

**ТУШЕНИЕ, ДИФфуЗИЯ И СПОНТАННЫЙ РАСПАД  
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ ТАЛЛИЯ  
В БУФЕРНЫХ ГАЗАХ**

*Е. Б. Александров, А. В. Баранов и В. Н. Кулясов*

Измерены времена релаксации  $6^2P_{3/2}$  метастабильного состояния таллия, каскадно заселяемого при оптическом возбуждении паров таллия резонансным излучением 377.6 нм в зависимости от давления паров таллия и буферных газов. Определены сечения дезактивации состояния  $6^2P_{3/2}$  таллия атомами Кг, Хе, Аг и молекулами  $N_2$ ; для Ne оценены верхние границы сечения. Определены константы диффузии метастабильных атомов таллия и их естественное время жизни.

Влияние различных газов на время релаксации метастабильного  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия изучалось в прошлом в работах [1-3], в которых атомы таллия возбуждались в процессе фотодиссоциации галогенидов

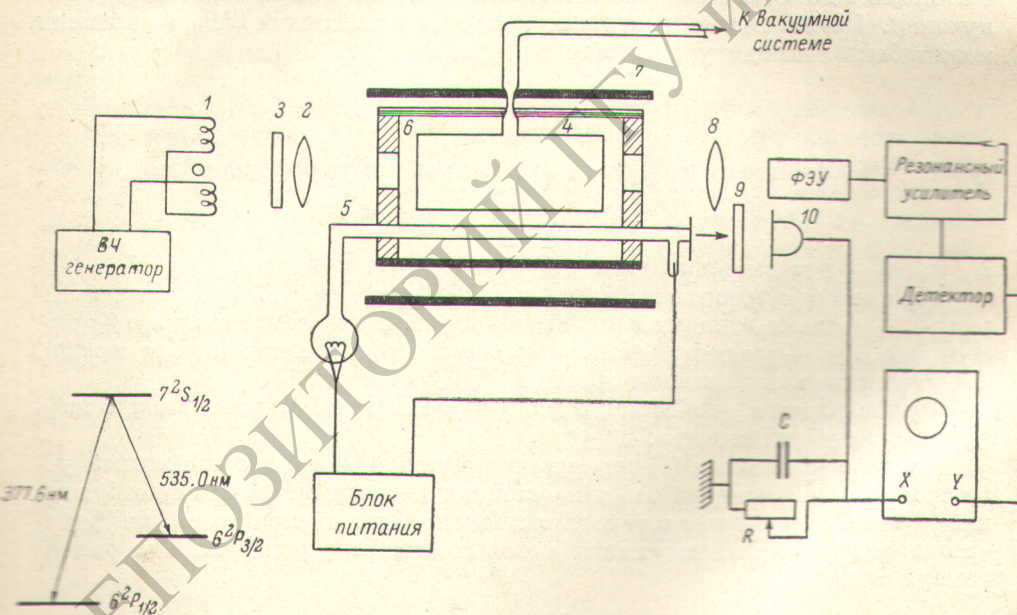


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

1 — сферическая таллиевая лампа, 2, 8 — линзы, 3 — фильтр ЖЭС-1, 4 — рабочая кювета, 5 — лампа накачки, 6 — термостат, 7 — отражатель, 9 — фильтр УФС-1, 10 — фотоэлемент Ф-18. Внизу слева приведена схема рабочих уровней таллия.

таллия  $TlCl$ ,  $TlBr$ ,  $TlI$  или органического соединения  $(CH_3)_3Tl$  импульсами ультрафиолетового излучения. В работе [3] приведена результирующая таблица сечений тушения  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия. Однако в этих работах для малотушащих газов получена лишь оценка верхней границы сечения дезактивации  $\sigma < 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ . Установить точное значение сече-

ния оказалось невозможным, так как при используемой технике накачки в рабочем объеме всегда находились летучие соединения таллия при давлении порядка одного тора, которые сами вызывали дезактивацию  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия с сечением порядка  $10^{-15} \div 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. На этом фоне малое действие инертных газов регистрируемо.

