний атома или димера натрия в силу их весьма малой термической населенности.

Впервые наличие существенного поглощения в парах щелочных металлов в ИК-области спектра за пределами хорошо изученной синглетной полосы $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ было обнаружено в работе [1], в которой исследовалась спектральная зависимость коэффициента пропускания кюветы с парами калия в области длин волн 1–2.5 мкм. Механизм такого поглощения объяснялся возбуждением интеркомбинационного перехода $a^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ в димере калия K_2 . Подробное исследование спектральной зависимости

*E-mail: leonov@ape.relam.ru

коэффициентов поглощения в парах калия, цезия и натрия в диапазоне от 0.8 до 2.5 мкм было затем выполнено в работах [2–4] в кюветах типа «тепловая труба» [17, 18] в присутствии гелия как буферного газа. По совокупности экспериментальных данных авторами [2–4] была оспорена высказанная в [1] гипотеза о поглощении на интеркомбинационном переходе. В качестве возможных механизмов предлагалось поглощение на свободно-связанном переходе $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$, а также поглощение на тримерах и более сложных полимерах щелочных металлов. Для проверки последнего механизма в [2–4] были проведены оценки спектральной зависимости энергии активации, которые, однако, дали противоречивые результаты. Возможность поглощения на микрокаплях тумана, который в принципе может образовываться в упомянутых выше кюветах вследствие конденсации аксиальных потоков паров из центральной нагретой зоны в периферийные охлаждаемые части кюветы, авторами [2–4] отвергалась. По их мнению, использование в кюветах в качестве буферного газа гелия исключало появление тумана, который, впрочем, по их наблюдениям возникал при замене гелия более тяжелым газом — неоном или аргоном.

В последующих работах [5–11] по мере совершенствования методов расчета потенциальных кривых димеров щелочных металлов вопрос о положении красной границы полосы свободно-связанного перехода $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ был практически закрыт. Так, например, для натрия квазиклассическое [5, 7, 9] и квантовое [11] моделирование спектральной зависимости коэффициентов поглощения с учетом всех возможных низколежащих переходов в димере натрия показало весьма хорошее согласие с полученными в [5, 7–9] экспериментальными данными в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра. Исходя из результатов этих работ, можно считать надежно установленным, что для димера натрия красная граница триплетной полосы $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ (см. рис. 1) соответствует длине волны $\lambda \approx 0.92$ мкм и, таким образом, поглощение в области $\lambda > 0.92$ мкм не может быть связано с указанным переходом. Авторами работ [7, 8] предполагалось, что поглощение, наблюдавшееся в инфракрасной области за пределами триплетной полосы, обусловлено, как и в [2–4], влиянием тримеров и других полимеров натрия, а также влиянием микрокапельного конденсата паров. Последнее, на первый взгляд, подтверждалось результатами прецизионных измерений в работе [9], где в отсутствие буферного газа в специально сконструированной кювете с однородным нагревом и в услови-

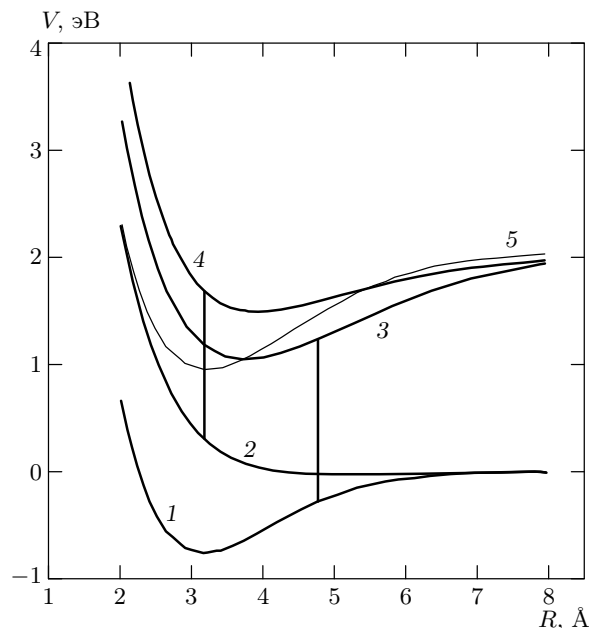


Рис. 1. Схема потенциальных кривых нижних уровней димера натрия Na_2 : 1 — $X^1\Sigma_g^+$, 2 — $a^3\Sigma_u^+$, 3 — $A^1\Sigma_u^+$, 4 — $b^3\Sigma_g^+$, 5 — $a^3\Pi_u$. Вертикальными отрезками показаны положения классических сателлитов переходов 1–3 и 2–4

ях сильного перегрева паров в области наблюдения, исключаяющих появление конденсата, поглощение в пределах ошибки измерения (порядка 10^{-3} см $^{-1}$) в области 0.92–1.075 мкм отсутствовало. Однако при значительном перегреве существенно уменьшалась плотность молекулярной компоненты паров и, соответственно, оказывались малы и коэффициенты поглощения ИК-излучения, связанные с этой компонентой. Отметим, что для такого легкого атома, как натрий, поглощение на интеркомбинационном переходе $a^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ в первом приближении должно быть весьма мало [4, 7, 20].

Значительное тепловое излучение и поглощение в ИК-области спектра в парах натрия наблюдалось и в работах ряда авторов данной статьи [12–16] в кюветах типа «тепловой трубы» и в кювете с однородным нагревом [16]. Как было показано в [15], образование конденсата даже при использовании гелия в качестве буферного газа действительно может оказывать существенное влияние на спектральные характеристики паров в инфракрасном диапазоне, однако этот эффект не в состоянии объяснить всю совокупность экспериментальных данных. Отметим, что в [13, 15] была высказана гипотеза о возможном влиянии многочастичных эффектов на контуры

сверхдалеких крыльев атомарных и молекулярных переходов при сверхбольших отстройках от резонанса $\Delta\omega \sim \omega_0$ ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$, где ω — текущая частота, а ω_0 — частота резонансного перехода). Эта проблема мало исследована (хотя ее отдельные аспекты и затрагивались в ряде работ — см., например, [21–23]). В то же время такой механизм может быть существен при больших давлениях паров натрия и буферного газа. В работах [13, 15] на модельном примере распределения ионных микрополей в плотной плазме было показано, что многочастичные эффекты действительно могут в принципе приводить к более медленному спаду контура линии по сравнению с приближением ближайшего соседа, существенно увеличивая поглощение в плотной среде на больших отстройках.

