

ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЛАЗМЫ

УДК 535.243,538.915

СПЕКТРЫ, ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ПЕРЕХОДОВ $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$
И $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$ В ЖИДКОМ НОРМАЛЬНОМ He И ЗАСЕЛЕННОСТЬ
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ТЕРМОВ $C^1\Sigma_u^+$ И $c^3\Sigma_u^+$ © 2017 г. В. М. Атражев^{1,*}, В. А. Шахатов², Р. Е. Болтнев^{1,3},
N. Bonifaci⁴, F. Aitken⁴, J. Eloranta⁵¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Москва, Россия³Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Черноголовка, Россия⁴Laboratoire G2Elab CNRS & Grenoble University, Grenoble, France⁵Department of Chemistry and Biochemistry, University of Northridge, USA

*E-mail: atrazhev@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2015 г.

Вращательные спектральные линии эксимера He_2^* в диапазоне 910–930 нм наблюдались в коронном разряде в нормальном жидком He при температуре 4.2 К и давлении 1 атм. Спектральный диапазон заполнен вращательными линиями синглета $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$ и триплета $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$. Эти переходы заканчиваются на вращательных уровнях самых низких метастабильных термов $A^1\Sigma_u^+$ и $a^3\Sigma_u^+$ эксимера He_2^* . При этом заселенность вращательных уровней с номером K' верхних термах $C^1\Sigma_u^+$ и $c^3\Sigma_u^+$ (количество молекул с вращательным моментом K' в ансамбле возбужденных молекул в разряде) пропорциональна интенсивности вращательных линий с обозначением K' синглета $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$ и триплета $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$. Заселенности могут быть вычислены по экспериментальным интенсивностям вращательных спектральных линий. Излучающая плазма короны в жидком He неравновесная, и заселенности вращательных уровней не соответствуют больцмановскому распределению. Эффективная вращательная температура превышает температуру 4.2 К жидкого He.

DOI: 10.7868/S0040364417010021

ВВЕДЕНИЕ

Впервые спектры люминесценции жидкого гелия наблюдались в [1], где ионизация гелия создавалась быстрыми частицами, излучаемыми крупными радиоактивного вещества. Эти спектры были квалифицированы как виброротационные полосы излучения эксимерных молекул He_2^* . Затем аналогичные спектры наблюдались в жидком гелии, облученном пучком быстрых электронов [2, 3]. Впоследствии спектральные исследования сместились в область, где жидкий гелий пребывал в виде микрокапелек и облучался синхронным излучением фиксированной частоты [4].

В исследованиях [5, 6] основное внимание уделено атомарным и молекулярным спектрам жидкого гелия. Проведен анализ молекулярных полос, испускаемых коронным разрядом в жидком нормальном He при температуре 4.2 К. Люминесценция жидкого He вызвана коронным разрядом около острого электрода радиуса 2 мкм под напряжением в несколько кВ. Проанализирован

спектр излучения в диапазоне длин волн 910–930 нм, который заполнен вращательными линиями верхних термов $C^1\Sigma_g^+$ и $c^3\Sigma_g^+$. Излучательные переходы с этих термов заканчиваются на вращательных уровнях самых низких метастабильных термов $A^1\Sigma_u^+$ и $a^3\Sigma_u^+$ эксимера He_2^* . Заселенность вращательных уровней с номером K' , принадлежащих верхним термам $C^1\Sigma_g^+$ и $c^3\Sigma_g^+$ (количество молекул с вращательным моментом K' в ансамбле возбужденных молекул в разряде), пропорциональна интенсивности вращательных линий с номером K' . Эта заселенность может быть вычислена из экспериментальных значений интенсивности. Произведенный анализ показывает, что излучение плазмы короны в жидком гелии неравновесное и распределение заселенностей вращательных уровней с номером K' не является распределением Больцмана. При этом эффективная вращательная температура полученного неравно-

весного распределения превышает температуру 4.2 К жидкого He.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Создана уникальная установка для исследования спектров люминесценции жидкого гелия при различных давлениях до 50 атм. В данной статье представлены результаты экспериментов в жидком гелии при температуре 4.2 К и давлении 1 атм. Основное внимание уделено спектрам, наблюдаемым в диапазоне длин волн около 920 нм, соответствующем радиационным переходам $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$ и $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$ в жидком гелии.

Гелий при температуре 4.2 К и давлении 1–50 атм. был возбужден коронным разрядом отрицательной и положительной полярностей [5, 6]. Интенсивность видимого света, излучаемого из зоны вблизи острейшего электрода, была достаточна для его спектроскопического анализа. Свет, излучаемый из этой области, собирался на входной щели спектрографа (SpectraPro-300i, 300-миллиметровое фокусное расстояние, апертура f/4.0), оборудованного тремя интерференционными линейками (150 шт./мм и две 1200 шт./мм были использованы в 750- и 300-нанометровых диапазонах соответственно). Датчик 2D-CCDTKB-UV/AR расположен непосредственно на выходной плоскости спектрографа. Его размеры составляют 12.3×12.3 мм с 512×512 пикселями, каждый пиксель — 24×24 мкм.

Чтобы уменьшить паразитный ток, датчик охлаждался до температуры 153 К (паразитный ток менее 1e/пиксель/час при 153 К). Инструментальное уширение спектральных линий было измерено при наблюдении профиля линий аргона, излучаемых разрядом низкого давления, и составило $\Delta\lambda = 0.098$ нм для линейки 1200 шт./мм. Свет, излучаемый короной, собирался, и его спектр исследовался в различных участках диапазона 500–1080 нм. Были идентифицированы атомные линии, соответствующие радиационным переходам между возбужденными состояниями атома He*, и молекулярные спектры эксимера He₂*. При низком давлении линии тонкие, и их положение соответствует атомным линиям и молекулярным спектрам в разреженном газообразном гелии. Сильный спектральный континуум во всем исследуемом диапазоне длин волн появляется в спектрах при давлениях выше $P = 50$ атм. Кроме того, ширина линий увеличивается с ростом давления, и их интенсивность уменьшается. Никакие атомарные линии и радиационные переходы эксимера He₂* не наблюдались в спектре при давлении выше 60 атм. Атомные спектральные линии демонстрируют фиолетовый сдвиг и уширение, возрастающие с увеличением давления.

