

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ $6^3P_{0,2}$ АТОМОВ РТУТИ В ПАРАХ РТУТИ

Н. П. Пенжин и Т. П. Редько

Исследовался распад заселенности $6^3P_{0,2}$ -состояний атома ртути в послесвечении положительного столба ртутного разряда в диапазоне изменения концентрации нормальных атомов $(0.7 \div 25) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и силы разрядного тока $10 \div 600 \text{ ма}$. Из найденных зависимостей эффективных времен жизни метастабильных уровней от концентрации нормальных атомов ртути были получены коэффициенты диффузии и диффузионные сечения метастабильных атомов для трех атомных температур. Для уровня 6^3P_2 значения $DN_0 \cdot 10^{-18}$ равны 0.7, 0.9, 1.7 ($\text{см}^2/\text{сек.}$) см^{-3} соответственно при температурах атомов 100, 150, 350° С; для уровня 6^3P_0 — 0.8, 0.9, 1.9 ($\text{см}^2/\text{сек.}$) см^{-3} при тех же температурах.

В литературе мало данных о коэффициентах диффузии возбужденных атомов в газе, состоящем из таких же атомов в невозбужденном состоянии. В этом случае возможно существование нескольких видов потенциала взаимодействия между возбужденными и невозбужденными атомами, и классическое рассмотрение задачи является недостаточным. Точный вид потенциалов взаимодействия, как правило, неизвестен. Квантово-механические расчеты проведены лишь для случая диффузии метастабильных атомов гелия в гелии [1]. Поэтому основным источником сведений о коэффициентах диффузии атомов в возбужденном состоянии служит пока эксперимент. Диффузионные сечения возбужденных атомов могут значительно превышать газокинетические сечения.

В настоящей работе из экспериментов по изучению разрушения $6^3P_{0,2}$ метастабильных атомов ртути в послесвечении слаботокового разряда определены их коэффициенты диффузии в парах ртути.

Если метастабильные атомы гибнут только в результате диффузии к стенкам разрядной трубки, то спад их концентрации во времени после выключения разряда подчиняется закону [2]

$$N_m(r, t) = \sum_i e^{-\nu_i^2 D t} B_i \psi_i(r), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии метастабильных атомов, ν_i и $\psi_i(r)$ — собственные значения и собственные функции диффузионной задачи. Их вид и значение коэффициентов B_i зависят от начальных и граничных условий конкретной задачи. Если начальное распределение возбужденных атомов по объему совпадает с собственной функцией диффузионной задачи, то от ряда (1) остается лишь один член, соответствующий этому распределению

$$N_m(r, t) = N_m(r, 0) e^{-\nu^2 D t}. \quad (2)$$

Для наиболее часто встречающейся цилиндрической задачи собственные значения и собственные функции приведены в табл. 1.

Если реальное распределение возбужденных атомов по радиусу отличается от бесселевской функции, его раскладывают в ряд по бесселевским функциям и отсюда находят коэффициенты B_i . Распад метастабиль-

Таблица 1

Геометрия задачи	Собственные значения μ_i	Собственные функции ψ_i
Бесконечный цилиндр радиуса a	$\mu_i = \eta_i/a$, $\eta_i = i$ -корню функции Бесселя $J_0(\eta)$, $\eta_1 = 2.405$	$\psi_i(r) = J_0(\eta_i r/a)$
Конечный цилиндр длины l радиуса a	$\mu_i = \eta_i'^2/l^2 + \eta_i^2/a^2$, $\eta_i = i$ -корню функции Бесселя $J_0(\eta)$, $\eta_i' = i\pi$	$\psi_i(r, x) = J_0(\eta_i r/a) \sin \eta_i' x/l$

ных атомов тогда происходит по сложному закону (4) и лишь по прошествии какого-то времени, когда исчезают короткодействующие моды, распад становится чисто экспоненциальным, отвечающим основной диффузионной моде $[\eta_1]$ равняется первому корню бесселевской функции $J_0(\eta)$. Нахождение коэффициента диффузии по начальному участку спада заселенности метастабильных атомов в этом случае может привести к большой погрешности.