Следует также отметить, что интенсивное излучение в ближней инфракрасной области спектра уже давно обнаружено в хорошо изученных спектрах свечения газоразрядных натриевых ламп высокого давления [24, 25]. Непроизводительные потери на инфракрасное излучение, доля которых в общем энергобалансе натриевых ламп может достигать 20 %, много лет назад были названы «таинственными» [24] и до настоящего времени не получили хотя бы качественного объяснения в рамках какой-либо теоретической модели.

Таким образом, вопрос о природе значительного поглощения и интенсивного свечения в инфракрасном диапазоне спектра в плотных парах щелочных металлов остается открытым. В то же время существует настоятельная потребность в уточнении механизмов поглощения, что связано с необходимостью тестирования различных моделей потенциалов взаимодействия в димерах и тримерах щелочных металлов, которые находят применение в явлениях, связанных с ультрахолодными столкновениями щелочных атомов, в диагностике газоразрядной плазмы высокого давления и в других задачах. В связи с этим в данной работе впервые выполнены эксперименты по измерению коэффициентов поглощения в плотных парах натрия в широком спектральном диапазоне от 0.8 до 2.6 мкм в кювете с «горячими» окнами, в условиях, исключающих возникновение конденсации паров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для исследования спектров поглощения плотных паров использовалась установка, блок-схема которой показана на рис. 2. Основным узлом установ-

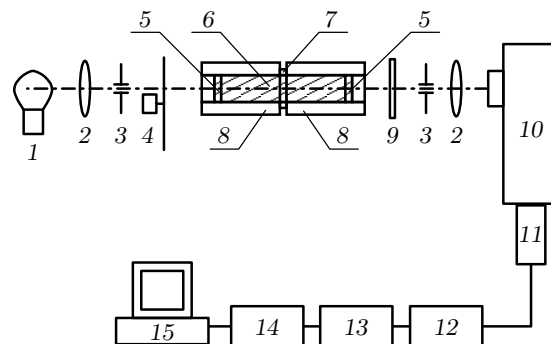


Рис. 2. Экспериментальная установка: 1 — галогенная лампа, 2 — объективы, 3 — диафрагмы, 4 — модулятор, 5 — сапфировые окна, 6 — лейкосапфировая кювета, 7 — радиатор, 8 — нагреватели, 9 — светофильтр, 10 — монохроматор МДР-23, 11 — приемник излучения, 12 — синхронный детектор, 13 — усилитель, 14 — АЦП, 15 — компьютер

ки являлась высокотемпературная отпаянная лейкосапфировая кювета с натрием, аналогичная описанной в [26]. В кюветах такого и аналогичного типа (см., например, [27, 28]) плотность насыщенных паров определяется наиболее холодной точкой. Во всем остальном объеме кюветы температура выше температуры холодной точки, и, таким образом, пар щелочного металла оказывается везде перегретым, что предотвращает возникновение конденсации и образование микрокапельной компоненты паров, искажающей результаты измерения коэффициентов поглощения. В случае же кювет типа «тепловой трубы» ситуация принципиально иная — максимальная плотность насыщенных паров определяется наиболее нагретой (как правило, центральной) областью кюветы, а холодная точка располагается вблизи охлаждаемых окон. Учитывая, что вдоль оси такой кюветы существует значительный градиент температур и, соответственно, градиент давления насыщенных паров, стационарное распределение плотности паров устанавливается за счет переноса атомов пара диффузионными и конвективными потоками из горячей области кюветы к ее охлаждаемым концам. При этом на периферии кюветы плотность пара существенно превышает плотность насыщенных паров, определяемую температурой данной точки кюветы, что и вызывает интенсивную конденсацию, приводящую к образованию достаточно больших микрочастиц [15].

Использованная в данной работе кювета представляла собой лейкосапфировую трубку длиной $L = 200$ мм и внутренним диаметром 15 мм. К

торцам кюветы высокотемпературным клеем приклеены сапфировые окна, область прозрачности которых простиралась до 6 мкм. Какой-либо буферный газ в данных экспериментах не использовался, и в процессе изготовления кюветы она вакууммировалась, при этом остаточный вакуум в ней был не хуже, чем 10^{-4} мм рт. ст. Для предотвращения ухудшения вакуума при высоких температурах в кювету закладывался титановый геттер. Кювета помещалась в нагревательную печь, состоящую из двух половинок (см. рис. 2). Каждая половина печи представляла собой кварцевую трубку, на которую намотан нагреватель из нихромовой проволоки; нагреватель и вся трубка в целом термоизолировались шамотом и стеклолентой. Температура на окнах и в центре кюветы измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Максимальная температура нагрева окон определялась термостойкостью использованного клея и составляла 1170 К. Температура в центре кюветы поддерживалась приблизительно на 100 К ниже температуры окон, для этого на центральную часть кюветы в зазоре между двумя частями печи надевалось кольцо из шамота, игравшее роль радиатора.