На данной установке получен ряд результатов. Для длин волн 660 и 640 нм, соответствующих переходам между термами $d^3\Sigma_u^+$, $D^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_g$, $B^1\Pi_g$, прослеживается метаморфоза формы спектров (сдвига и ширины линий) при увеличении давления [6]. При использовании решетки 1200 шт./мм получены спектры с разрешением вращательных линий этих молекулярных переходов. Вращательная структура разрешена при давлениях 1–2 атм. Неразрешенная электронно-колебательно-вращательная структура, зарегистрированная при 6 атм., напоминает спектр, полученный в [2], где сверхтекучий гелий HeII был возбужден пучком электронов. Измеренный сдвиг вращательных линий хорошо согласуется с экспериментальными данными [3], полученными в сверхтекучем HeII при 1.7 К. Отметим, что вращательная структура полос синглета $D^1\Sigma_u^+ \Rightarrow B^1\Pi_g$ и триплета $d^3\Sigma_u^+ \Rightarrow b^3\Pi_g$, разрешенная для давлений менее 2 атм. [6], подобна спектру, наблюдаемому при люминесценции жидких капель He, возбужденных синхротронным излучением [4]. Коротковолновое смещение атомной линии 706.5 нм достигает 8 нм при высоких давлениях и его величина сравнима с уширением линии.

СТРУКТУРА ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ СИНГЛЕТНЫХ С И А И ТРИПЛЕТНЫХ c И a ТЕРМОВ

Напомним обозначения возбужденных состояний молекулы (эксимера) He₂*. Электронное состояние соответствует какому-либо терму. Терм — энергия молекулы, как функция расстояния между атомами R . Примеры обозначения термов представлены на рис. 1. В данной работе речь

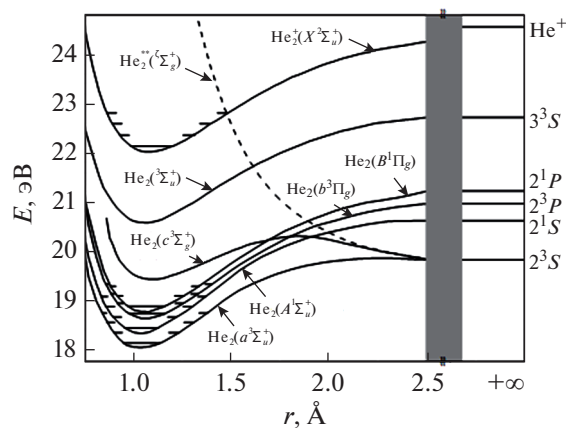


Рис. 1. Термы возбужденных состояний эксимера He₂*: верхние термы $C^1\Sigma_u^+$, $c^1\Sigma_u^+$ и нижние термы $A^1\Sigma_u^+$, $a^1\Sigma_u^+$ указаны стрелками.

пойдет о термах $C^1\Sigma_g^+$ и $c^3\Sigma_u^+$ (верхние термы с большей энергией) и термах $A^1\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_u^+$ (нижние термы с меньшей энергией). Каждый из них имеет минимум при $R \approx 1 \text{ \AA}$, около которого атомы молекулы совершают колебания, различающиеся квантовым числом $v = 0, 1, 2$ и т.д. Здесь имеем дело с переходами между колебательными состояниями $v' = 0$ верхних термов и $v'' = 0$ нижних термов. Кроме того, молекула совершает вращения, каждое из которых характеризуется квантовыми числами K и J , о которых речь пойдет ниже.

Волновая функция колебательно-вращательного состояния терма Σ симметрична относительно перестановки ядер, если терм четный и имеет положительный знак или терм нечетный и имеет отрицательный знак [7]. Верхние термы $C^1\Sigma_g^+$, $c^3\Sigma_g^+$ — четные (индекс g), и для их симметричного состояния у них должен быть положительный знак. Знак вращательного состояния терма Σ_g^+ есть $(-1)^K$, где квантовое число вращательного состояния $K = \Lambda$ (электронный орбитальный момент) + N (вращательный момент ядер) является полным вращательным моментом молекулы без спина. Итак, квантовые числа K' уровней терма $C^1\Sigma_g^+$ (случай Хунда b) четны и $K' = \Lambda, \Lambda + 2, \Lambda + 4 = 0, 2, 4, \dots$

Нижние термы $A^1\Sigma_u^+$ и $a^3\Sigma_u^+$ являются нечетными (индекс u) и их вращательные состояния должны иметь отрицательный знак. Таким образом, квантовые числа K'' вращательных уровней термов $A^1\Sigma_u^+$ и $a^3\Sigma_u^+$ (случай Хунда b) нечетные и имеют $K'' = \Lambda + 1, \Lambda + 3, \dots = 1, 3, \dots$

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ УРОВНЯМИ ТЕРМОВ $C^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$ И $c^3\Sigma_g^+$, $a^3\Sigma_u^+$

Каждая спектральная линия соответствует радиационному переходу между вращательными уровнями верхнего и нижнего термов. Уровни характеризуются квантовыми числами K вращательного момента молекулы.

Изменение квантового числа K радиационного перехода между вращательными уровнями соответствует $\Delta K = K' - K''$, где K' и K'' — вращательные числа верхнего и нижнего уровней [7]. Эти уровни и переходы между ними показаны на рис. 2. Они объединены в группы (ветви), такие как

R -ветвь: $\Delta K = K' - K'' = -1$ и $K'' = K' + 1$,

P -ветвь: $\Delta K = K' - K'' = +1$ и $K'' = K' - 1$.

Обычно переходы между вращательными уровнями обозначаются числом K'' — номером нижнего уровня перехода. Для вычисления заселенности верхнего уровня с номером K' нужны интенсивность линий и факторы Хенля—Лондо-

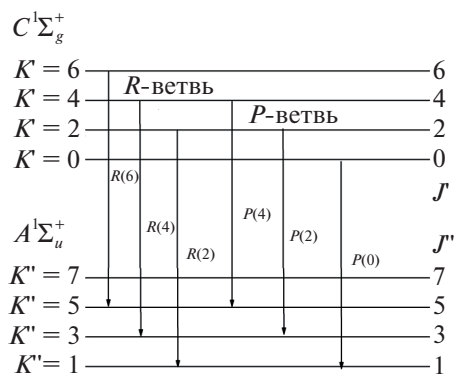


Рис. 2. Вращательные уровни синглетных термов $C^1\Sigma_g^+$ и $A^1\Sigma_u^+$ и переходы между ними.

