

Таким образом, для согласования экспериментальных и теоретических результатов при изучении деформации плоского твердого тела сферическими иглами следует учитывать распределение максимальных нормальных и касательных напряжений, которое существенно зависит от упругих свойств и геометрических размеров деформирующей иглы.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Василевичу за консультацию по теории упругости и В. Ф. Стельмаху за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полякова А. Л., Шкловская-Корди В. В.—ФТТ, 1966, т. 8, № 1, с. 208.
2. Султанов Н. А., Усманов К. У.—ФТП, 1975, т. 9, № 8, с. 1544.
3. Горюнова О. Ф.—Электронная техника. Сер. 2, 1969, № 4/471, с. 15.
4. Лейбензон Л. С. Курс теории упругости.—М.—Л, 1947, с. 464.
5. Тимошенко С. П., Гудьер Дж. Теория упругости.—М., 1975, с. 576.
6. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники.—М., 1965, с. 336.

Поступила в редакцию
10.11.78.

НИИ ПФП

УДК 535.372

В. А. ГАЙСЕНОК, В. Т. КОЯВА,
В. И. ПОПЕЧИЦ, А. М. САРЖЕВСКИЙ

РАСЧЕТ ФУНКЦИИ ФЛУКТУАЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ПО ЧАСТОТАМ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Спектрально-люминесцентные свойства полярных растворов дипольных молекул во многом определяются функцией $\rho(\nu)$ распределения примесных центров, поглощающих или излучающих свет, по частотам чисто электронного перехода. При расчетах спектральных характеристик $\rho(\nu)$ выбирается достаточно произвольно [1—3], в связи с чем такие расчеты носят обычно иллюстративный характер и возникают трудности при сопоставлении их с экспериментом.

В работе [4] для измерения функции $\rho(\nu)$ предложен так называемый метод двойного сканирования спектров. Одним из основных недостатков его является необходимость проведения измерений при температурах жидкого гелия для уменьшения однородного уширения спектров, а также обязательная флуоресцентная способность растворов.

В общем случае задача нахождения функции распределения $\rho(\nu)$ решена в [5]. Однако и эта методика не нашла практического применения при исследованиях люминесценции полярных растворов, что связано с решением некорректной задачи [6] или с необходимостью измерения большого количества параметров.

В данной работе предлагается более простой приближенный метод нахождения функции распределения $\rho(\nu)$ для жестких растворов.

Будем исходить из предположения, что форма «элементарного» спектра поглощения известна и не меняется от центра к центру. Тогда суммарный спектр поглощения раствора $B(\nu)$, представляющий собой суперпозицию «элементарных» спектров, определяется выражением:

$$B(\nu) = \int_0^{\infty} \rho(\nu_0) b(\nu - \nu_0) d\nu_0, \quad (1)$$

где $\rho(\nu_0)$ — функция распределения частот центров тяжести «элементарных» спектров поглощения $b(\nu - \nu_0)$.

Найдем связь между моментами суммарного спектра поглощения и функции распределения. Предположим, что нулевой момент (площадь) «элементарного» спектра нормирован на единицу. Так как $\rho(\nu_0)$ по опре-

делению нормирована таким образом, то и суммарный спектр раствора $B(\nu)$ будет нормирован на единицу.

Для первого момента спектра поглощения B_1 по определению можно записать:

$$B_1 = \int_0^{\infty} \nu d\nu \int_0^{\infty} \rho(\nu_0) b(\nu - \nu_0) d\nu_0. \quad (2)$$

Поскольку

$$\int_0^{\infty} \nu b(\nu - \nu_0) d\nu = \nu_0, \quad (3)$$

и так как ν_0 есть первый момент (центр тяжести) нормированного «элементарного» спектра, то

$$B_1 = \rho_1, \quad (4)$$

где ρ_1 — момент первого порядка функции $\rho(\nu_0)$.