Для измерений коэффициента поглощения в плотных парах натрия в качестве источника освещения кюветы использовалось коллимированное излучение галогеновой лампы, обладающее достаточно гладким непрерывным спектром в области 0.4–3 мкм и приемлемой интенсивностью в инфракрасной области спектра. Измерения интенсивности ее излучения, прошедшего через пары натрия в приосевой части кюветы, осуществлялись следующим образом. Излучение лампы модулировалось механическим прерывателем с частотой около 800 Гц. Модулированный световой поток, прошедший через поглощающий столб паров в кювете, направлялся на входную щель монохроматора МДР-23 с обратной линейной дисперсией 2.6 нм/мм (для решетки 600 штр./мм, использовавшейся при измерениях в области длин волн, меньших 1.8 мкм) и 5.2 нм/мм (для решетки 300 штр./мм при измерениях в области больших длин волн). Ширина щели в большинстве случаев устанавливалась равной 2.2 мм. Поворот дифракционной решетки монохроматора для перестройки по длинам волн осуществлялся с помощью механической системы на основе электрического шагового двигателя. В фокальной плоскости монохроматора сразу за выходной щелью устанавливались приемники излучения — германиевый фотодиод ФДЗ, работавший в фотовольтаическом режиме, и фоторезистор ФПУ

1235 ГА4УБР (для длин волн свыше 1800 нм). Сигнал с приемников подавался на узкополосный усилитель и с его выхода поступал на вход синхронного детектора. Постоянное напряжение на выходе синхронного детектора измерялось аналого-цифровым преобразователем, сигнал с которого обрабатывался компьютером.

Для определения величины поглощения в нагретых парах в каждом измерении регистрировались интенсивность I_0 излучения, прошедшего через кювету при комнатной температуре, т. е. в отсутствие паров, и интенсивность I излучения, прошедшего через кювету с парами натрия при нагреве до различной температуры, $I = I_r - I_v$, где I_r — регистрируемая интенсивность излучения, а I_v — интенсивность собственного излучения паров (отметим, что величина I_v во всех экспериментах была пренебрежимо мала по сравнению с I_r). Коэффициент поглощения вычислялся по формуле

$$K_{exp} = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

Воспроизводимость величины I_0 , измеряемой до и после нагрева во всех экспериментах, была не хуже 1%, что давало ошибку в величине коэффициента поглощения менее $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОТНЫХ ПАРОВ НАТРИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлен спектр поглощения плотных паров натрия в области длин волн 0.8–2.6 мкм, а на рис. 4 — более детальные спектры в области длин волн 0.8–1.4 мкм при различных температурах холодной точки кюветы.

Как следует из графиков на рис. 3 и 4, пары натрия действительно обнаруживают значительное поглощение в инфракрасной области спектра, причем в целом структура спектров аналогична зарегистрированной в работе [4] в кювете типа «тепловая труба». В зарегистрированных спектрах наблюдается резкая граница области поглощения на длине волны 0.82 мкм, связанная с длинноволновым краем синглетной полосы $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. На длинах волн $\lambda \approx 0.89$ и 0.85 мкм (см. рис. 4) в спектрах отчетливо проявляются пики поглощения (отмеченные на рисунке вертикальными отрезками), обязанные своим происхождением красному спутнику триплетной полосы $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ [7–9, 25] и его вторичному максимуму [9, 25]. При этом относитель-

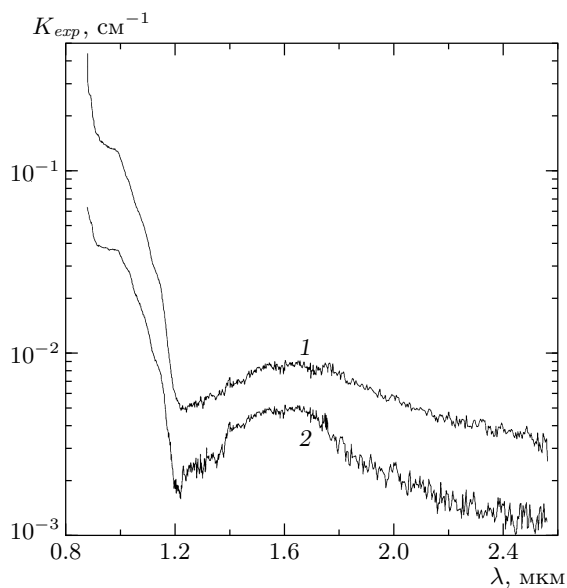


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения паров натрия для различных температур холодной точки кюветы $T = 1003$ (1) и 954 (2) К

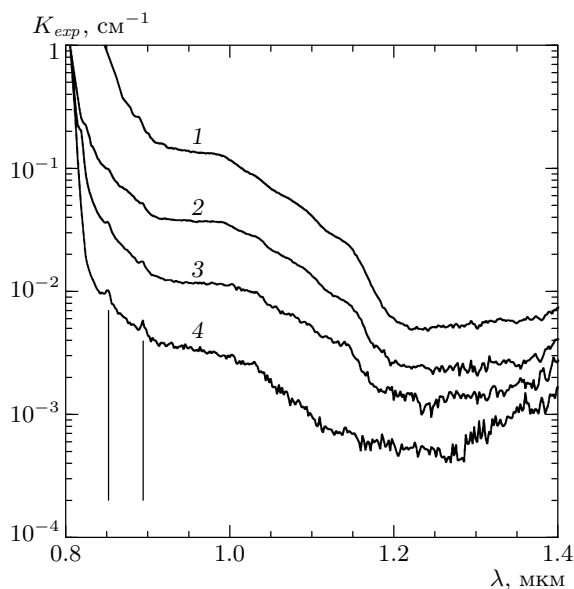


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения паров натрия в области длин волн 0.8–1.4 мкм для различных температур холодной точки кюветы: $T = 1003$ (1), 954 (2), 905 (3), 856 (4) К. Вертикальными линиями показаны положения пиков поглощения, соответствующих красному сателлиту триплетной полосы $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ и его вторичному максимуму

ная интенсивность пиков падает с ростом температуры. Однако вместо резкого уменьшения поглощения на длинноволновом крае триплетной полосы в области $\lambda \sim 0.9$ мкм, который был зафиксирован в [9], в данных экспериментах в спектрах наблюдалось плато, простиравшееся вплоть до длин волн около 1.02 мкм. Отметим, что по результатам квантовомеханических расчетов коэффициент поглощения в триплетной полосе на длине волны 0.92 мкм при температуре $T = 1000$ К оказывается порядка $0.3 \cdot 10^{-39} N_0^2 \text{ см}^5$ [11] (N_0 — плотность атомов натрия). Величина N_0 в наших условиях определяется давлением насыщенных паров при температуре холодной точки кюветы и для указанной выше температуры $N_0 \approx 1.32 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [29]. При этом расчетный коэффициент поглощения оказывается равен $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что много меньше величины, измеренной в экспериментах (около 0.15 см^{-1}) для почти той же температуры $T = 1003$ К (см. рис. 4). Таким образом, данные настоящей работы на первый взгляд противоречат результатам, полученным в экспериментах [9]. При больших длинах волн поглощение падает, а затем снова начинает расти, образуя в спектре широкий пик с максимумом на длине волны около 1.6 мкм (см. рис. 3).