В послесвечении разряда, кроме диффузии метастабильных атомов к стенкам разрядной трубки, причиной их гибели могут быть столкновения с электронами и атомами. Если распределение возбужденных атомов по радиусу разрядной трубки отвечает бесселевской функции, то спад заселенности метастабильных состояний после выключения разряда и в этом случае будет экспоненциальным [3]

$$N_m(t) = N_m(0) e^{-t/\tau_{эфф.}}, \quad \frac{1}{\tau_{эфф.}} = \mu_1^2 D + N_0 \langle \sigma v \rangle + N_e \langle \sigma_e v_e \rangle, \quad (3)$$

где $N_0 \langle \sigma v \rangle$ и $N_e \langle \sigma_e v_e \rangle$ — скорости разрушения метастабильных состояний при столкновениях с нормальными атомами и электронами. Для выяснения роли этих процессов необходимо провести исследование послесвечения разряда в зависимости от давления паров ртути и концентрации электронов.

Формулы (1)–(3) справедливы в том случае, если в послесвечении не происходит образования метастабильных атомов.

Методика измерений и экспериментальная установка

Для исследования распада $6^3P_{0,2}$ -состояний атома ртути использовалась, как и в работе [4], модификация метода поглощения, в которой изучаемый объем просвечивается спектральной линией той же длины волны, что и поглощаемое излучение. Измерялось поглощение на линиях видимого триплета ртути 4047 и 5461 Å (переходы $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_{0,2}$).

В качестве просвечивающего источника использовалась ртутная высокочастотная шариковая лампа. Для облегчения зажигания лампа наполнялась аргоном при давлении 2 мм рт. ст. Ртуть помещалась в специальном отсеке. Для сужения спектральных линий, даваемых шариковой лампой, применялось охлаждение ее воздушной струей. Контур спектральных линий был измерен с помощью фотоэлектрической установки с эталоном Фабри—Перо. Линии видимого триплета ртути имеют очень сложную структуру, обусловленную изотопическим сдвигом и наличием у ядер нечетных изотопов магнитного момента [5]. Для исследования контура линий были выбраны компоненты, которые не перекрывались или перекрывались очень мало с соседними компонентами. Измерения проводились с различными толщинами распорных колец в эталоне Фабри—Перо. С учетом аппаратурной ширины контур линий видимого триплета ртути, даваемых шариковой лампой, в пределах ошибок измерения оказался

доплеровским. Его полуширина медленно росла с увеличением мощности высокочастотного генератора, от которого питалась лампа.

Чтобы найти зависимость поглощения от оптической толщины $k_0 l$, необходимо было знать еще контур линии поглощения в разрядной трубке. При вычислениях предполагалось, что контур линии поглощения также доплеровский и его ширина задается температурой атомов, равной температуре стенок разрядной трубки. Зависимость поглощения от оптической толщины вычислялась графическим интегрированием с учетом сверхтонкой структуры линий видимого триплета ртути.

Для проверки правильности применяемой методики в стационарной плазме были измерены заселенности уровней $6^3P_{0,2}$ одновременно методом крюков и методом поглощения при различных значениях давлений

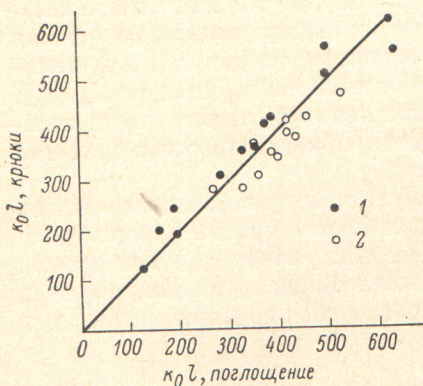


Рис. 1. Сравнение измерения оптической толщины методом поглощения и крюков.

1 — $k_0 l_{5461 \text{ Å}}$, уровень 6^3P_2 , 2 — $k_0 l_{4047 \text{ Å}}$, уровень 6^3P_0 .