Рассмотрим далее центральные моменты \bar{B}_k ($k=2, 3, \dots$) спектра поглощения раствора. По определению

$$\bar{B}_k = \int_0^{\infty} (\nu - \rho_1)^k d\nu \int_0^{\infty} \rho(\nu_0) b(\nu - \nu_0) d\nu_0. \quad (5)$$

Представим (5) в виде

$$\bar{B}_k = \sum_{i=0}^k C_k^i \int_0^{\infty} (\nu - \nu_0)^i (\nu_0 - \rho_1)^{k-i} d\nu \int_0^{\infty} \rho(\nu_0) b(\nu - \nu_0) d\nu_0, \quad (6)$$

где C_k^i — коэффициенты бинома, и выполним интегрирование вначале по ν , а затем по ν_0 . В результате получим:

$$\bar{B}_k = \sum_{i=0}^k C_k^i \bar{b}_i \bar{\rho}_{k-i}, \quad (7)$$

где \bar{b}_i , $\bar{\rho}_i$ — центральные моменты «элементарного» спектра и функции распределения, соответственно.

Таким образом, зная моменты суммарного спектра и центральные моменты «элементарного» спектра поглощения, по формулам (4) и (7) можно вычислить моменты функции распределения. Вид самой функции далее определяется по формуле Эджворта, которая использовалась в следующем представлении:

$$\rho(\nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \left[1 + \sum_{n=3}^{\infty} \alpha_n H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right)\right], \quad (8)$$

где

$$x = \frac{\nu_0 - \rho_1}{\sigma}, \quad (9)$$

$$\sigma = \sqrt{\bar{\rho}_2}, \quad (10)$$

$H_n(x)$ — полиномы Эрмита порядка n , а коэффициенты α_n определяют из условия:

$$\bar{\rho}_k = \frac{\sigma^{k-1}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x^k \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \left[1 + \sum_{n=3}^k \alpha_n H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right)\right] dx. \quad (11)$$

На практике при изучении неоднородно уширенных спектров растворов сложных дипольных молекул для вычисления функции $\rho(\nu_0)$ достаточно ограничиться пятью-шестью моментами, так как более высокие моменты описывают положение локальных экстремумов (структуру) определяемой функции, которых функция $\rho(\nu_0)$, по-видимому, не имеет. Кроме того, за счет ошибок измерений моменты высших порядков опре-

деляются с весьма невысокой точностью, так что их использование может привести не к улучшению, а к ухудшению точности расчетов.

Основная трудность в определении функции $\rho(\nu_0)$ по описанному методу заключается в определении формы «элементарного» спектра. Приближенно ее можно определить через «элементарный» спектр флуоресценции, предполагая, что он зеркально симметричен «элементарному» спектру поглощения [7].

Исследования положения и формы спектров флуоресценции в зависимости от температуры и частоты возбуждающего света для полярных растворов флуоресцентных молекул показали, что в случае возбуждения флуоресценции на низкочастотном краю суммарного спектра поглощения в охлажденных растворах спектр испускания имеет минимальную полуширину [8, 9], т. е. можно считать, что при таком возбуждении затрагиваются центры, у которых ν_0 меняется в небольших пределах. Использование лазерного возбуждения еще в большей степени снимает неоднородное уширение спектров [10, 11]. Полученные таким способом спектры флуоресценции можно считать, с некоторой степенью приближения, «элементарными». Аналогичные экспериментальные данные, получаемые для спектров возбуждения [8, 9, 12], позволяют сделать вывод, что при определенных условиях эксперимента их можно отождествить с «элементарными» спектрами поглощения. Основным недостатком определения формы «элементарного» спектра поглощения указанным способом, так же как и методом двойного сканирования [4], является необходимость работы с низкотемпературными растворами и наличие у них флуоресценции.

Второй, более предпочтительный путь — считать, что спектры поглощения в неполярных растворителях, где ориентационное уширение практически отсутствует [13], являются «элементарными». В этом случае снимаются ограничения, накладываемые на рассмотренный метод нахождения формы «элементарного» спектра. Но при этом возникают трудности, связанные с растворимостью дипольных молекул в неполярных растворителях. Тем не менее, для большинства объектов исследования, которые используются для проверок теорий неоднородно уширенных спектров, данный подход, как нам кажется, вполне оправдан.