на как функции номера K' верхнего уровня. Обычно эти параметры даны как функции полного вращательного момента J'' нижнего уровня перехода. Связь K' с J'' различается для разных ветвей, и вычисления этой связи должны быть сделаны для каждой из ветвей отдельно. Переходы между вращательными уровнями синглетных термов $C^1\Sigma_g^+$ и $A^1\Sigma_u^+$ представлены схематично на рис. 2. В действительности уровни не эквидистантны и длины волн переходов между уровнями различны. В дальнейшем будем говорить о линиях определенной ветви P или R с номером K' . Здесь K' — вращательный момент молекулы без спина. Числа K' для уровней верхнего терма $C^1\Sigma_g^+$ — четные, а числа K'' для уровней нижнего терма $A^1\Sigma_u^+$ — нечетные. Квантовые числа вращательных моментов K' верхних уровней выбраны в качестве обозначения переходов.

Структура вращательных уровней триплетных верхнего $c^3\Sigma_g^+$ и нижнего $a^3\Sigma_u^+$ термов более сложная. Триплетные термы имеют равный единице спин. Верхний триплетный терм $c^3\Sigma_g^+$ имеет равный нулю электронный орбитальный момент и спин, равный единице: $\Lambda = 0, S = 1$ ($^3\Sigma$ -состояние); величина $2S + 1 = 3$ является мультиплетностью терма. Собственная функция состояния молекулы Ne_2^* должна быть “симметричной” относительно перестановки ядер [7]. Согласно изложенному выше правилу, терм “симметричен”, если он четный и имеет положительный знак или он нечетный и имеет отрицательный знак. Терм $c^3\Sigma_g^+$ является четным (индекс g) и его состояние симметрично при положительном знаке. Знак терма Σ^+ равен $(-1)^K$, где K является полным моментом молекулы без спина. Квантовые числа K' вращательных уровней терма $c^3\Sigma_g^+$ (слу-

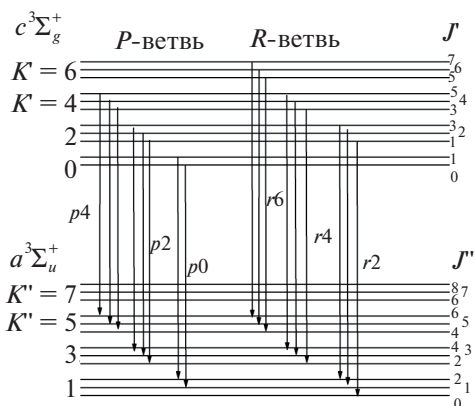


Рис. 3. Схема вращательных уровней и переходы между триплетными термами $c^3\Sigma_g^+$ и $a^3\Sigma_u^+$: главные переходы указаны вертикальными стрелками; индикация переходов (спектральных линий) дана для P - и R -ветвей; номер перехода (спектральной линии) – номер K' верхнего уровня перехода.

чай Хунда b) четные и составляют $K' = \Lambda, \Lambda + 2, \Lambda + 4 = 0, 2, 4, \dots$.

Нижний терм $a^3\Sigma_u^+$ отличается от верхнего терма $c^3\Sigma_g^+$ четностью (индекс u вместо индекса g). Терм $a^3\Sigma_u^+$ нечетный, и его состояние симметрично, если знак отрицательный. Знак вращательных состояний терма Σ^+ равен $(-1)^K$, поэтому квантовые числа K'' уровней терма $a^3\Sigma_u^+$ (случай Хунда b) нечетные: $K'' = \Lambda + 1, \Lambda + 3, 5, \dots$.

Каждый K -уровень триплетного терма вырожден и содержит три уровня с различным числом J : $J = K - 1, J = K, J = K + 1$, где J – квантовое число полного момента молекулы с учетом спина. Энергия, разделяющая эти три уровня, пренебрежимо мала, и эти уровни объединяются в один уровень с номером K . Поэтому спектральная линия с номером K состоит из трех линий с различными числами J (рис. 3).

Переходы между вращательными уровнями триплетных термов $c^3\Sigma_g^+$ и $a^3\Sigma_u^+$ представлены на рис. 3. За изменение полного момента J молекулы примем $\Delta J = J' - J''$, где J' и J'' – полные моменты верхнего и нижнего уровней [8]. По правилам отбора для радиационных переходов $\Delta J = +1$ для R -ветви и $\Delta J = -1$ для P -ветви.

Правила отбора по квантовым числам K аналогичны: для R -ветви $\Delta K = +1$, для P -ветви $\Delta K = -1$. Переходы – главные, если $\Delta K = \Delta J$. Есть шесть главных переходов: $P1, P2, P3, R1, R2, R3$. Переход, обозначенный K' , состоит из трех переходов (мультиплета) с различными числами J' . Цифра 1 (например, $P1$) обозначает переход P -ветви от уровня с максимальным числом J' в мультиплете,

обозначение 3 (например, $P3$) – переход от уровня с минимальным числом J' в мультиплете. Каждая из таких линий соответствует переходу от уровня J' мультиплета K' верхнего терма к уровню J'' мультиплета терма K'' . Для переходов R -ветви $J'' = J' - 1$; главные переходы R -ветви: $K' \Rightarrow K'' = K - 1$ и $J'' = J' - 1$. Переходы P -ветви – $J'' = J' + 1$ (рис. 3).

РАСЧЕТ ДЛИН ВОЛН ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Для расчета длины волны линий переходов между синглетными термами $C^1\Sigma$ и $A^1\Sigma$ взяты спектральные константы B_e, α , и D_v из [8–11]. Будем рассматривать вращательную структуру переходов между колебательными уровнями ($v' = 0, v'' = 0$). Энергия перехода между этими уровнями $E_0 = 10\,945.5 \text{ см}^{-1}$ [8] – это “начало” полосы с длиной волны 913.62 нм. Уровень $K' = 0$ является уровнем “нулевой энергии” для верхнего терма $C^1\Sigma$, уровень $K'' = 1$ – уровень “нулевой энергии” нижнего терма $A^1\Sigma$.