мерения проводились при температурах 100, 150 и 350° С. Давление паров ртути в трубке задавалось температурой ртути, помещенной в специальной отсестке, который нагревался отдельной печкой. Температура этой печки контролировалась термометром с точностью до 0.2°.

Концентрация атомов ртути в нормальном состоянии определялась методом крюков Рождественского. Для этого фотографировались крюки у резонансной интеркомбинационной линии 2537 Å ($6^3P_1-6^1S_0$). При вычислениях концентрации число f этой линии бралось равным 0.0255 [6]. Для зондовых измерений по оси трубки были расположены молибденовые цилиндрические зонды диаметром 0.2 мм и длиной 5 мм.

Чтобы обеспечить чистоту опыта, трубка перед началом измерений тщательно тренировалась. Стенки трубки нагревались до 400° С, зажигался разряд и установка в течение нескольких десятков часов откачивалась диффузионным насосом. Ртуть очищалась многократной перегонкой под вакуумом. Во время эксперимента разрядная трубка была соединена с работающим диффузионным насосом через сухой шлиф. Давление остаточных газов в разрядной трубке не превышало значений 10^{-6} мм рт. ст.

Вся измерительная часть установки, на которой регистрировался спад поглощения на линиях видимого триплета ртути после выключения разряда и методика обработки осциллограмм подробно описана в работе [4].

Результаты эксперимента

Измерения скорости распада $6^3P_{0,2}$ -состояний производились в приосевых частях разрядной трубки в диапазоне изменения концентрации нормальных атомов $(0.7 \div 25) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и сил разрядных токов от 10 до

600 ма. При этих же условиях проводились и измерения концентрации и температуры электронов методом зондов. Концентрация электронов измерялась по ионным и электронным частям однозондовых характеристик, температура — лентгмюровским методом. Концентрация электронов изменялась от $1 \cdot 10^9$ до $6 \cdot 10^{11}$ см⁻³, электронные температуры от 2.5 до 1.1 эв. С учетом законов подобия наши результаты совпали со значениями этих величин, приведенными в работе [7].

Характер распада заселенностей $6^3P_{0,2}$ -состояний зависел от условий разряда. При начальных концентрациях электронов $\leq 5 \cdot 10^9$ см⁻³ концентрация атомов на этих уровнях уменьшалась экспоненциально после выключения разряда (кривые 1 на рис. 2 и 3, $\ln k_0 l \sim \ln N_m f l$). С увеличением концентрации электронов при постоянной плотности нормальных

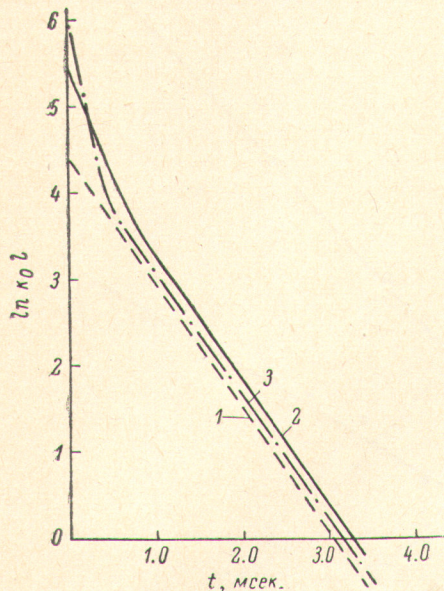


Рис. 2. Распад заселенности уровня 6^3P_2 .

$N_0 = 5.0 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $T_{ат.} = 150^\circ$ С, $l = 30$ см.
1 — $i = 30$ ма, $N_e = 0.4 \cdot 10^{10}$ см⁻³, 2 — $i =$
 $= 200$ ма, $N_e = 4.0 \cdot 10^{10}$ см⁻³, 3 — $i = 600$ ма,
 $N_e = 13 \cdot 10^{10}$ см⁻³.