На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов 3-амино-N-метилфталимида в некоторых жидких растворителях, а на рис. 2 — в твердой матрице поливинилового спирта ПВС. Концентрация красителя не превышала 10^{-5} моль/л, что исключало концентрационные эффекты, связанные с ассоциацией молекул. На этих же рисунках изображены

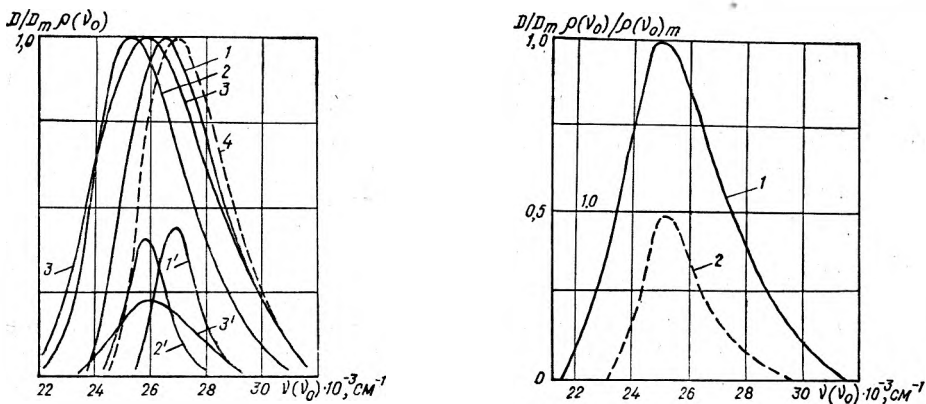


Рис. 1. Спектры поглощения D/D_m (1—4) и нормированные по площади функции распределения $\rho(\nu_0)$ ($1'—3'$) жидких растворов 3-амино-N-метилфталимида в толуоле (1, 1'), этиловом спирте (2, 2'), воде (3, 3') и гексане (4) при температуре 20°C

Рис. 2. Спектр поглощения D/D_m (1) и функция распределения $\rho(\nu_0) / \rho(\nu_0)_m$ (2) для твердого раствора 3-амино-N-метилфталимида в ПВС

Характеристики исследованных растворов

Растворитель	ΔD , см ⁻¹	$\frac{\Delta D_{\Pi}-}{\Delta D_{\Pi}}$, см ⁻¹	$\Delta \rho(\nu_0)$, см ⁻¹
Гексан	3460	—	0
p-Ксилол	3680	220	1350
Этиловый спирт	3800	340	1400
П В С	4400	940	2400
Дистиллиро- ванная вода	4700	1240	3000

рассчитанные по формулам (4), (7) и (8) функции флуоресцентного распределения флуоресцентных центров по частотам центра тяжести спектра поглощения $\rho(\nu_0)$. В качестве «элементарного» спектра поглощения использован спектр поглощения исследуемого люминофора в гексане. Расчет функции $\rho(\nu_0)$ проводился по ее первым четырем моментам на ЭВМ ЕС-1022.

Как видно из рисунков (см. также таблицу), увеличение полярности растворителя приводит к более значительному неоднородному уширению спектров поглощения, что проявляется в увеличении полуширины функций распределения $\Delta\rho(\nu_0)$. При этом следует отметить корреляцию в характере изменения полуширины функции распределения $\Delta\rho(\nu_0)$ и разности полуширин спектров поглощения соответствующих растворов относительно спектров в гексане $\Delta D_{\Pi}-\Delta D_{\Pi}$ в зависимости от полярности растворителя.

Из результатов расчета следует, что функция распределения флуоресцентных центров по частотам центра тяжести спектра поглощения обладает максимумом и некоторой асимметрией (низкочастотный край функции $\rho(\nu_0)$ более крутой).

Зная форму «элементарного» спектра и вид функции распределения, нетрудно рассчитать, например, форму и положение спектра флуоресценции в зависимости от частоты возбуждения. Если считать, что форма «элементарного» спектра испускания также не меняется от центра к центру, так что сам «элементарный» спектр можно определить функцией $Q(\nu_0 - \nu_f)$, где ν_f , где ν_0 — центр тяжести данного спектра, ν_f — частота флуоресценции, то наблюдаемый спектр испускания $A(\nu_f)$ определится формулой:

$$A(\nu_f) = B^{-1}(\nu) \int_0^{\infty} \rho(\nu_0) b(\nu - \nu_0) a(\nu_0 - \Delta - \nu_f) d\nu_0. \quad (12)$$

Здесь через Δ обозначена величина $\Delta = \nu_0 - \nu_0'$, представляющая стоксов сдвиг спектров.