Спектральные параметры:

$$B_v(C^1\Sigma) = B_e - \alpha(v + 1/2) = 6.945 \text{ см}^{-1},$$

$$B_v(A^1\Sigma) = 7.672 \text{ см}^{-1},$$

$$D_v(^1\Sigma) = 5.24 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Энергия перехода $K' \Rightarrow K''$ между вращательными уровнями термов $C^1\Sigma$ и $A^1\Sigma$:

$$\begin{aligned} E_{K'}(C^1\Sigma) - E_{K''}(A^1\Sigma) = & \\ = B_v(C^1\Sigma)K'(K' + 1) - D_v(C^1\Sigma) \times & \\ \times [K'(K' + 1)]^2 - B_v(A^1\Sigma)K''(K'' + 1) + & \\ + D_v(A^1\Sigma)[K''(K'' + 1)]^2 + E_0, & \end{aligned}$$

где D_v – параметр, характеризующий ангармонизм терма.

P -ветвь: $K'' = K' + 1$. Энергия $E_{KK''}$ между вращательными уровнями K' и K'' как функция номера K' верхнего уровня P -перехода составляет

$$\begin{aligned} E_{KK''} = 6.945 [\text{см}^{-1}]K'(K' + 1) - D_v[K'(K' + 1)]^2 - & \\ - 7.672 [\text{см}^{-1}](K' + 1)(K' + 2) + & \\ + D_v[(K' + 1)(K' + 2)]^2. & \end{aligned}$$

Длины волн для линий P -ветви с различными K' рассчитываются как

$$\lambda_P(K') = \frac{913.62 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{E_{K'K'+1}}{E_0}\right)} = \frac{913.62 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{6.945K'(K'+1) - 7.672(K'+1)(K'+2) + 21 \times 10^{-4}(K'+1)^3}{10945.5}\right)}.$$

Поскольку величина $E_{K'K'}$ отрицательна для P -ветви, линии P -ветви находятся с красной стороны относительно центра полосы 913.62 нм, и для $K' = 0, 2, 4, 6 \dots$ их длины волн: $\lambda_P(0) = 914.9$ нм, $\lambda_P(2) = 917.8$ нм, $\lambda_P(4) = 921.28$ нм, $\lambda_P(6) = 925.22$ нм и т.д.

R -ветвь: $K'' = K' - 1$. Энергия между вращательными линиями K' и K'' уровней синглетных тер-

мов $C^1\Sigma$ и $A^1\Sigma$ как функция номера K' верхнего уровня соответствует

$$E_{K'K''} = 6.945 [\text{см}^{-1}]K'(K'+1) - D_v[K'(K'+1)]^2 - 7.672 [\text{см}^{-1}](K'-1)K' + D_v[(K'-1)K']^2.$$

Длина волны линий R -ветви с различными номерами K' определяется как

$$\lambda_P(K') = \frac{913.62 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{E_{K'K'-1}}{E_0}\right)} = \frac{913.62 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{6.945K'(K'+1) - 7.672(K'-1)K' - 21 \times 10^{-4}K'^3}{10945.5}\right)}.$$

Линии R -ветви находятся на фиолетовой стороне относительно центра полосы 913.62 нм, так как $E_{K'K''}$ положительна для R -ветви. Длины волн линий с различными K' составляют: $\lambda_{K'=2} = 911.4$ нм, $\lambda_{K'=4} = 909.7$ нм, $\lambda_{K'=6} = 908.6$ нм, $\lambda_{K'=8} = 907.9$ нм.

Длины волн линий, вычисленные для P - и R -ветвей переходов синглета $C^1\Sigma \Rightarrow A^1\Sigma$, совпадают с данными [9].

Аналогичным методом вычисляются длины волн вращательных линий переходов между триплетными термами $c^3\Sigma$ и $a^3\Sigma$. Спектральные константы для расчета линий триплетных переходов отличны от констант синглетных переходов и взяты из [4, 7, 8]:

$$B_v(c^3\Sigma) = B_e - \alpha(v + 1/2) = 6.855 \text{ см}^{-1},$$

$$B_v(a^3\Sigma) = 7.586 \text{ см}^{-1},$$

$$D_v(a^3\Sigma) = 5.62 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$D_v(c^3\Sigma) = 5.58 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Уровень $K' = 0$ является уровнем “нулевой энергии” для верхнего терма $c^3\Sigma$, а уровень $K'' = 1$ –

уровнем “нулевой энергии” для нижнего терма $a^3\Sigma$. Энергия между этими уровнями $E_0 = 10889.48 \text{ см}^{-1}$ [7] – “центр” полосы с длиной волны 918.32 нм. Энергия перехода $K' \Rightarrow K''$ составляет

$$E_{K'} - E_{K''} = 6.855 [\text{см}^{-1}]K'(K'+1) - 7.586 [\text{см}^{-1}]K''(K''+1) + D_v[K''(K''+1)]^3 - D_v[K'(K'+1)]^3 + E_0.$$

Используя соотношения между K' и K'' для различных ветвей, получаем длины волн различных линий этих ветвей.

P -ветвь $K'' = K' + 1$. Энергия между вращательными линиями перехода уровней K' и K'' составляет

$$E_{K'K''} = 6.855 [\text{см}^{-1}]K'(K'+1) - D_v[K'(K'+1)]^2 - 7.586 [\text{см}^{-1}](K'+1)(K'+2) + D_v[(K'+1)(K'+2)]^2.$$

Длина волны линий $P(K')$ -ветви с номером K' вычисляется по формуле

$$\lambda_P(K') = \frac{918.32 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{E_{K'K'+1}}{E_0}\right)} = \frac{918.32 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{6.855K'(K'+1) - 7.586(K'+1)(K'+2) + 22.4 \times 10^{-4}(K'+1)^3}{10889.48}\right)}.$$

Линии P -ветви находятся в красной стороне относительно центра группы 918.32 нм, так как $E_{K'K''}$ отрицательна для P -ветви. Их положения для различных K' соответствуют $\lambda_P(0) = 919.6$ нм, $\lambda_P(2) = 922.54$ нм, $\lambda_P(4) = 926$ нм, $\lambda_P(6) = 930$ нм и т.д.