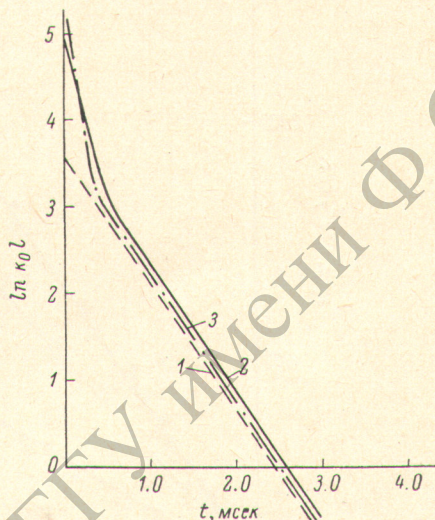


Рис. 3. Распад заселенности уровня 6^3P_0 .

$N_0 = 5.0 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $T_{ат.} = 150^\circ$ С,
 $l = 30$ см. 1 — $i = 30$ ма, $N_e =$
 $= 0.4 \cdot 10^{10}$ см⁻³, 2 — $i = 200$ ма,
 $N_e = 4.0 \cdot 10^{10}$ см⁻³, 3 — $i = 600$ ма,
 $N_e = 13 \cdot 10^{10}$ см⁻³.

атомов в раннем послесвечении наблюдалась значительно большая скорость распада. С течением времени она уменьшалась, распад становился экспоненциальным и его скорость уже не зависела от начальной концентрации электронов (кривые 2 и 3 на рис. 2 и 3). Из этих рисунков видно, что с увеличением начальной концентрации электронов увеличивается и скорость распада заселенностей $6^3P_{0,2}$ -уровней в раннем послесвечении. При увеличении плотности нормальных атомов, но постоянной плотности электронов столкновения с электронами играли все большую роль в разрушении исследуемых уровней. Это вызывалось тем, что диффузионное время жизни росло с ростом концентрации нормальных атомов и увеличивалась относительная доля столкновений с электронами, переводящих атомы с метастабильных уровней $6^3P_{0,2}$ на соседний излучающий уровень 6^3P_1 . Из кривых распада заселенностей метастабильных уровней следовало, что при концентрации электронов $> 10^{11}$ см⁻³ на стенках гибло менее 10% метастабильных атомов. Столкновения с электронами сильнее сказывались на уровне 6^3P_0 .

Для того чтобы повысить точность измерения коэффициентов диффузии, мы в дальнейшем проводили исследование спада поглощения на линиях видимого триплетта ртути при концентрации электронов $\leq 5 \cdot 10^9$ см⁻³. Распад заселенностей $6^3P_{0,2}$ -состояний тогда был чисто экспоненциаль-

ный, не зависел от концентрации электронов, и можно было найти эффективное время жизни $\tau_{\text{эфф.}}$ для этих уровней, как обычно, по углу наклона зависимости $\ln N_m f l$ от времени. Оценка каскадных переходов с верхних уровней и заселение за счет рекомбинации в послесвечении в этих условиях дала величину, не превышающую 2% от общего числа разрушений метастабильных уровней. На рис. 4 и 5 приведены зависимости $\tau_{\text{эфф.}}$ от концентрации нормальных атомов ртути при температурах атомов 100, 150 и 350° С. При экстраполяции к нулевой концентрации нормальных атомов эффек-

