

спектральным свойствам высококачественных просветляющих систем, но при этом с весьма различной структурой. Влияние поглощения на такие системы различно, и при его учете они заметно различаются по своим спектральным свойствам. Второе: в ряде случаев оказывается, что если при минимизации без учета поглощения для одного начального приближения мы получаем систему с большим значением оценочного функционала, чем для другого, то при учете поглощения первая система будет тем не менее лучше, чем вторая. Может оказаться, что при синтезе без учета поглощения такая система с большим значением F будет отобрана как неоптимальная.

Таким образом, оптимальные системы, полученные с учетом и без учета поглощения, могут существенно различаться по своей структуре. Поэтому поглощение и дисперсию лучше учитывать при синтезе с самого начала, тем более, что это не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению времени счета при решении задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Lissberger P. H. *Optica Acta*, 1978, 25, N 4, p. 291. [2] Carniglia C. K., Apfel J. H. *J. Opt. Soc. Am.*, 1980, 70, N 5, p. 523. [3] Leš Z., Kuros J. *Thin Solid Films*, 1979, 60, p. 67. [4] Leš Z. *Appl. Optics*, 1981, 20, N 1, p. 61. [5] Dobrowolski J. A. *Appl. Optics*, 1981, 20, N 1, p. 74. [6] Свешников А. Г., Тихонравов А. В. в кн.: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара «Теория и методы решения некорректно поставленных задач». Новосибирск, 1983, с. 198. [7] Глазко В. Б., Тихонов А. Н., Тихонравов А. В. *ЖВМ и МФ*, 1974, 14, № 1, с. 135.

Поступила в редакцию
17.01.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

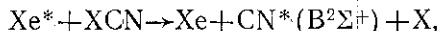
УДК 535.37

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ КСЕНОНА НА СПЕКТР ФИОЛЕТОВОЙ СИСТЕМЫ ЦИАНА

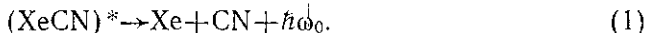
И. С. Лакоба, П. М. Лозовский, С. П. Чернов, П. Б. Эссельбах

(кафедра квантовой радиофизики)

Гипотеза об образовании эксиплекса $(\text{XeCN})^*$ как интермедиата реакции



где X — атом галогена, впервые была высказана в работе [1]. Основанием для нее может служить подобие многих физико-химических свойств атомов галогенов и двухатомного радикала CN (вследствие чего циан часто называют псевдогалогеном), поскольку аналогичные электронно-возбужденные соединения RX^* тяжелых инертных газов ($\text{R} = \text{Xe}, \text{Kr}, \text{Ar}$) хорошо известны. Исходя из этой аналогии, в работе [2] приближенно оценены параметры низшего кулоновского состояния $(\text{XeCN})^*$, коррелирующего с комбинацией разделенных фрагментов $\text{Xe}^+(^2P_{3/2}) + \text{CN}^-(^1\Sigma^+)$; получено, в частности, значение $\lambda_0 \approx 330$ нм для длины волны (в максимуме интенсивности) связанно-свободного перехода



Авторы работы [3], исследовавшие реакцию метастабильных атомов $\text{Xe}^*(^3P_2)$ с бромцианом в скрещенных пучках, также пришли к выводу о промежуточном образовании долгоживущего (относительно вре-

мени столкновения) комплекса $[\text{Xe}+\text{CN}^-]$, тождественного низшему кулоновскому состоянию $(\text{XeCN})^*$, но попытка обнаружения его люминесценции успеха не имела.

Последний результат вероятнее всего указывает на быстрое безызлучательное превращение эксиплексов $(\text{XeCN})^*$. Чтобы убедиться в том, что он не связан со спецификой условий эксперимента [3], и, разумеется, с целью поиска признаков спектрального проявления кулоновского состояния $(\text{XeCN})^*$, мы провели сравнительное исследование спектров свечения газоразрядной плазмы цианосодержащих соединений (CH_3CN , BrCN и C_2N_2) и их смесей с ксеноном и другими инертными газами, учитывая, что именно в плазме соответствующего состава легко образуются и наблюдаются эксиплексы RX^* .

Разрядное устройство представляло собой лазерную ячейку поперечного пробы, оптимизированную для генерации на H_2 , N_2 и линиях атомарных ионов (см. [4]). Электрические импульсы формировались с помощью полосковой линии, заряжаемой от импульсного трансформатора до ~ 20 кВ и коммутируемой газовым разрядником высокого давления. Длительность отдельного импульса была менее 10 нс, частота их следования — 50 Гц; оцененный энерговклад каждого импульса составлял $\sim 10^{-2}$ — 10^{-1} Дж. Излучение разряда фокусировалось на щель спектрографа ИСП-30 и регистрировалось на фотопленку РФ-3.