R -ветвь: $K'' = K' - 1$. Энергия между вращательными линиями перехода уровней K' и K'' определяется как

$$E_{K'K''} = 6.945 [\text{см}^{-1}]K'(K'+1) - 7.672 [\text{см}^{-1}] \times (K'-1)K' - D_v[K'(K'+1)]^2 + D_v[(K'-1)K']^2.$$

Длина волны линии R -ветви с номером K' вычисляется по формуле

$$\lambda_R(K') = \frac{918.32 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{E_{K'K'-1}}{E_0}\right)} = \frac{918.32 \text{ [нм]}}{\left(1 + \frac{6.855K'(K'+1) - 7.586(K'-1)K' - 22.4 \times 10^{-4} K'^3}{10889.48}\right)}.$$

$E_{K'K'}$ положительна для R -ветви и длины волн линий с различными K' составляют $\lambda_R(2) = 916$ нм, $\lambda_R(4) = 914.5$ нм, $\lambda_R(6) = 913.3$ нм, $\lambda_R(8) = 912.7$ нм и т.д.

Длины волн для линий P - и R -ветвей синглетных и триплетных переходов совпадают с данными [9].

Значения длин волн λ_K и номера K' линий P - и R -ветвей приведены на рис. 4. Каждый символ означает длину волны линии (абсцисса) и номер K' верхнего уровня перехода (ордината). Много линий R -синглета и R -триплета сконцентрировано около длины волны 910 нм.

У линий P -ветви как синглета, так и триплета с ростом номера линии K' растет и длина волны. У линий R -ветви эта зависимость неоднозначна. Интервал длин волн от 908 до 915 нм заполнен множеством R -линий обеих ветвей.

ФАКТОРЫ ХЕНЛЯ—ЛОНДОНА СИНГЛЕТНЫХ И ТРИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Интенсивность вращательной спектральной линии равна произведению заселенности верхнего вращательного уровня $p(K')$ на фактор Хенля—Лондона $S(K')$ перехода $K' \Rightarrow K''$. Факторы Хенля—Лондона $S(K')$ переходов между вращательными уровнями синглетов $C^1\Sigma_g^+$ и $A^1\Sigma_u^+$ представлены в

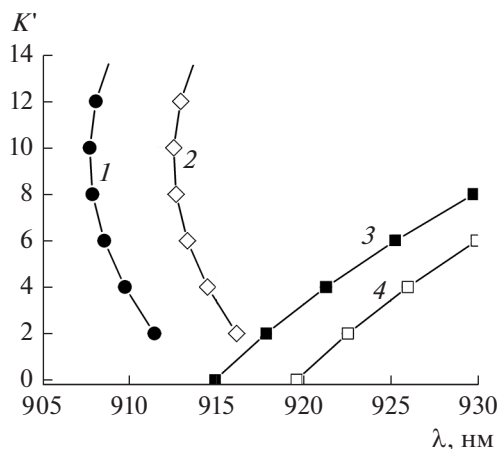


Рис. 4. Длины волн λ и номера K' верхних уровней линий P - и R -ветвей триплетных $c \Rightarrow a$ и синглетных $C \Rightarrow A$ переходов: 1 – синглет R , 2 – триплет R , 3 – синглет P , 4 – триплет P .

табл. 1 [8]. Эти факторы различны для разных ветвей.

Рассмотрим факторы Хенля—Лондона триплетных переходов [8]. Каждый переход $K' \Rightarrow K''$ состоит из трех переходов между уровнями мультиплета. Факторы Хенля—Лондона для переходов Q -ветви равны нулю, так как нет Q -переходов между вращательными уровнями термов $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$. Факторы Хенля—Лондона для переходов P - и R -ветвей приведены в табл. 2 как функции полного момента J'' нижнего уровня (вторая и шестая колонки).

Для вычисления интенсивности вращательных линий необходимы факторы Хенля—Лондона как функции номера верхнего уровня K' . Соотношения между числами J'' и K' различаются для ветвей P и R , они приведены в табл. 2 (четвертая и восьмая колонки).

Интенсивность P -линии с номером K' равна сумме интенсивностей трех линий триплета, и фактор Хенля—Лондона мультиплета K' составляет

$$S_P(K') = \frac{(K'+1)(2K'+5)}{(2K'+3)} + \frac{(K'+2)K'}{(K'+1)} + \frac{(K'+1)(2K'-1)}{(2K'+1)} \approx 3.115K' + 1.667.$$

Для факторов Хенля—Лондона R -переходов как функции номера верхнего уровня K' на основании тех же рассуждений с поправкой на другую связь чисел J'' и K' (табл. 2, седьмая колонка) получаем

$$S_R(K') = \frac{(2K'+3)K'}{(2K'+1)} + \frac{(K'+1)(K'-1)}{K'} + \frac{(2K'-3)K'}{(2K'-1)} \approx 3.125K' - 1.25.$$

Факторы Хенля—Лондона для P - и R -ветвей и их аппроксимации используются в последующих вычислениях.