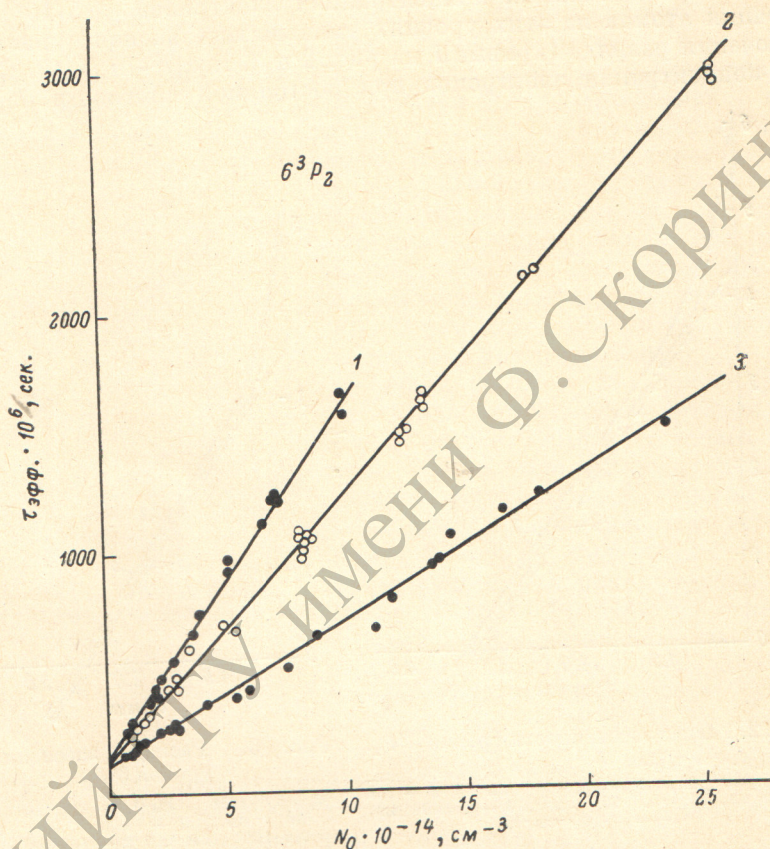


Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{эфф.}}$ уровня 6^3P_2 от концентрации нормальных атомов ртути.

$T, ^\circ\text{C}: 1 - 100, 2 - 150, 3 - 350.$

тивные времена равны временам свободного пролета атомов от оси до стенок разрядной трубки. С увеличением плотности нормальных атомов наблюдается линейный рост $\tau_{\text{эфф.}}$ для всех трех температур. Это говорит о том, что разрушение метастабильных атомов из-за столкновений с нормальными атомами [второй член в формуле (3)] не имеет места в исследованном диапазоне давлений ртути. Поэтому можно считать, что в этих условиях метастабильные атомы гибнут только за счет диффузии к стенкам разрядной трубки. Из графиков рис. 4 и 5 могут быть найдены их коэффициенты диффузии.

Как уже говорилось ранее, формулы (2) и (3) верны лишь в том случае, если начальное распределение возбужденных атомов по радиусу разрядной трубки соответствует функции Бесселя. В работе [8] было измерено распределение возбужденных атомов в 6^3P_2 -состоянии по радиусу разрядной трубки в положительном столбе ртутного разряда в условиях, очень близких к условиям нашего эксперимента. Результаты измерений при давлении паров ртути $2.5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и разрядном токе 0.45 ма представлены на рис. 6. Видно, что распределение близко к бесселевской

функции нулевого порядка $J_0(2.405r/a)$. При изменении давления паров ртути распределение изменялось мало, с уменьшением разрядного тока расхождения с бесселевской функцией уменьшались. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать $\mu_i^2 = (\pi^2/l^2) + [(2.405)^2/a^2] = 1.01 \text{ см}^{-2}$ ($l=90 \text{ см}$, $a=2.4 \text{ см}$)

$$D = 1/\mu_i^2 \tau_{\text{эфф.}} = 1/1.01 \tau_{\text{эфф.}} \text{ см}^2/\text{сек.} \quad (4)$$

Коэффициенты диффузии вычислялись с учетом конечности времени свободного пролета атомов к стенкам разрядной трубки. Результаты вы-