В настоящей работе исследуется влияние He, Ne, Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub> на время релаксации метастабильного  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия в условиях оптической накачки паров таллия резонансным излучением с  $\lambda = 377.6$  нм (рис. 1), что позволило проводить измерения в наиболее чистых условиях. В этом случае возбужденные атомы, помимо стенок сосуда и атомов исследуемого газа, могут сталкиваться только с атомами таллия в основном состоянии. Плотность последних на несколько порядков ниже, чем летучих соединений таллия в работах [1-3] при близком сечении дезактивации состояния  $6^2P_{3/2}$ . Это позволило измерить оказавшиеся очень малыми сечения тушения для Kr, Xe, Ar и N<sub>2</sub>, а для He, Ne на пять порядков отодвинуть верхнюю границу сечения. В ходе работы дополнительно было измерено сечение тушения при соударениях возбужденных и невозбужденных атомов таллия, а также коэффициенты диффузии возбужденных атомов таллия в инертных газах и азоте. Кроме того, произведена оценка спонтанного времени жизни таллия в состоянии  $6^2P_{3/2}$ .

### Расчетные соотношения

Измерение констант диффузии и релаксации метастабильных атомов таллия основано на изучении временного хода концентрации после выключения оптической накачки. Метастабильные состояния дезактивируются при соударениях со стенками кюветы, с атомами буферного газа и с атомами таллия в основном состоянии, а также за счет спонтанного излучения. Изменение концентрации  $N$  атомов в состоянии  $6^2P_{3/2}$  во времени может быть описано уравнением диффузии

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \nabla^2 N - AN, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии атомов таллия в буферном газе,

$$A = N_x \sigma_x \bar{v}_x + N_{Tl} \sigma_{Tl} \bar{v}_{Tl} + W,$$

$N_x$  и  $N_{Tl}$  — концентрации атомов буферного газа и таллия,  $\sigma_x$  и  $\sigma_{Tl}$  — поперечные сечения дезактивации состояния  $6^2P_{3/2}$  атомами буферного газа и таллия,  $\bar{v}_x$  — средняя относительная скорость движения атомов таллия и буферного газа,  $\bar{v}_{Tl}$  — средняя относительная скорость движения атомов таллия,  $W$  — вероятность спонтанного распада  $6^2P_{3/2}$ -состояния.

Предполагается, что вклад соударений между атомами таллия в диффузию пренебрежимо мал.

Решение уравнения (1) для цилиндрической кюветы с граничным условием нулевой концентрации на стенках и осесимметричным возбуждением описывается суперпозицией экспоненциальных процессов (диффузионных мод), времена затухания которых быстро уменьшаются с ростом номера моды

$$N(r, z, t) = \sum_{m, n=1}^{\infty} A_{mn} Y_{mn}(r, z) e^{-t/\tau_{mn}}. \quad (2)$$

Амплитуды  $A_{mn}$  мод  $Y_{mn}(r, z)$  определяются начальным распределением метастабильных атомов по объему кюветы к моменту выключения возбуждения. В работе [4] рассчитаны амплитуды усредненных по объему кюветы экспоненциальных составляющих разложения (2) в предположении о равномерности начального распределения, при котором на долю первой, самой медленной экспоненты приходится около 60% атомов.