Так как частота 0—0 перехода отдельного флуоресцентного центра находится на пересечении контуров «элементарных» спектров поглощения и испускания, она будет отличаться от положения центра тяжести последних на величину $\Delta/2$. Таким образом, функция распределения $\rho(\nu_0')$ может быть просто выражена через функцию распределения $\rho(\nu_0)$:

$$\rho(\nu_0') = \rho\left(\nu_0 + \frac{\Delta}{2}\right).$$

Рассмотренный в данной работе метод нахождения функции распределения $\rho(\nu)$, основанный на знании суммарного и «элементарного» спектров поглощения, может быть использован для определения распределения $\rho(\nu)$ флуоресцентных центров, находящихся не только в основном, но и в возбужденном состоянии. Для этого за основу необходимо брать суммарный спектр флуоресценции, а не поглощения, считая, что «элементарные» спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны. Кроме того, использование «мгновенных» спектров флуоресценции открывает возможность изучения кинетики трансформации функции распределения в процессе изменения межмолекулярных взаимодействий и в результате переноса энергии возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлович В. С., Пикулик Л. Г.— ЖПС, 1972, т. 16, с. 1017.
2. Рубинов А. Н., Томин В. И. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства красителей при ориентационном уширении электронно-колебательных уровней. / Препринт № 101 ИФ АН БССР.— Минск, 1976.
3. Гулис И. М., Комяк А. И., Томин В. И.— Изв. АН СССР, 1978, т. 42, с. 307.
4. Тамм Т. Б., Кикас Я. В., Сирк А. Э.— ЖПС, 1976, т. 24, с. 315.
5. Кикас Я. В.— Изв. АН Эст. ССР. Физ., мат., 1976, т. 25, с. 374.
6. Бахвалов Н. С. Численные методы.— М., 1975, т. 1.
7. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции.— Минск, 1963.
8. Мелищук М. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Укр. физ. журнал, 1975, т. 20, с. 448.
9. Коява В. Т., Попечниц В. И., Саржевский А. М., Севченко А. Н.— Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 66; 1979, т. 246, с. 1095.
10. Szabo A.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 924.
11. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская А. А.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 609.
12. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская А. А., Харламов Б. М.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1825.
13. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л., 1972.

Поступила в редакцию
13.10.79.

Кафедра общей физики

УДК 621.362

И. Г. НЕКРАШЕВИЧ, А. В. СМЕРНОВ, В. Н. БАРИНОВ

ПРИЭЛЕКТРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ИМПУЛЬСНОМ ВАКУУМНОМ РАЗРЯДЕ

До недавнего времени процессам на аноде в вакуумных дугах уделялось недостаточное внимание. Такое положение оправдано для небольших значений разрядных токов, когда дуга содержит преимущественно катодную область [1], в которой развиваются основные процессы, определяющие существование разряда. При увеличении тока существенно возрастает роль анодных явлений в результате появления анодных пятен (АП) и интенсификации электроэрозионных процессов на аноде. Эти явления зачастую ограничивают область применения разного рода вакуумных приборов, действие которых связано с возникновением дугового разряда (управляемые вакуумные разрядники, вакуумные выключатели и др.).

Согласно [2—5], образование АП стационарной вакуумной дуги и переход разряда из диффузной формы в контрагированную происходят при следующих условиях: 1) наличие на поверхности анода участков с температурой T , превышающей температуру плавления $T_{пл}$ материала; 2) образование положительного анодного падения потенциала. Исследования [4, 5] показали, что разогрев поверхности анода осуществляется потоком электронов, поступающих из катодных пятен дуги. Выполнение второго условия возможно при наличии нескомпенсированного пространственного заряда вблизи анода, появляющегося вследствие нехватки положительных ионов, генерируемых в прикатодной области. Исходя из этого, можно предположить, что на образование АП должны существенно влиять процессы, протекающие в прикатодной области и прежде всего способность катода поставлять в разряд необходимое количество нейтральных частиц и носителей заряда.

Данная работа посвящена изучению влияния эмиссионных процессов на катоде и в прикатодной области, а также теплофизических свойств материала анода на величину порогового тока образования АП вакуумной дуги.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Исследуемые электроды 1 и 2 закрепляются в электрододержателях разрядного устройства, помещенного внутрь герметизированной рабочей камеры, которая откачивается до давления $\sim 10^{-3}$ Па. Источником пита-