Таблица 1. Факторы Хенля—Лондона для синглетных переходов как функция номера K' верхнего вращательного уровня

Факторы Хенля—Лондона $S(K')$	Ветвь
$S_P(K' = 0, 2, 4, \dots) = K' + 1$	P
$S_R(K' = 2, 4, 6, \dots) = K'$	R

Таблица 2. Факторы Хенля—Лондона как функции квантового числа J'' нижнего уровня [8] и номера K' верхнего уровня

$P_1(J'')$	$\frac{(2J''+1)(J''-1)}{(2J''-1)}$	$J'' = K' + 2$	$\frac{(K'+1)(2K'+5)}{(2K'+3)}$	$R_1(J'')$	$\frac{(2J''+3)J''}{(2J''+1)}$	$J'' = K'$	$\frac{(2K'+3)K'}{(2K'+1)}$
$P_2(J'')$	$\frac{(J''+1)(J''-1)}{J''}$	$J'' = K' + 1$	$\frac{(K'+2)K'}{(K'+1)}$	$R_2(J'')$	$\frac{(J''+2)J''}{(J''+1)}$	$J'' = K' - 1$	$\frac{(K'+1)(K'-1)}{K'}$
$P_3(J'')$	$\frac{(2J''-1)(J''+1)}{(2J''+1)}$	$J'' = K'$	$\frac{(K'+1)(2K'-1)}{(2K'+1)}$	$R_3(J'')$	$\frac{(2J''+1)(J''+2)}{(2J''+3)}$	$J'' = K' - 2$	$\frac{(2K'-3)K'}{(2K'-1)}$

АНАЛИЗ ЛИНИЙ СИНГЛЕТА $C-A$ И ТРИПЛЕТА $c-a$ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ В ЖИДКОМ ГЕЛИИ ПРИ 4.2 К

Анализ основан на экспериментальных данных, представленных на рис. 5, с учетом длин волн, рассчитанных по формулам, приведенным выше. Каждый максимум интенсивности имеет длину волны, близкую к длине волны спектральной линии в вакууме [8]. Большой пик интенсивности при $\lambda \approx 919$ нм принадлежит линии $p(K'=0)$ перехода P -ветви триплетта $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$ (рис. 5, 6). Две линии со стороны больших длин волн от максимума при 919 нм — триплетные линии $p(2)$ и $p(4)$.

Интерпретация спектральных линий со стороны более коротких длин волн от максимума труднее. Линии R -ветви триплетта $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$ занимают диапазон более коротких длин волн, чем 915 нм (рис. 6). Линия $P(0)$ синглета $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$ дает очевидный пик интенсивности слева от главного максимума $p(0)$ (рис. 6).

Моделирование экспериментального спектра на рис. 6 выполнено как суперпозиция вращательных линий с профилем Лоренца. Ширина линий выбрана 0.58 нм, линии были сдвинуты на

0.45 нм в синюю сторону спектра. Таким образом, было установлено, что экспериментальные линии сдвинуты на 0.45 нм в синюю сторону от вакуумного положения. Сдвиг 0.45 нм и ширина линий 0.58 нм являются функциями давления в жидкости [12]. Это — главный аргумент в пользу модели, по которой возбужденный атом He^* в жидкости окружен пустым пузырьком. Пузырек — следствие дальнего действия отталкивания возбужденного атома He^* и атома He в основном состоянии.

У трех линий P -ветви перехода триплетта $p(0)$, $p(2)$, $p(4)$ (рис. 6) длины волн в диапазоне 920–927 нм и их интенсивность достаточна для дальнейшего вычисления заселенности верхних вращательных уровней. У линий $r(2)$ и $r(4)$ из R -ветви триплетных переходов длины волн в диапазоне 914–916 нм. Их интенсивность мала и не разрешена. Линия $R(0)$ из R -ветви синглетного перехода отчетливо видна в спектральном диапазоне 912–914 нм. Расположенная рядом линия синглетной P -ветви $P(0)$ увеличивает ее интенсивность и не позволяет использовать для расчета заселенности синглетного уровня $K'=0$.

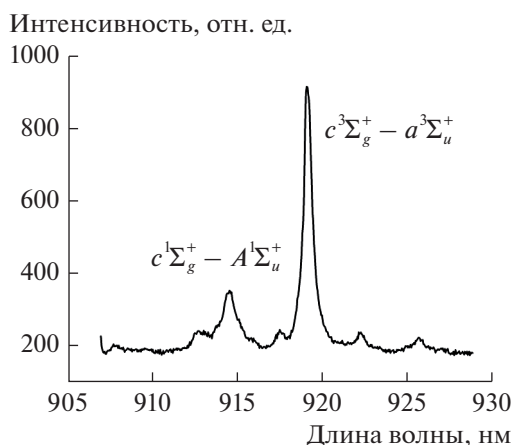


Рис. 5. Экспериментальный спектр в диапазоне 907–928 нм, измеренный в коронном разряде в жидком гелии при температуре 4.2 К и давлении 0.1 МПа.

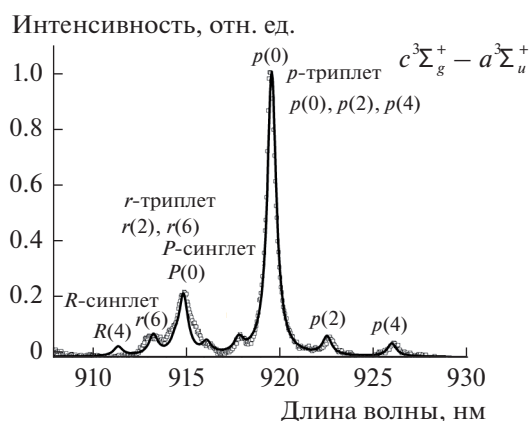


Рис. 6. Моделирование спектра, наблюдаемого в коронном разряде в жидком гелии в диапазоне длин волн 910–930 нм: около максимумов указаны ветвь и номера линий.

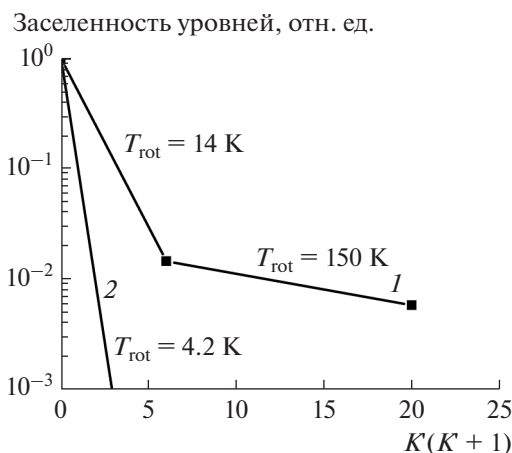


Рис. 7. Распределение заселенности вращательных уровней верхнего триплетного терма $c^3\Sigma_g^+$, вычисленное по экспериментальным данным, полученным в коронном разряде в жидком гелии при температуре 4.2 К и давлении 0.1 МПа (1) и соответствующее распределение Больцмана (2).

ЗАСЕЛЕННОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ

УРОВНЕЙ ТЕРМОВ $C^1\Sigma_g^+$ И $c^3\Sigma_g^+$, ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Интенсивность вращательной линии с номером K' равна произведению заселенности верхнего уровня $p(K')$ и фактора Хенля—Лондона $S(K')$ перехода. Факторы Хенля—Лондона различны для синглетных и триплетных переходов и для линий различных ветвей. Интенсивность $I(K')$ и заселенность $p(K')$ верхнего уровня термов связаны соотношениями

$$I_p(K') \propto (3.12K' + 1.67) p(K'), \quad K' = 0, 2, 4, \dots;$$

$$I_R(K') \propto (3.13K' - 1.27) p(K'), \quad K' = 2, 4, \dots$$

для триплетных вращательных линий и соотношениями

$$I_p(K') \propto (K' + 1) p(K'), \quad K' = 0, 2, 4, \dots;$$

$$I_R(K') \propto K' p(K'), \quad K' = 2, 4, \dots$$

для синглетных линий. Эти выражения использованы для расчета заселенностей вращательных уровней верхних термов как функции номера уровня K' . Для равновесных условий заселенности соответствуют распределению Больцмана $p(K') \sim \exp(-B_e(K' + 1)K'/T_r)$, где T_r — вращательная температура. При этом зависимость $\ln[p(K')]$ от $(K' + 1)K'$ выражается на графике прямой линией. Ее наклон тем больше, чем меньше T_r .

Экспериментальный спектр был использован для расчета заселенности вращательных уровней верхних термов $C^1\Sigma_g^+$ и $c^3\Sigma_g^+$. Предварительный анализ показал, что область спектра 910–920 нм

(рис. 6) мало пригодна для такой цели. Этот спектральный интервал заполнен синглетными и триплетными линиями различных ветвей, расположенных близко друг от друга, так, что их профили перекрываются. Поэтому в максимумы интенсивности вносят вклад несколько близких линий. Надежные результаты были получены при использовании интенсивностей трех неперекрывающихся P -линий триплетта $p(0)$, $p(2)$, $p(4)$, расположенных в интервале длин волн 920–930 нм.

Результаты расчетов представлены на рис. 7, из которого видно, что полученное распределение отлично от распределения Больцмана с температурой 4.2 К. Основным недостатком метода, предложенного для вычисления распределения заселенности верхних вращательных уровней, является малое число спектральных линий, пригодных для дальнейшего анализа. Причина — наложение соседних сильно уширенных линий. Известно, что уширение линий увеличивается при росте плотности среды, поэтому далее проведен анализ спектра, полученного в разреженном криогенном газе [13].

АНАЛИЗ ПЕРЕХОДОВ $c-a$ И $C-A$, НАБЛЮДАЕМЫХ В КРИОГЕННОМ, ГАЗООБРАЗНОМ ГЕЛИИ ПРИ 4.2 К

В экспериментах [13] люминесценция инициировалась пучком протонов, пересекающих газообразный гелий при 4.2 К и давлении насыщенного пара 150 Тор. Это термодинамическое состояние находится на газовой ветви кривой насыщения, где газ имеет малую плотность. Спектр переходов $c-a$ и $C-A$, наблюдаемых в [13], представлен на рис. 8. В данной работе проведены идентификация линий и моделирование этого спектра. Результаты представлены на рис. 9. Они показали следующее. Длина волны вращательных линий синглета $A-C$ и триплетта $a-c$ совпадает с длиной волны линий изолированной молекулы. Сдвиг линий равен нулю. Уширение линий составляет $\Delta k = 9 \text{ см}^{-1}$, что соответствует $\Delta \lambda = 0.75 \text{ нм}$. Профиль Гаусса лучше соответствует экспериментальной форме линий, чем профиль Лоренца, который дает большее перекрытие линий, чем в наблюдаемом спектре. Искажение формы спектральных линий происходит вследствие “ударного” взаимодействия эксимера He_2^* с окружающими атомами, поэтому отношение сдвиг/ширина мало. Это отношение равно 0.15 для “ударного” взаимодействия и дает сдвиг $9 \times 0.15 = 1.35 \text{ см}^{-1}$, который на рис. 8 незначителен.

В эксперименте [13] наблюдалось и было идентифицировано гораздо большее число линий. Интенсивности линий, полученные при моделировании спектра, использовались для расчета заселенностей вращательных уровней синглетного

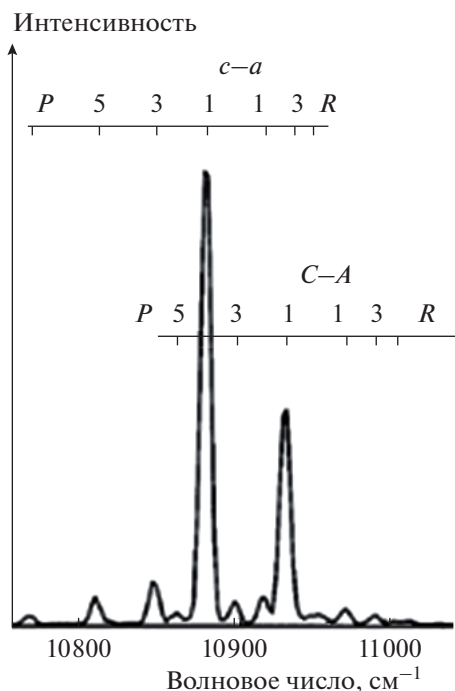


Рис. 8. Спектральные линии переходов $C^1\Sigma_g^+ \Rightarrow A^1\Sigma_u^+$ и $c^3\Sigma_g^+ \Rightarrow a^3\Sigma_u^+$ в He при давлении 150 Тор и температуре 4.2 К (криогенный газ на линии насыщения) [13]: линии обозначены номером нижнего уровня перехода.