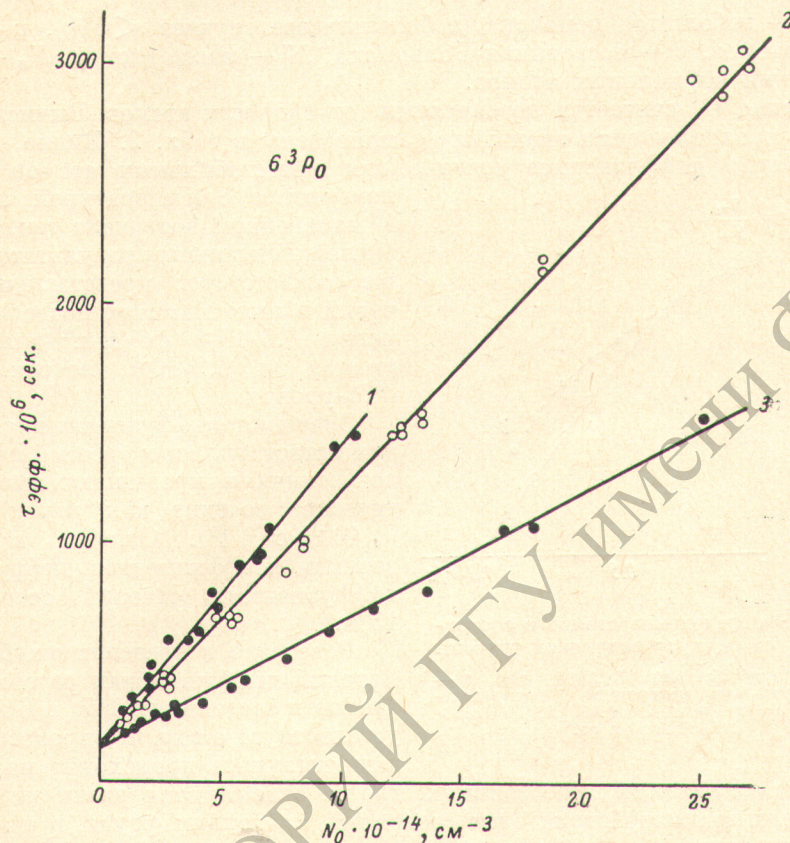


Рис. 5. Зависимость $\tau_{\text{эфф.}}$ уровня 6^3P_0 от концентрации нормальных атомов ртути.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 100, 2 — 150, 3 — 350.

числений представлены в табл. 2. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость коэффициентов диффузии от температуры атомов.

В работе [9] считается, что отступление радиального распределения метастабильных атомов от функции Бесселя в пристеночной области вызвано их отражением от стенок разрядной трубки. Если учесть, как это сделано в работе [9], реальное распределение, определенные нами коэффициенты диффузии метастабильных атомов увеличатся на 10%.

В первом приближении теории Чэпмена—Энскога [10] коэффициент диффузии связан с диффузионным сечением Q_d соотношением

$$D = \frac{3 \sqrt{\pi} \left[\frac{4kT}{M} \right]^{1/2}}{32 N_0 \int_0^\infty v^5 Q_d(v) e^{-Mv^2/4kT} dv} (1 - \varepsilon_0), \quad (5)$$

Таблица 2

Температура атомов, °C	6^3P_2		6^3P_0	
	$DN_0 \cdot 10^{-18}, (\text{см}^2/\text{сек.}) \text{ см}^{-3}$	$\bar{Q}_d \cdot 10^{14}, \text{см}^2$	$DN_0 \cdot 10^{-18}, (\text{см}^2/\text{сек.}) \text{ см}^{-3}$	$\bar{Q}_d \cdot 10^{14}, \text{см}^2$
100	0.7	1.4	0.8	1.2
150	0.9	1.1	0.9	1.1
350	1.7	0.7	1.9	0.6

где $\bar{\epsilon}_0$ — небольшая поправка (в большинстве случаев $< 5\%$), v — скорость атомов, k — постоянная Больцмана, M — масса атомов, N_0 — концентрация нормальных атомов.

Обычно Q_d считается независящим от скорости атомов. Вычисленные в этом предположении значения $\bar{Q}_d$ приведены в табл. 2. Видно, что на самом деле диффузионное сечение для метастабильных атомов ртути изменяется с температурой атомов. В измеренном интервале температур экспериментальным результатам лучше соответствует представление сечений в виде A/v^2 , где постоянная A равна $6.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{сек.}^2$ для 6^3P_2 -уровня и $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{сек.}^2$ для 6^3P_0 -уровня.

Значения диффузионных сечений для метастабильных уровней на порядок величины превышают газокинетическое сечение для ртути ($1.0 \times 10^{-15} \text{ см}^2$) [2]. Ошибка в определении коэффициентов диффузии и диффузионных сечений составляет 15%.