Во всех предшествующих экспериментальных работах, подобных настоящей [1, 5, 6], рассмотрение ограничивалось первой диффузионной

модой, что обычно оправдывалось предположением о совпадении с этой модой начального распределения атомов (по радиальной координате — функция Бесселя первого рода нулевого порядка). В нашем случае для аналогичного заключения имеются следующие основания. К моменту выключения лампы накачки в кювете устанавливается распределение метастабильных атомов, близкое к стационарному, так как длительность импульса возбуждения выбиралась много большей времени релаксации. Стационарное распределение в условиях линейности процесса возбуждения можно рассчитать, интегрируя по времени ряд (2). При этом амплитуда каждой пространственной моды начального распределения (роль которого теперь играет пространственное распределение плотности возбуждения) получает множитель  $\tau_{mn}$ , что перераспределяет веса мод образующегося распределения в пользу основной, самой долгоживущей. Как видно из цитированных результатов [4], уже при постоянной плотности возбуждения это привело бы к подавлению доминированию основной моды в начальном распределении. Реально же в эксперименте плотность возбуждения плавно возрастала к оси кюветы, куда фокусировалось цилиндрическим отражателем излучение лампы. Это дополнительно подавляло высшие моды. Экспериментальным свидетельством правомерности описания распада метастабильных атомов одной модой служила его экспоненциальность.

Постоянная времени первой диффузионной моды дается выражением

$$\tau^{-1} = \left[ \left( \frac{2.405}{a} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \right] \frac{D'_0 p_0}{p_x} + \sigma_x \bar{v}_x \frac{p_x}{kT} + \sigma_{T1} \bar{v}_{T1} N_{T1} + W, \quad (3)$$

где  $a$  и  $L$  — радиус и длина кюветы,  $k$  — постоянная Больцмана;  $p_x$  — давление буферного газа,  $T$  — температура кюветы в кельвинах.

Формула (2) выписана с учетом того, что коэффициент диффузии  $D = D'_0 p_0 / p_x$ , где  $D'_0$  — коэффициент диффузии атомов таллия в буферном газе при давлении  $p_0 = 760$  тор и температуре, равной температуре кюветы.

Первый член в (3) описывает дезактивацию на стенках кюветы. С ростом давления буферного газа его величина падает. Вторым описывает дезактивацию при столкновениях с атомами буферного газа, линейно возрастающую с ростом давления последнего. Два последних слагаемых, которые описывают гибель возбужденных атомов таллия из-за столкновений с атомами таллия в основном состоянии и из-за спонтанного распада, от давления буферного газа не зависят. В области малых концентраций таллия время жизни в функции от давления буферного газа проходит через максимум при равенстве двух первых членов. Измерение зависимости времени жизни от давления буферного газа дает возможность определить коэффициент диффузии и сечение дезактивации буферным газом. Необходимая для определения  $\sigma_x$  и  $D'_0$  величина вероятности спонтанного магнитно-дипольного перехода  $W$  легко вычисляется теоретически [7] и составляет для перехода  $6^2P_{3/2} - 6^2P_{1/2}$  таллия  $4.3 \text{ с}^{-1}$ . Значение сечения  $\sigma_{T1}$  дезактивации таллия таллием может быть найдено из полученной экспериментально зависимости времени жизни метастабильного состояния таллия от концентрации атомов таллия с помощью выражения (3).

### Экспериментальная часть

Для изучения кинетики распада  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия в присутствии различных буферных газов использовалась обычная техника поглощения пробного пучка (блок-схема установки приведена на рис. 1).

Цилиндрическая кювета из кварцевого стекла длиной 18 см и диаметром 5.8 см обезгаживалась при температуре  $800^\circ \text{C}$  в течение недели, при этом был достигнут вакуум  $10^{-7}$  тора. В кювету был перегазан в вакууме таллий, который прогревался в кювете при  $700^\circ \text{C}$  и давлении остаточных газов  $3 \cdot 10^{-7}$  тор. В результате прогрева таллий сконденсировался на самом холодном месте кюветы, где была поставлена термopapa. Окна

кюветы имели дополнительный подогрев. Кювета была связана с вакуумной системой, позволяющей осуществлять напуск различных газов.