и триплетного термов. Результат расчета представлен на рис. 10. В газе наблюдались линии с одинаковыми номерами K' , принадлежащие одному терму, но разным ветвям P и R . Поскольку эти линии принадлежат переходам с одного и того же уровня K' , заселенности, полученные из интенсивностей P - и R -линий, должны быть равны, что следует из рис. 10. Заселенность уровней синглета больше, чем уровней триплетта, т.е. в ансамбле возбужденных молекул в синглетном состоянии со спином, равным нулю, больше, чем молекул в состояниях со спином, равным единице. Этот факт может дать информацию о механизмах образования молекул в том или ином состоянии.

Заселенность уровней в криогенном газе равна заселенности, полученной из анализа спектра в жидком гелии. Это — странный результат, поскольку в разреженном газе излучающие молекулы или атомы подвержены ударам окружающих атомов, а в жидкости они окружены пустыми пузырьками. В последнем случае трудно представить механизм образования возбужденных состояний и радиационные переходы между ними. Однако результаты первого моделирования атомных спектров [14] удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Анализ данных, полученных в криогенном газе [13], дает те же результаты, что и анализ насто-

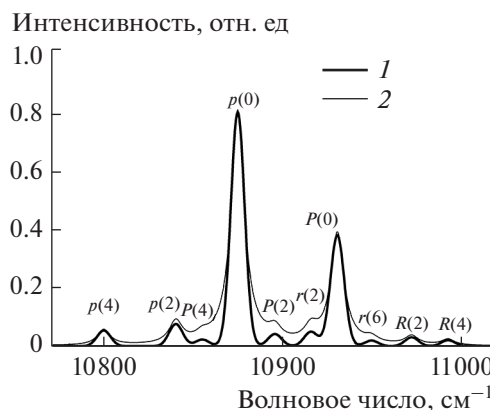


Рис. 9. Моделирование спектра, наблюдаемого в облученном протонами газе He при 4.2 К на линии насыщения (150 Тор, $3.6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$): ширина линий $\Delta k = 9 \text{ см}^{-1}$ при профиле Лоренца (1) или Гаусса (2); ветви синглета P , R и триплетта p , r .



Рис. 10. Заселенности вращательных K' -уровней верхних термов триплетта $c^3\Sigma_g^+$ (1, 2) и синглета $C^1\Sigma_g^+$ (3, 4), вычисленные по экспериментальным интенсивностям линий в газе [13], и спектра, наблюдаемого в жидком гелии в настоящих экспериментах (5) при 4.2 К: ветви триплетта 1, 5 — p и 2 — r ; синглета 3 — P и 4 — R ; 6 — распределение Больцмана.

ящих экспериментов в жидкости. Распределение заселенностей неравновесное, на рис. 10 представлено ломаной линией. Для нескольких вращательных уровней $K' = 2, 4, 6$ наклон линии соответствует вращательной температуре 140 К, что выше температуры среды 4.2 К. Заселенности вращательных уровней с большим K' значительно превышает больцмановские заселенности [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возбужденные молекулы образуются в зоне ионизации коронного разряда из-за взаимодействия возбужденных атомов в состояниях 2^1S и

2^3S с атомами He в основном состоянии. Это взаимодействие на малых расстояниях является притяжением. В жидкости возбужденные атомы He* окружены пустыми пузырьками. Такие пузырьки окружают и возбужденные молекулы He $_2^*$. Поэтому кинетика процессов образования возбужденных молекул сложна. Излучение при переходах с уровней верхнего терма на уровни нижнего терма зафиксировано в настоящих экспериментах. Форма спектральных линий этого излучения определяется распределением плотности окружающей среды вокруг излучающего атома [13, 14, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Surko C.M., Packard R.E., Dick G.J., Reif F.* Spectroscopic Study of the Luminescence of Liquid Helium in the Vacuum Ultraviolet // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 24. P. 657.
2. *Dennis W.S., Durbin E., Fitzsimmons W.A., Heybey O., Walters G.K.* Spectroscopic Identification of Excited Atomic and Molecular States in Electron-Bombarded Liquid Helium // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. № 19. P. 1083.
3. *Soley F.J., Fitzsimmons W.A.* Pressure Shift and Quenching of Atomic and Molecular States Produced in Electron-Bombarded Liquid Helium // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 32. P. 988.
4. *Von Haefen K., Laarmann T., Wabnitz H., Moller T.* Bubble Formation and Decay in ^3He and ^4He Clusters // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 233401.
5. *Li Z., Bonifaci N., Denat A., Atrazhev V.* Negative Corona Discharge in Liquid Helium // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulation.* 2006. V. 13. P. 624.
6. *Li Z., Bonifaci N., Denat A., Aitken F., von Haefen K., Atrazhev V.M., Shakhmatov V.A.* Luminescence of Corona Discharge in Liquid Helium // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulation.* 2009. V. 16. P. 742.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. С. 390.
8. *Kovacs I.* Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. London: Adam Hilger LTD, 1962. P. 118.
9. *Ginter M.L., Eden J.G.* Rydberg States of the Rare Gas Dimers // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 561.
10. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. N.J. Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1950.
11. *Focsa C., Bernath P.F., Colin R.J.* The Low-Lying States of He $_2$ // *Molec. Spectroscopy.* 1998. V. 191. P. 209.
12. *Atrazhev V.M., Eloranta J., Bonifaci N., Hai van Nguyen, Aitken F., von Haefen K., Vermeulen G.* Excited Atoms in Cavities of Liquid He I: Long-Range inter-Atomic Repulsion and Broadening of Atomic Line // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2013. V. 61. P. 24302.
13. *Tokaryk D.V., Wagner G.R., Brooks R.L., Hunt J.L.* Infrared Emission Spectra from Cryogenic Proton-Irradiated Helium Gas // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 10439.
14. *Bonifaci N., Aitken F., Atrazhev V.M., Fiedler S.L., Eloranta J.* Experimental and Theoretical Characterization of the Long-Range Interaction between He*(3s) and He(1s) // *Phys. Rev. A.* 2012. V. 85. P. 042706.
15. *Шахматов В.А., Лебедев Ю.А.* Метод эмиссионной спектроскопии в исследовании влияния состава смеси гелия с азотом на характеристики тлеющего разряда постоянного тока и СВЧ-разряда // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 5. С. 705.
16. *Дьячков Л.Г.* Плавный переход от спектральных линий к континууму в плотной плазме водорода // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 1. С. 7.