Равенство в пределах ошибок измерений диффузионных сечений для атомов в состояниях 6^3P_0 и 6^3P_2 свидетельствует о том, что процесс передачи импульса происходит на таких

Рис. 6. Распределение атомов в состоянии 6^3P_2 по радиусу разрядной трубки.

1 — Функция Бесселя $J_0(2.405 r/a)$, 2 — экспериментально измеренное распределение [8], $a=19 \text{ мм}$, $i=0.45 \text{ а}$, $p=2.5 \times 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$

больших межатомных расстояниях, где не сказываются различия в потенциалах взаимодействия этих состояний с атомами ртути в нормальном состоянии.

Коэффициенты диффузии метастабильных атомов ртути в парах ртути определялись ранее в ряде работ. В работах [11, 12] время жизни метастабильных атомов ртути определялось косвенным образом: по спаду интенсивности молекулярных полос ртути после прекращения возбуждения оптической накачкой уровня 6^3P_1 [11] и по спаду концентрации электронов после импульса тока через пары ртути [12]. В силу избранных методик наблюдение распада метастабильных состояний можно было производить на протяжении короткого времени ($0.5 \div 1.5 \tau_{\text{эфф}}$). В работе [13] методом поглощения изучалось распределение метастабильных атомов в потоке паров ртути. Результаты, полученные в этих работах, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Автор	Уровень	$T_{\text{ат.}}, ^\circ\text{C}$	$DN_0 \cdot 10^{-18}, (\text{см}^2/\text{сек.}) \text{ см}^{-3}$
McCoubrey [11]	6^3P_0	200	2.1
Masahiro Nishikawa [13]	6^3P_0	$110 \div 160$	2.0
Biondi [12]	6^3P_2	80	1.5

Во всех названных работах предполагалось радиальное распределение возбужденных атомов по функции Бесселя $J_0(2.405r/a)$, но в работах [11, 13] геометрия опыта такова, что должно наблюдаться резкое отступление от такого распределения. Это должно повести к завышению определенных в этих работах коэффициентов диффузии. К сожалению, реальное распределение метастабильных атомов в этих экспериментах неизвестно. Поэтому не представляется возможным внести коррективы в величины, приведенные в табл. 3.

Причина расхождения результатов наших измерений с работой [12] нам не ясна, так как неизвестно, какое объемное распределение метастабильных атомов создает импульс от магнетрона в короткой цилиндрической кювете, использованной в работе [12].

Литература

- [1] R. A. Buckingham, A. Dalgarno. Proc. Roy. Soc., *A213*, 327, 506, 1952.
- [2] В. Л. Грановский. Электрический ток в газе. *1*, ГИТТЛ, 1952.
- [3] Дж. Хастед. Физика атомных столкновений. М., 1965.
- [4] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., *22*, 699, 1967; *30*, 3, 1971.
- [5] D. H. Rank, G. Skorinko, D. P. Eastman, G. D. Saksena, T. K. McCubbin, T. A. Wiggins. JOSA, *50*, 1045, 1960; Ф. А. Королев, В. И. Одинцов. Опт. и спектр., *1*, 17, 1956.
- [6] Г. А. Касабов. Таблицы параметров спектральных линий для диагностики низкотемпературной плазмы. М., 1969.
- [7] В. М. Захарова, Ю. М. Коган, К. С. Мустафин, В. И. Перель. ЖТФ, *30*, 442, 1960.
- [8] Ф. А. Уваров, В. А. Фабрикант. Опт. и спектр., *18*, 954, 1965.
- [9] В. Н. Лисицын, А. С. Проворов, В. П. Чеботаев. Опт. и спектр., *29*, 226, 1970.
- [10] Г. Мессн, Е. Бархон. Электронные и ионные столкновения. ИЛ, М., 1958.
- [11] A. O. McCoubrey. Phys. Rev., *93*, 1249, 1954.
- [12] M. A. Biondi. Phys. Rev., *90*, 730, 1953.
- [13] Masahiro Nishikawa, Yoich Fujii-e, Tokuo Suita. J. Phys. Soc. Japan, *31*, 910, 1971.

Поступило в Редакцию 28 ноября 1972 г.