Исходные цианосодержащие реактивы — ацетонитрил (ЧДА для хроматографии) и бромциан (фирмы «Sigma»), а также газы — He , Kr и Xe (высокой чистоты) и Ne (особо чистый) — дополнительной очистке не подвергались. Дициан получали *in situ* нагреванием предварительно откачанной смеси $\text{Hg}(\text{CN})_2$ с HgCl_2 в металлической пробирке. Содержание компонент в газовых смесях варьировалось в довольно широких пределах. Спектры смесей одного и того же состава регистрировались при нескольких значениях давления обычно в интервале 1—75 Тор. При более высоком давлении, значение которого зависело, вообще говоря, от состава среды, могла нарушаться однородность разряда или не достигался порог пробы. Так, если чистые или с очень небольшими добавками цианогенов He и Ne давали равномерно светящуюся плазму вплоть до давлений ~ 500 Тор, то в смесях ксенона с C_2N_2 шнурование разряда начиналось при давлении ~ 40 Тор. Область давлений ниже 1 Тор не представляла интереса для исследования, так как в этой области любые процессы, продуктом которых могли бы быть эксиплексы $(\text{XeCN})^*$, протекают с малой эффективностью.

По итогам анализа полученных спектрограмм следует констатировать, что, как и авторы работы [3], мы не выявили эмиссионных полос, которые можно было бы отнести к переходу (1). Появляющийся в спектрах смесей, содержащих BrCN и Xe , широкий континуум (рис. 1, б) в диапазоне длин волн 300—360 нм отвечает переходу $\text{C}^2\Pi_{3/2} \rightarrow \text{A}^2\Pi_{3/2}$ молекулы XeBr , что было проверено непосредственно путем замены BrCN на Br_2 . О наблюдении этого континуума в иных условиях сообщалось, например, в работах [1, 5]. Тем не менее обнаружена не отмеченная в литературе резкая трансформация спектра перехода $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ радикала CN (так называемой фиолетовой системы) в присутствии ксенона, причина которой, на наш взгляд, может быть связана с промежуточным образованием кулоновских эксиплексов $(\text{XeCN})^*$ в плазме разряда.

Как показано на рис. 1, в спектрах паров чистых цианогенов отчетливо наблюдались сигналы нескольких секвенций фиолетовой си-

стемы циана: от $\Delta v = -2$ до $\Delta v = 4-5$. Их структура свидетельствует о том, что в ходе первичных актов возбуждения (согласно [6], речь должна идти о диссоциативном возбуждении молекул CH_3CN , BrCN и C_2N_2 электронным ударом) существенно заселяются колебательные