Приготовление метастабильных атомов осуществлялось оптической накачкой паров таллия светом  $\lambda = 377.6$  нм от линейной разрядной лампы постоянного тока. Лампа представляла собой трубку из кварцевого стекла диаметром 10 мм, в которой находился очищенный вакуумной перегонкой таллий и неон при давлении 10 тор. Катод лампы накального типа позволял получать токи разряда до 300 мА при потенциале на лампе до 1000 В. Схема модуляции позволяла включать и выключать лампу с частотой  $1 \div 40$  Гц при крутизне фронтов 20 мкс.

Средняя часть лампы накачки и кювета помещались в термостат, конструкция которого позволяла менять независимо температуру лампы и кюветы. Термостат был изготовлен из кварцевого стекла и окружен цилиндрическим отражателем из полированного дюралюминия фокусирующим излучение лампы в кювету.

Источником просвечивающего излучения служила сферическая безэлектродная разрядная лампа (таллий и 2 тора ксенона), помещенная в контур ВЧ генератора с частотой 30 МГц, амплитуда которого модулировалась по синусоидальному закону с частотой 160 кГц. Высокочастотная модуляция зондирующего излучения применялась для надежного предотвращения проникновения света накачки в сигнальный канал.

Контур с лампой помещался в термостат. Из света лампы стеклянным фильтром выделялось излучение с  $\lambda = 535.0$  нм, которое после прохождения через кювету регистрировалось ФЭУ-1. Сигнал с ФЭУ-1 после резонансного усиления и детектирования подавался на вертикальный вход осциллографа. Сигнал с экрана осциллографа фотографировался для дальнейшего анализа. Для удобства измерения постоянной экспоненциальных процессов был применен метод тауметра [8]. Для этого фотоэлемент (Ф-18) с фильтром регистрировал импульсы накачки с  $\lambda = 377.6$  нм, задний фронт которого через интегрирующую RC-цепь управлял горизонтальной разверткой осциллографа. Изменяя величину RC, можно добиться на экране осциллографа прямой линии, при этом постоянная распада  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия равна постоянной RC-цепи. Точность определения времени распада по спрямленной кривой порядка 10%. Используемый метод регистрации предполагает линейную связь поглощения на линии 535.0 нм с плотностью метастабильных атомов, что справедливо при достаточно малом поглощении. В экспериментах величина поглощения контролировалась и не превышала 15%. Возникающая при этом систематическая погрешность, не превосходящая 5%, учитывалась в окончательных результатах.

Давление буферных газов варьировалось в пределах  $0.4 \div 200$  тор. Плотность паров таллия определялась по температуре самой холодной точки кюветы. С помощью схемы термостабилизации температура кюветы поддерживалась постоянной с точностью до  $2^\circ$ .

При определении сечения дезактивации  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллием в основном состоянии температура кюветы менялась в пределах  $395 \div 626^\circ$  С, при этом плотность паров таллия изменялась от  $7.6 \cdot 10^{10}$  до  $1.7 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  [9].

Перед экспериментом с каждым газом кювета прогревалась до  $600^\circ$  С при давлении остаточных газов  $3 \cdot 10^{-7}$  тор; напуск газов в кювету производился через отросток с впаянным титановым геттером; для вымораживания органических примесей кювета была соединена с вакуумной системой через ловушку, в которую при работе с He, Ne, Ar и N $_2$  заливался жидкий азот, а при работе с Kr и Xe закладывался лед этилового спирта ( $T < -112^\circ$  С). Критерием частоты системы и исследуемых газов служила воспроизводимость результатов и их независимость от введения дополнительных мер очистки газов — распыление титана, калия и бария.