В условиях данных экспериментов в отсутствие конденсации паров (и связанного с ней образования микрокапель), а также в отсутствие буферного газа причиной зарегистрированного поглощения в области спектра 0.9–2.6 мкм могут быть только димеры и тримеры натрия. Роль более сложных полимеров в квазиравновесных условиях, реализуемых в использованной кювете, и в условиях перегрева паров будет пренебрежимо мала из-за их малой концентрации [30].

Рассмотрим сначала возможную роль димеров натрия Na_2 . Как обсуждалось выше, можно считать надежно установленным, что для димера натрия красная граница триплетной полосы $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ лежит на длине волны $\lambda \approx 0.92$ мкм и, таким образом, поглощение в области $\lambda > 0.92$ мкм не может быть связано с указанным переходом. Другой возможностью, что также уже обсуждалось, может быть поглощение на интеркомбинационном переходе $a^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Нам, к сожалению, неизвестны работы, в которых рассчитывался или, по крайней мере, оценивался возможный дипольный момент такого перехода, однако, без сомнения, для натрия, как легкого атома, он весьма мал. Вместе с тем, полагая, что дипольный момент и, соответственно, сила осциллятора f_{12} перехода слабо зависят от межъядерного расстояния (что в целом вполне удовлетво-

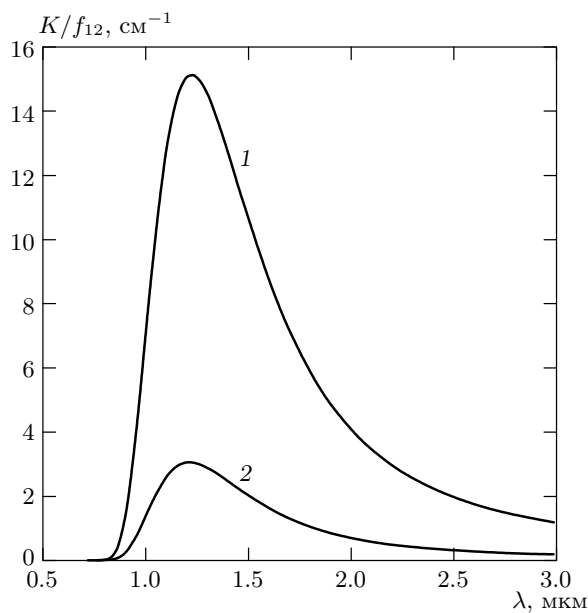


Рис. 5. Расчетная спектральная зависимость нормированного на силу осциллятора коэффициента поглощения на интеркомбинационном переходе $a^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$: $K_f(\lambda) = K(\lambda)/f_{12}$; $T = 1003$ (1) и 905 (2) К

рительно выполняется для разрешенных переходов в димере натрия), можно оценить спектральную зависимость коэффициента поглощения на интеркомбинационном переходе с использованием известной формулы для $K(\lambda)$ в квазистатическом приближении [21, 31]:

$$K(\lambda) = \frac{\pi^2 e^2}{2mc} f_{12} g_1 N_0^2 R^2 \left| \frac{dR}{d\nu_{12}} \right| \exp \left[-\frac{V_1(R)}{kT} \right], \quad (2)$$

где

$$\nu_{12} = \nu_{12}(R) = c/\lambda$$

— частота перехода между основным состоянием 1 (синглетным термом $X^1\Sigma_g^+$) и состоянием 2 (триплетным термом $a^3\Sigma_u^+$) при межъядерном расстоянии R , e , m — заряд и масса электрона, c — скорость света, $g_1 = 1$ — статистический вес основного состояния, $V_1(R)$ — потенциальная энергия основного состояния. При этом

$$V_2(R) - V_1(R) = h\nu_{12},$$

где $V_2(R)$ — энергия триплетного состояния, h — постоянная Планка.

Спектральная зависимость $K(\lambda)$ в (2) определяется, главным образом, величиной экспоненты $\exp(-V_1(R)/kT)$, максимум которой достигается в

минимуме потенциала $V_1(R)$. На рис. 5 показана расчетная зависимость функции $K_f(\lambda) = K(\lambda)/f_{12}$ для двух температур холодной точки кювета $T = 905$ и 1003 К, вычисленная по формуле (2) с использованием известных данных о потенциальных кривых димера натрия [19]. В расчетах полагалось, что плотность атомарной компоненты паров соответствует плотности насыщенных паров (которая вычислялась по данным [29]) при температуре холодной точки, а сам коэффициент поглощения, с учетом того, что в большей части кювета перегрета, вычислялся при температуре окон. Из графиков на рис. 5 следует, что для рассматриваемого интеркомбинационного перехода спектры поглощения (если считать, что зависимость силы осциллятора от R незначительна) даже качественно отличаются от зарегистрированных, а максимум поглощения лежит в области 1.25 мкм, т. е. в той, где в экспериментах в действительности наблюдается минимум (ср. рис. 3, 4 и 5). Следует отметить, что дипольный момент интеркомбинационного перехода может очень резко зависеть от межъядерного расстояния [21], что в принципе может привести к форме спектра поглощения, близкой к измеренной. Тем не менее, если считать, что для фиксированной длины волны измеренный коэффициент поглощения определяется поглощением именно на интеркомбинационном переходе, то формула (2) позволяет из экспериментальных данных вычислить «эффективную» силу осциллятора перехода для данной длины волны и оценить ее зависимость от температуры:

$$f_{12\text{eff}}(\lambda, T) = \frac{K_{exp}(\lambda, T)}{K_f(\lambda, T)}.$$

(Существенная зависимость величины $f_{12\text{eff}}$ от температуры исключала бы механизм поглощения, связанный с интеркомбинационным переходом, поскольку реальная сила осциллятора молекулярного перехода не должна зависеть от T .) Из проведенных расчетов следует, что, например, для длины волны 1.25 мкм в пределах ошибки измерений рассчитанная величина $f_{12\text{eff}}$ в диапазоне температур 850 – 1000 К практически не зависит от T (что не противоречит гипотезе о роли интеркомбинационного перехода) и в среднем $f_{12\text{eff}} \approx (3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$. Отметим, что это значение «эффективной» силы осциллятора приходится практически на минимум K_{exp} и максимум рассчитанной величины K . В других областях спектра вычисления приводят к существенно большему значению $f_{12\text{eff}}$. Так, при $\lambda = 1.0$ мкм имеем $f_{12\text{eff}} \sim 10^{-2}$. Маловероятно,

чтобы интеркомбинационный переход имел такое большое значение силы осциллятора.

Поглощением на других запрещенных переходах, $a^3\Pi_u \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ и $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$, вообще можно пренебречь в силу малой термической населенности триплетного термина $a^3\Sigma_u^+$. Рассчитанные аналогичным образом коэффициенты поглощения для указанных переходов достигают экспериментальных значений при силе осциллятора перехода $f \sim 1$, что вообще нереально. Область возможного поглощения на еще одном запрещенном переходе $a^3\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ лежит в видимом диапазоне спектра.

Однако, помимо прямого поглощения на запрещенных переходах, существует и другая возможность — поглощение за счет столкновительно-индуцированных процессов [32] при взаимодействии двух димеров натрия или димера с атомом натрия, вероятность которых может быть не мала при достаточно высоких давлениях паров. Эти процессы достаточно полно исследовались для случаев поглощения на запрещенных колебательно-вращательных переходах в ряде молекул [32], а также для поглощения на атомарных запрещенных переходах (см., например, [21, 33, 34]), причем в последнем случае приведенные коэффициенты поглощения

$$K_r(\lambda) = \frac{K(\lambda)}{N_a N_p}$$

(N_a — плотность поглощающих частиц, а N_p — плотность возмущающих частиц) могут быть весьма велики и достигать значений порядка 10^{-38} см⁵ [33, 34]. Существует и некоторое количество работ, посвященных столкновительно-индуцированному поглощению на запрещенных молекулярных электронных переходах, главным образом в молекуле кислорода [35–37], что связано с их ролью в формировании спектральных областей поглощения в земной атмосфере. Отметим, что приведенные коэффициенты поглощения для молекулы O₂ на триплет-синглетных переходах между терминами основного состояния в инфракрасной области спектра могут достигать величины порядка 10^{-45} см⁵ [35, 36].

Насколько нам известно, столкновительно-индуцированное поглощение на интеркомбинационном переходе в димере натрия в литературе не рассматривалось (отметим, что расчет таких процессов представляет собой весьма громоздкую квантовомеханическую задачу). В частности, предположение о независимости дипольного момента столкновительно-индуцированного перехода от расстояния между взаимодействующими частицами R_c в

этом случае заведомо не выполняется, поскольку он стремится к нулю при $R_c \rightarrow \infty$. Тем не менее допустим, что столкновительно-индуцированное поглощение в димере натрия с учетом различий в поляризуемости молекул имеет тот же порядок, что и в молекулярном кислороде. Для димера натрия поляризуемость составляет 39.2 \AA^3 [38], а для молекулы O₂ — 1.571 \AA^3 [39]. Учитывая, что дипольный момент перехода пропорционален квадрату поляризуемости [40, 41], можно ожидать, что величина приведенного коэффициента поглощения для димера натрия может быть в 600 раз больше, чем для кислорода и достигать значений порядка 10^{-42} см⁵. При $T \sim 1000$ К плотность димеров натрия в насыщенных парах составляет $N_d \sim 10^{17}$ см⁻³, что дает величину коэффициента поглощения на уровне 10^{-8} см⁻¹ для столкновений Na₂–Na₂ и на уровне 10^{-7} см⁻¹ для столкновений Na₂–Na. Нетрудно видеть (см. рис. 3), что эти значения на три-четыре порядка меньше наблюдаемого в эксперименте. Отметим, что если предположить, что широкий пик в области 1.6 мкм вызван столкновительно-индуцированным поглощением, то его ширина должна быть порядка обратного времени пролета возмущающей частицы с тепловой скоростью вблизи поглощающей скорости. Если положить, что радиус действия межмолекулярных сил порядка 10^{-7} см, то это дает для ширины пика значение около 0.1 мкм, что в несколько раз меньше зарегистрированной (около 0.4 мкм, см. рис. 3).

Одной из основных особенностей столкновительно-индуцированного поглощения является квадратичная зависимость коэффициента поглощения от плотности (что как раз и соответствует парным столкновениям) и слабая зависимость от температуры [32]. Последняя определяется, главным образом, незначительным увеличением ширины контура поглощения из-за сокращения времени столкновения вследствие роста относительной скорости взаимодействующих частиц с ростом температуры:

$$v \propto T^{1/2}.$$

Для условий данной работы этим фактором в первом приближении можно пренебречь. На рис. 6 представлена зависимость приведенных коэффициентов поглощения $K_{exp}/N_0 N_d$ и K_{exp}/N_d^2 от температуры для длины волны 1.25 мкм. Для вычисления плотности димеров натрия использовались данные о давлении насыщенных паров натрия, опубликованные в работе [29], и данные о спектроскопических константах молекулы Na₂, приведенные в справочнике [42]. Из графиков на рис. 6 следует, что при-