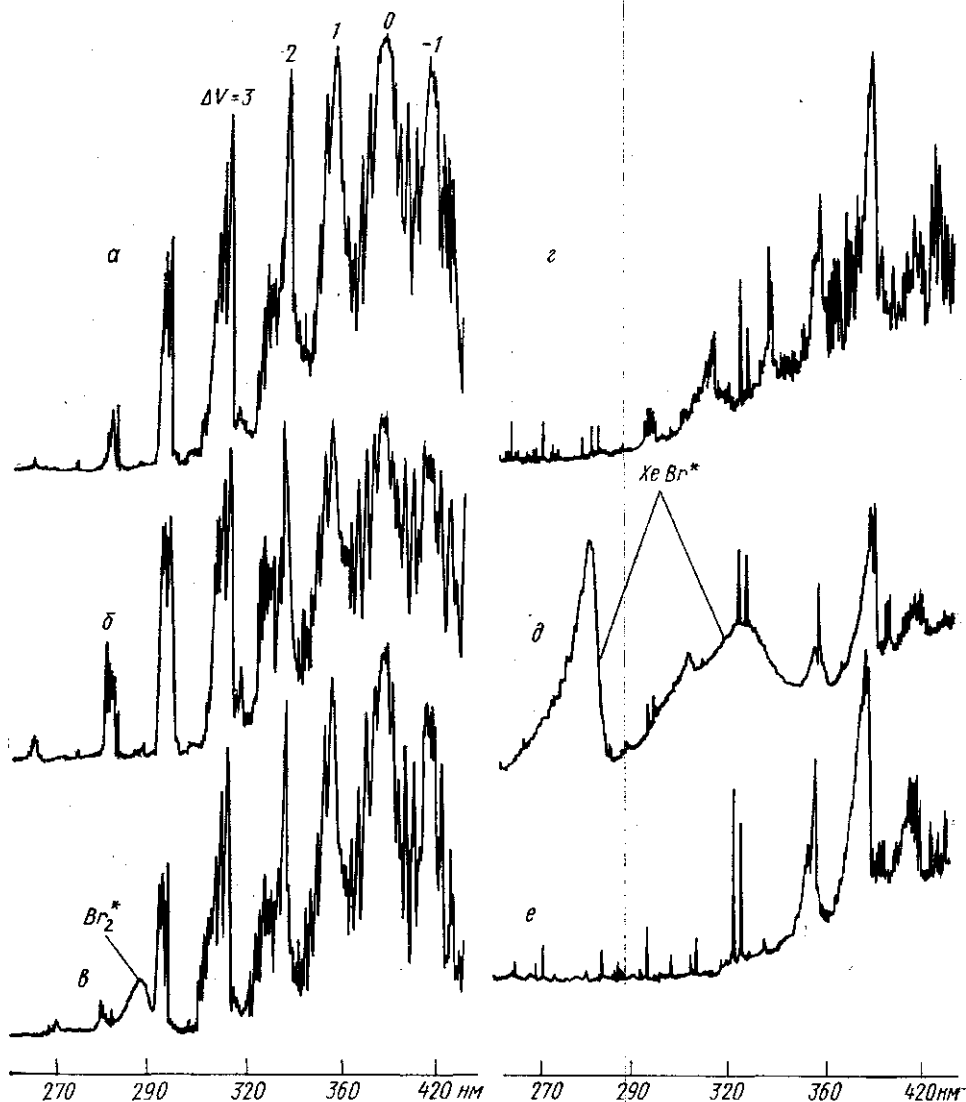


Рис. 1. Денситограммы спектров цианогенов и их смесей с инертными газами (время экспозиции 20 с, ширина щели 50 мкм): а — CH_3CN , 3,5 Тор; б — C_2N_2 : He=1:9, 38 Тор; в — BrCN :Ne=1:9, 38 Тор; г — CH_3CN :Kr=1:9, 38 Тор; д — BrCN :Xe=1:9, 40 Тор; е — C_2N_2 :Xe=1:9, 37 Тор

уровни состояния $B^2\Sigma^+$ вплоть до $v' = 6-7$. Добавление легких инертных газов Xe и Ne, взятых даже в тысячекратных количествах по отношению к донору циана, весьма незначительно меняет распределение интенсивности в полосах этих секвенций. Кrypton вызывает заметное ослабление интенсивности всех секвенций, тем большее, чем больше Δv , по их структура при этом остается вполне различимой. При вве-

дении же в смесь ксенона почти полностью исчезают сигналы секвенций $\Delta v \geq 3$. Секвенция $\Delta v = 2$ проявляется в виде одной-двух слабых линий, как правило, при пониженных давлениях смесей (или при малой концентрации ксенона); остальные секвенции также представлены не более чем тремя колебательными полосами. В то же время, несмотря на структурные различия, пиковые значения интенсивностей секвенций $\Delta v = 1, 0$ для Хе- и Кг-содержащих смесей примерно одинаковы. Важной деталью структуры этих секвенций в случае ксенона является появление протяженных и непрерывных коротковолновых крыльев (рис. 2), спектральная ширина которых практически не уменьшается с ростом давления.

Сопоставление перечисленных наблюдательных данных с информацией, имеющейся в литературе, показывает, что для их объяснения недостаточно привлечения таких механизмов, как колебательно-вращательная релаксация, тушение с переходом в основное электронное состояние CN и столкновительный обмен частицами между близкорезонансными уровнями состояний $B^2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$, хотя и не вызывает

сомнений, что каждый из названных процессов вносит тот или иной вклад в формирование спектра фиолетовой системы циана. С другой стороны, довольно естественно предположить, что степень колебательно-вращательного возбуждения радикалов $CN^*(B^2\Sigma^+)$ определяется функцией распределения плазменных электронов, которая, в свою очередь, зависит от состава и плотности среды. Однако некоторые экспериментальные факты заставляют усомниться в справедливости такого предположения применительно к рассматриваемым конкретным системам. Во-первых, результаты наблюдений указывают на отсутствие корреляции между колебательным распределением радикалов $CN^*(B^2\Sigma^+)$ и величинами энергии отрыва группы CN в молекулах использовавшихся цианогенов. Во-вторых, контрольные исследования эмиссии плазмы продольного разряда (в узкой кварцевой трубке), возбуждаемого тем же источником при неизменной средней мощности, но с увеличенным межэлектродным расстоянием и без обострения фронта импульса, показали, что в обоих вариантах пробоя при фиксированных прочих параметрах получались практически идентичные спектры фиолетовой системы циана.