## Результаты

Для вычисления сечения тушения таллия буферными газами необходимо знать величину  $\sigma_{T1}$  сечения тушения метастабильного состояния невозбужденными атомами таллия. Величина  $\sigma_{T1}$  измерялась в работе [10] по кинетике распада состояния  $6^2P_{3/2}$ , заселенного импульсным разрядом в парах таллия, и была найдена равной  $(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Этот результат был проверен. Была снята зависимость времени релаксации мета-

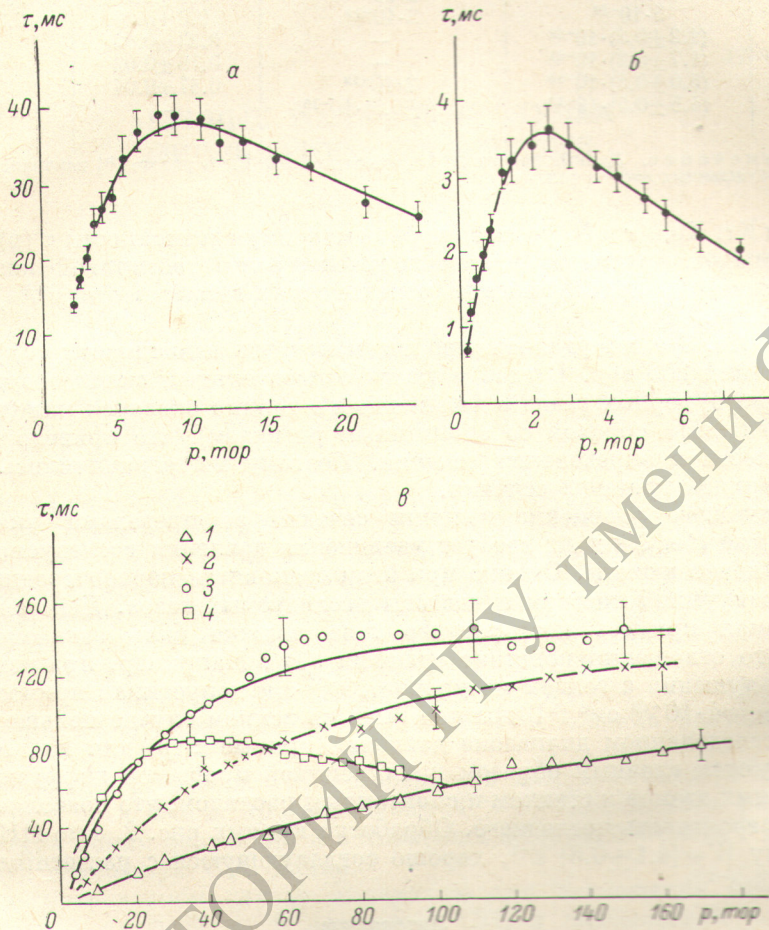


Рис. 2. Зависимость времени дезактивации  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия от давления буферных газов.

а — неон, б — азот, в — гелий (1), неон (2), аргон (3), кrypton (4). Сплошные кривые — теоретическая зависимость  $\tau(p)$ .

стабильных атомов таллия от плотности паров таллия в присутствии неона при постоянном давлении 10 тор. Полученное из этой зависимости методом наименьших квадратов (МНК) сечение  $\sigma_{T1} = (4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> использовалось при обработке дальнейших результатов экспериментов.

Зависимости времени жизни атомов таллия в состоянии  $6^2P_{3/2}$  от давления буферных газов приведены на рис. 2. Используя выражение (3), с помощью МНК из полученных кривых были вычислены величины  $\sigma_x$  и  $D'_0$  (см. таблицу). В этой же таблице приведены данные других авторов. Верхняя оценка сечений тушения в работе [1] сделана при 300° С. Данные по диффузии метастабильных атомов таллия в литературе отсутствуют. В таблице приведены значения  $D'_0$ , найденные в работе [11] для состояния  $6^2P_{1/2}$  в пересчете к 390° С, к температуре, при которой сделаны наши измерения сечений тушения буферными газами ( $N_{T1} = 7 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>).