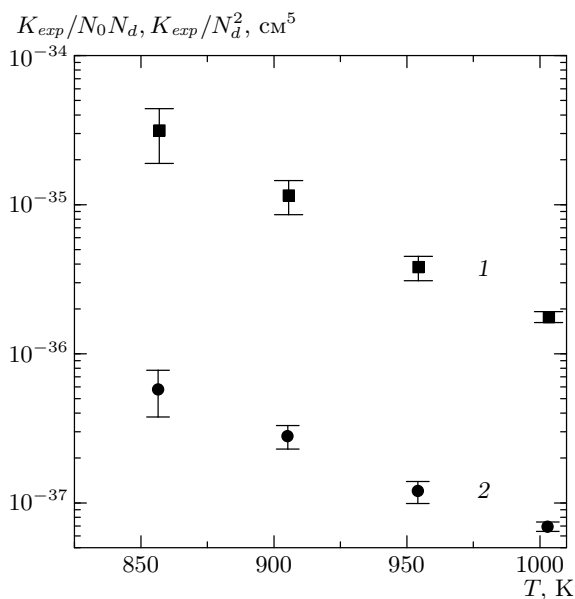


Рис. 6. Зависимость приведенных коэффициентов поглощения $K_{exp}/N_0 N_d$ (1) и K_{exp}/N_d^2 (2) от температуры для длины волны 1.25 мкм

веденные коэффициенты поглощения в обоих случаях имеют сильную температурную зависимость, что также противоречит гипотезе о столкновительно-индуцированном характере поглощения паров натрия в исследуемой области спектра.

Рассмотрим теперь возможную роль тримеров натрия — молекул Na_3 . Спектры фотопоглощения тримеров как экспериментально, так и теоретически достаточно подробно исследовались в ряде работ (см. например, библиографию в обзорах [43–45]). Однако во всех экспериментальных работах спектры поглощения малых кластеров различных металлов изучались только в видимом диапазоне длин волн, а данные по измерениям в инфракрасной области спектра отсутствуют. Это связано с тем, что изучение таких спектров в прямых измерениях путем просвечивания исследуемой среды практически невозможно, поскольку используемые в настоящее время для спектроскопических целей кластерные пучки имеют слишком малую плотность. По этой причине для измерения спектров поглощения кластеров, в том числе и тримеров натрия, используются различные косвенные методы, основанные на применении лазеров на красителях. Однако диапазон перестройки у таких лазеров ограничен областью длин волн, меньших 0.8–0.9 мкм.

Пожалуй, наиболее подробно спектры поглощения тримеров натрия в диапазоне длин волн

0.35–0.85 мкм экспериментально были исследованы в работе [46], в которой было зарегистрировано семь хорошо выраженных пиков поглощения. Одновременно в работе [47] были опубликованы результаты теоретических расчетов энергий и сил осцилляторов электронных переходов в молекуле Na_3 , показавшие хорошее согласие с опытными данными [46]. Измеренные положения пиков поглощения в целом соответствует рассчитанным энергиям возбуждения, хотя и несколько сдвинуты относительно них в «синюю» область спектра (на величину порядка 0.04–0.1 эВ), а амплитуды пиков хорошо коррелируют с рассчитанными силами осцилляторов переходов. При этом помимо переходов, энергии которых лежат в видимой области, в [47] также были рассчитаны энергии возбуждения трех самых низших уровней тримера натрия, длины волн вертикальных переходов в которые из основного состояния лежат в инфракрасном диапазоне спектра и равны $\lambda_1 = 2.383$ мкм, $\lambda_2 = 1.158$ мкм и $\lambda_3 = 0.932$ мкм. Силы осцилляторов f_{12} для этих переходов соответственно равны 0.0119, 0.0092 и 0.0115. В принципе длины волн λ_2 и λ_3 могут отвечать наблюдавшейся в данной работе области поглощения 0.9–1.2 мкм (см. рис. 4), в то время как широкий пик поглощения в области 1.6 мкм (рис. 3) слишком сильно (на 0.26 эВ) сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с λ_1 . Отметим, что экспериментально измеренные ширины пиков поглощения ΔE в видимой области лежат в диапазоне 0.07–0.17 эВ [46], и можно полагать, что ширины ИК-переходов должны быть того же порядка.

Эти данные позволяют рассчитать сечения поглощения тримеров натрия в ИК-области в максимуме пиков поглощения, предполагая лоренцеву форму контура линий [48]:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{mc} f \frac{1}{\Delta\omega_{12}}, \tag{3}$$

где $\Delta\omega = \Delta E/\hbar$. Для оценок будем полагать, что $\Delta E \approx 0.1$ эВ. Рассчитанные по формуле (3) сечения составляют $8.3 \cdot 10^{-18}$ см², $6.4 \cdot 10^{-18}$ см², $8.0 \cdot 10^{-18}$ см² соответственно для λ_1 , λ_2 и λ_3 .

Для определения коэффициентов поглощения в указанных пиках в данной работе были рассчитаны равновесные плотности тримерной компоненты паров N_{tr} . Величина N_{tr} вычислялась с использованием теоретических данных о фундаментальных колебательных частотах, приведенных в недавней работе [49] ($\omega_1 = 295.3$ см⁻¹, $\omega_2 = 56.9$ см⁻¹, $\omega_3 = 102.9$ см⁻¹), и данных об энергии диссоциации,

Рассчитанные величины коэффициентов поглощения в инфракрасных пиках тримеров K_{calc} для различных температур

T, K	N_{tr}, cm^{-3}	$\lambda_1 = 2.383 \text{ мкм}$ $\sigma = 8.3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$		$\lambda_2 = 1.158 \text{ мкм}$ $\sigma = 6.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$		$\lambda_3 = 0.932 \text{ мкм}$ $\sigma = 8.0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$	
		$K_{calc},$ cm^{-1}	$K_{exp},$ cm^{-1}	$K_{calc},$ cm^{-1}	$K_{exp},$ cm^{-1}	$K_{calc},$ cm^{-1}	$K_{exp},$ cm^{-1}
1003	$2.65 \cdot 10^{14}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
954	$8.86 \cdot 10^{13}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
905	$2.60 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	—	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
856	$6.60 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	—	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$

рассчитанной в работах [50–52] (около 3000 см^{-1}). Для вычисления моментов инерции молекулы использовались данные о ее геометрической структуре, приведенные в [43]. Как и ранее, в расчетах полагалось, что плотность атомарной компоненты паров соответствует плотности насыщенных паров при температуре холодной точки, а сама плотность тримеров, с учетом того, что в большей части кювета перегрета, вычислялась при температуре окон. В таблице приведены данные расчета коэффициентов поглощения тримеров в инфракрасных пиках K_{calc} для различных температур. Из приведенных в таблице данных следует, что для всех длин волн и температур рассчитанный коэффициент поглощения существенно меньше экспериментально измеренного, причем если для длины волны λ_1 отличие относительно невелико (всего лишь в 2–5 раз), то для длины волны λ_2 отличие достигает порядка, а λ_3 — двух порядков величины. Отметим, что уточнение как экспериментальных, так и расчетных данных по параметрам тримеров натрия может в дальнейшем привести к некоторым изменениям в вычисленной величине плотности тримеров и, соответственно, к возможному сближению значений K_{calc} и K_{exp} .