На наш взгляд, обнаруженный эффект селективного тушения с учетом всех его свойств становится вполне интерпретируемым, если допустить, что столкновения (тройные и даже парные) радикалов $CN^*(B^2\Sigma^+)$ с атомами Хе(1S_0) могут приводить к образованию молекул $(HeCN)^*$ в кулоновском состоянии, причем сама возможность такого исхода взаимодействия является следствием пересечения поверхностей потенциальной энергии состояний трехатомной системы Хе—C—N, коррелирующих на бесконечности с комбинациями фрагментов Хе(1S_0) + $CN^*(B^2\Sigma^+, v')$, и низшего кулоновского состояния $(HeCN)^*$ вблизи минимума энергии последнего. В соответствии с изображенным на рис. 3 расположением термов лишь для уровней $v' \geq 2$ потенциальные барьеры этих реакций легко преодолимы при

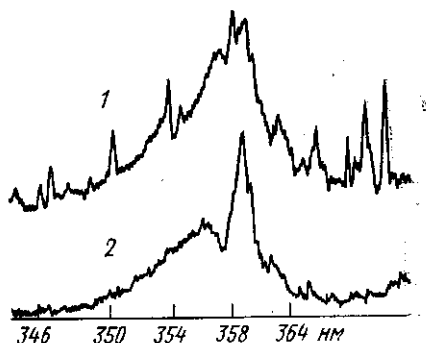


Рис. 2. Денситограммы секвенций $\Delta v = 1$ смесей $C_2N_2:R = 1:9$, 23 Тор; $R = Kг$ (1) и Хе (2). Условия экспонирования — те же

температурах порядка комнатной. Обратному превращению препятствует быстрый переход системы на существенно отталкивательные поверхности $\text{Xe}(^1\text{S}_0) + \text{CN}^*(B^2\Sigma^+, v'=0,1)$. Пересечением термов обусловлена ненаблюдаемость эмиссии эксиплексов $(\text{XeCN})^*$, по какому бы механизму они ни образовались,

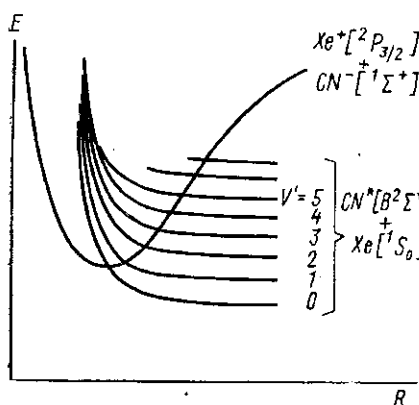


Рис. 3. Схема пересечения термов системы $\text{Xe}-\text{C}-\text{N}$ вблизи минимума энергии кулоновского состояния

метастабильных атомов ртути с $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$, послужило авторам работы [7] достаточным аргументом для предположения о том, что промежуточными стадиями этой реакции являются образование и распад кулоновского состояния молекул HgCN .

Изложенная интерпретация согласуется с представлениями авторов работ [1, 3] и уточняет их. Тот факт, что сильное тушение люминесценции $\text{CN}^*(B^2\Sigma^+)$ атомами Xe имеет место для уровней $v' \geq 2$, подтверждает оценку [2] энергии минимума потенциальной поверхности кулоновского состояния $(\text{XeCN})^*$ ($\sim 3,8$ эВ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kolts J. H., Velasco J. E., Setser D. W. J. Chem. Phys., 1979, 71, p. 1247. [2] Лакоба И. С., Шелепин Л. А. Препринт ФИАН, 1980, № 57. [3] Hennessy R. J., Оно Y., Simons J. P. Chem. Phys. Lett., 1980, 75, N 1, p. 47. [4] Лозовский П. М., Чернов С. П., Эссельбах П. Б. Квант. электроника, 1977, 4, с. 1606. [5] Коновалов И. Н. и др. Опт. и спектр., 1979, 47, с. 239. Cooper R., Mulac W. A. Chem. Phys. Lett., 1983, 99, p. 217. [6] Tokue I., Urisu T., Kuchitsu K. J. Photochem. (Jap.), 1974, 3, N 4, p. 273. [7] Vikis A. C., Le Roy D. J. Chem. Phys. Lett., 1973, 22, p. 587.

Поступила в редакцию
20.01.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 550.5

К ПРОБЛЕМЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ОБОЛОЧКИ ЗЕМНОГО ШАРА НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ФРАКЦИИ

М. В. Авдулов

(кафедра физики Земли)

Известно на основании сейсмологических данных, что оболочка земного шара глобально кристаллическая, с очагами жидкого силикатного материала, размещающимися в узколокальных зонах. Вместе