Сечения дезактивации состояния  $6^2P_{3/2}$  таллия и коэффициенты диффузии метастабильного таллия при температуре  $390^\circ\text{C}$

Газ $x$	$\sigma_x, \text{см}^2$		$D_0', \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	
	наши результаты	данные [1, 10] (T1)	наши результаты	данные [10, 11] (T1)
He	$1 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$2.1 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.7$
Ne	$3 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$0.7 \pm 0.7$	$0.6 \pm 0.3$
Ar	$5 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$0.3 \pm 0.03$	$0.3 \pm 0.15$
Kr	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-22}$	—	$0.23 \pm 0.02$	—
Xe	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-21}$	—	$0.18 \pm 0.02$	—
$\text{N}_2$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$0.47 \pm 0.04$	—
Tl	$(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-24}$	$(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-18}$	—	$0.14 \pm 0.04$

Примечание. Данные работы [7] получены при  $300^\circ\text{C}$ . В работе [11] измерялась диффузия возбужденных атомов таллия.

Для Kr, Xe, Ar и  $\text{N}_2$  удалось пройти максимум зависимости  $\tau(p)$ . Хорошее совпадение экспериментальных точек с расчетной кривой показывает справедливость предположений о механизмах дезактивации  $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия.

Для He, Ne не удалось пройти максимум зависимости  $\tau(p)$  вплоть до давлений 200 тор. В этой области относительный вклад соударений с атомами буферных газов в дезактивацию таллия оказался мал (по сравнению главным образом со спонтанным распадом), что привело к росту погрешности в определении сечения. Поэтому мы ограничились указанием верхней границы сечения.

Дальнейшее уточнение величин сечений за пределами указанных границ для He, Ne и Ar требует увеличения давления исследуемого газа или размеров кюветы. Однако при этом становятся первоочередными вопросы вакуумной чистоты и чистоты исследуемых газов. Действительно, допустимая примесь постороннего газа должна быть заведомо ниже обратного отношения констант тушения  $\bar{v}_x \sigma_x$ . Например, при измерении сечения тушения с гелием на уровне  $10^{-24} \text{см}^2$  допустимая примесь водорода ( $\sigma_{\text{H}_2} = 4 \cdot 10^{-18} \text{см}^2$  [1]) должна быть во всяком случае меньше 10<sup>-5</sup>%.

В исследованном диапазоне давлений кривые  $\tau(p)$  для He, Ne и Ar формируются главным образом конкуренцией процессов диффузии метастабильных атомов к стенкам и спонтанного распада, что позволяет определить вероятность последнего. Обработка кривых рис. 2, в по МНК дала величину  $W = (4.1 \pm 0.8) \text{с}^{-1}$ , хорошо согласующуюся с расчетным значением  $4.3 \text{с}^{-1}$ .

#### Литература

- [1] J. Bellisio, P. Davidovits. J. Chem. Phys., 53, 3474, 1970.
- [2] J. R. Wiesenfeld. Chem. Phys. Lett., 21, 517, 1973.
- [3] P. D. Foo, T. Lohman, J. Podolske, J. R. Wiesenfeld. J. Phys. Chem., 79, 414, 1975.
- [4] Н. Г. Преображенский, С. В. Сенина. Опт. и спектр., 17, 263, 1970.
- [5] W. Franzen. Phys. Rev., 115, 850, 1959.
- [6] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 36, 226, 1974.
- [7] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров, 396. ГИФМЛ, М., 1963.
- [8] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. Усп. физ. наук, 41, 44, 1950.
- [9] Ан. Н. Несмеянов. Давление паров химических элементов, 206. АН СССР, М., 1961.
- [10] R. C. Pickett, R. Anderson. J. Quant. Spectr. and Rad. Trans., 9, 697, 1969.
- [11] H. M. Sibbs, G. C. Churchill, T. R. Marshall, J. F. Parr, F. A. Franz. Phys. Rev. Lett., 25, 263, 1970.

Поступило в Редакцию 1 ноября 1977 г.