Еще одной возможной причиной поглощения в парах натрия в ИК-области спектра является поглощение, вызванное многочастичными эффектами, т.е. эффектами одновременного взаимодействия излучающего атома или молекулы со многими возмущающими частицами. Как показано в ряде работ (см., например, [21, 53]), такие эффекты могут приводить к появлению дополнительных спутников в уширенных столкновениях спектрах поглощения, отстройка которых от спектральной линии примерно кратна отстройке основного (первого) спутника (по выражению авторов [21,

стр. 1140] — «satellites-on-satellites»). Отметим, что многочастичные эффекты наблюдались экспериментально, например, в спектрах поглощения на резонансных линиях цезия, уширенных благородными газами [53], а также в ряде других смесей, причем при весьма небольших плотностях возмущающего газа около $5 \cdot (10^{18}–10^{19}) \text{ см}^{-3}$. В условиях данной работы такие дополнительные спутники резонансной $3S–3P$ -линии натрия могут в принципе возникать при столкновении трех атомов натрия, которое грубо можно интерпретировать как столкновение димера и атома натрия. В этом случае можно предположить, что дополнительные спутники должны проявляться как спутники сплет-сплетных $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ($\lambda = 0.804 \text{ мкм}$ [5, 9, 11]) и триплет-триплетных $b^3\Sigma_g^+ \leftarrow a^3\Sigma_u^+$ ($\lambda = 0.89 \text{ мкм}$, см. рис. 4) молекулярных переходов в димере натрия. Тогда дополнительные спутники должны располагаться на длинах волн 1.1 и 1.82 мкм, и в принципе их можно сопоставить широким областям поглощения 0.9–1.2 мкм и 1.6–1.8 мкм, наблюдавшимся в эксперименте (см. рис. 3, 4). Однако корректно обосновать такую возможность и оценить величины соответствующих коэффициентов поглощения без детальных расчетов не представляется возможным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были измерены коэффициенты поглощения в плотных парах натрия ($N_0 \approx 10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$) в инфракрасной области длин волн 0.8–2.6 мкм в отпаянной однородно нагреваемой кювете. Проведенные измерения показали, что в исследованной области параметров наблюдается

существенное поглощение. Анализ возможных механизмов поглощения (поглощение на запрещенном интеркомбинационном переходе, столкновительно-индуцированное поглощение, поглощение на тримерной компоненте паров, поглощение, связанное с многочастичными эффектами) и оценки их вероятного вклада продемонстрировали, что указанные механизмы и существующие в настоящее время литературные данные не в состоянии объяснить наблюдаемые в эксперименте спектральные особенности и величину измеренных коэффициентов поглощения. Следует подчеркнуть, что важную роль могут играть многочастичные эффекты, которые в принципе могут объяснить полученные экспериментальные данные, однако и для них отсутствуют какие-либо численные оценки. Для надежной интерпретации зарегистрированных в эксперименте данных и выбора одной или нескольких причин, ответственных за наблюдаемое поглощение в исследованной области спектра, необходимо провести детальное расчетно-теоретическое моделирование рассмотренных механизмов применительно именно для случая паров натрия и других щелочных металлов.

Во Введении было указано, что в работе [9] в кювете с однородным нагревом поглощение в пределах ошибки измерения в области 0.92–1.075 мкм отсутствовало, что противоречит данным настоящей работы. Однако в условиях сильного перегрева паров, характерного для экспериментов [9] (разность температур резервуара с натрием и сапфировой кюветы, в которой проводились непосредственные измерения, достигала приблизительно 500 К), плотность димерной и тримерной компонент была существенно ниже, чем в нашем случае. Так, рассчитанные для условий [9] плотности димеров и тримеров натрия не превышали соответственно $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. В условиях данной работы даже при самой низкой температуре эти плотности были на уровне соответственно $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $6.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Это, в частности, свидетельствует о том, что за наблюдаемое поглощение ответственна именно молекулярная компонента паров.

Заметим также, что зарегистрированное поглощение в ИК-области примерно соответствует наблюдавшемуся ранее значительному излучению паров натрия в диапазоне спектра 2–3 мкм [12, 14]. Действительно, с помощью закона Кирхгофа [49] можно найти спектральную интенсивность излучения паров натрия $\varepsilon(\lambda)$ для условий данной работы:

$$\varepsilon(\lambda) = F(\lambda, T)K(\lambda), \quad (4)$$

где $F(\lambda, T)$ — функция Планка. Тогда интенсивность излучения в указанном диапазоне длин волн будет равна интегралу от $\varepsilon(\lambda)$. Экстраполяция измеренной спектральной зависимости коэффициента поглощения до длины волны 3 мкм для $T = 1003 \text{ К}$ дает значение интенсивности излучения в диапазоне 2–3 мкм, равное $1.7 \cdot 10^4 \text{ эрг/с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{ср}$. В [12, 14] для той же температуры и в том же интервале длин волн была измерена интенсивность излучения, равная $2.6 \cdot 10^4 \text{ эрг/с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{ср}$.

В заключение отметим, что аналогичное поведение коэффициента поглощения в ИК-области спектра должно наблюдаться и в парах других щелочных металлов.

Авторы благодарны Н. В. Знаменскому, В. С. Лисице и Е. А. Петренко за полезные обсуждения экспериментальных результатов, а также Д. И. Чехову за помощь в проведении измерений. Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-16758-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Чертопруд, ТВТ 14, 216 (1976).
2. N. D. Bhaskar, E. Zouboulis, T. McClelland, and W. Happer, Phys. Rev. Lett. **42**, 640 (1979).
3. E. Zouboulis, N. D. Bhaskar, A. Vasilakis, and W. Happer, J. Chem. Phys. **72**, 2356 (1980).
4. A. Vasilakis, N. D. Bhaskar, and W. Happer, J. Chem. Phys. **73**, 1490 (1980).
5. J. P. Woerdman and J. J. De Groot, Chem. Phys. Lett. **80**, 220 (1981).
6. S. Shandin, B. Wellegehausen, and Z. G. Ma, Appl. Phys. B **29**, 195 (1982).
7. J. Huennekens, S. Schaefer, M. Ligare, and W. Happer, J. Chem. Phys. **80**, 4794 (1984).
8. M. Palle, S. Milosevic, D. Veza, and G. Pichler, Opt. Com. **57**, 394 (1986).
9. J. Schlejen, C. J. Jalink, J. Korving et al., J. Phys. B **20**, 2691 (1987).
10. M. Ligare and J. B. Edmonds, J. Chem. Phys. **95**, 3857 (1991).
11. H.-K. Chung, K. Kirby, and J. F. Babb, Phys. Rev. A **63**, 032516 (2001).

12. A. G. Leonov, A. N. Starostin, D. I. Chekhov et al., in *Spectral Line Shapes*, ed. by R. M. Herman, Woodbury, New York, 14th ICSSL (1998), Vol. 10, p. 400.
13. A. N. Starostin, I. I. Yakunin, A. G. Leonov et al., in *Spectral Line Shapes*, ed. by J. Seidel, Melville, New York, 15th ICSSL (2001), Vol. 11, p. 16.
14. Ю. К. Земцов, А. Ю. Сечин, А. Н. Старостин и др., ЖЭТФ **114**, 135 (1998).
15. А. Г. Леонов, А. А. Руденко, А. Н. Старостин и др., ЖЭТФ **122**, 282 (2002).
16. А. А. Руденко, Дисс. . . канд. физ.-матем. наук, МФТИ, Москва (2002).
17. C. R. Vidal and J. Cooper, J. Appl. Phys. **40**, 3370 (1969).
18. В. Демтредер, *Лазерная спектроскопия*, Наука, Москва (1985).
19. D. D. Konowalow, M. E. Rosenkrantz, and M. L. Olson, J. Chem. Phys. **72**, 2612 (1980).
20. М. А. Ельяшевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия*, Наука, Москва (1962).
21. N. Allard and J. Kielkopf, Rev. Mod. Phys. **54**, 1103 (1982).
22. D. A. Evensky and K. M. Sando, Phys. Rev. A **31**, 772 (1985).
23. J. Kielkopf and N. Allard, *DAMOP 2000 Meeting Program*, Storrs, CT (2000), D 9.45.
24. D. O. Wharmby, IEE Proc. **127**, 165 (1980).
25. J. J. de Groot and J. A. J. M. van Vliet, *The High-Pressure Sodium Lamp*, Philips Technical Library, Basingstoke: Macmillan Education (1986).
26. D. H. Sarkisyan and A. V. Papoyan, Appl. Opt. **35**, 3207 (1996).
27. J. Schlejen, J. Post, J. Korving et al., Rev. Sci. Instrum. **58**, 768 (1987).
28. M. Shurgalin, W. H. Parkinson, K. Yoshino et al., Meas. Sci. Technol. **11**, 730 (2000).
29. О. Д. Кузнецова, А. М. Семенов, ТВТ **38**, 30 (2000).
30. Б. М. Смирнов, УФН **170**, 495 (2000).
31. S. Y. Chen and M. Takeo, Rev. Mod. Phys. **29**, 20 (1957).
32. L. Frommhold, *Collisional-Induced Absorption in Gases*, University Press, Cambridge (1993).
33. A. Gallagher and T. Holstein, Phys. Rev. A **16**, 2413 (1977).
34. E. Bichoutskaia, A. Devdariani, K. Ohmori et al., J. Phys. B **34**, 2301 (2001).
35. G. S. Tabisz, E. J. Allin, and H. L. Welsh, Can. J. of Phys. **47**, 2859 (1969).
36. G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, J. of Geophys. Res. **95**, 18577 (1990).
37. L. Biennier, D. Romanini, A. Kachanov et al., J. of Chem. Phys. **112**, 6309 (2000).
38. G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong, and V. V. Kresin, Phys. Rev. A **64**, 063202 (2001).
39. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
40. В. А. Касьянов, А. Н. Старостин, ЖЭТФ **48**, 295 (1965).
41. В. А. Астапенко, Л. А. Бурева, В. С. Лисица, УФН **172**, 155 (2002).
42. *Физические величины*, Справочник, Энергоатомиздат, Москва (1991).
43. V. Bonavic-Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky, Chem. Rev. **91**, 1035 (1991).
44. W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
45. Б. М. Смирнов, УФН **167**, 1169 (1997).
46. C. R. C. Wang, S. Pollack, D. Cameron, and M. M. Manfred, J. Chem. Phys. **93**, 3787 (1990).
47. V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky, J. Chem. Phys. **93**, 3802 (1990).
48. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
49. B. Kendrick, Phys. Rev. Lett. **79**, 2431 (1997).
50. R. L. Martin and E. R. Davidson, Mol. Phys. **35**, 1713 (1978).
51. J. L. Martins, R. Car, and J. Buttet, J. Chem. Phys. **78**, 5446 (1983).
52. T. C. Thompson, G. Izmiran, S. J. Lemon et al., J. Chem. Phys. **82**, 5597 (1985).
53. J. Kielkopf, in *Spectral Line Shapes*, ed. by B. Wende, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 5th ICSSL (1981), Vol. 4, p. 665.