

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕДАЧИ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
В СМЕСЯХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ  
И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

А. Е. Бульшев, В. Г. Малкин, Н. Г. Преображенский  
и Я. А. Спигулис

Рассмотрена кинетика столкновительной передачи энергии между уровнями кадмия  $5^3P_{1,0}$  и уровнями калия  $6^2S_{1/2}$ ,  $7^2S_{1/2}$ ,  $8^2S_{1/2}$ ,  $5^2D_{3/2,5/2}$  и  $6^2D_{3/2,5/2}$  при оптическом возбуждении смесей Cd—K и Cd—K—N<sub>2</sub> импульсами линии 326.1 нм. Путем редукции импульсных измерений резонансной и сенсibilизированной флуоресценции к случаю  $\delta$ -возбуждения получены константы скорости неупругого Cd  $5^3P_{1,0}$ —N<sub>2</sub> взаимодействия, столкновительного возбуждения уровней калия атомами Cd  $5^3P_1$  и Cd  $5^3P_0$  и оценена скорость тушения S- и D-уровней калия молекулами азота.

Хорошо известно, что спектры резонансной и сенсibilизированной флуоресценции содержат богатую информацию о характеристиках атомных и молекулярных столкновений. В Советском Союзе систематическое развитие соответствующего направления исследований было иницииро-

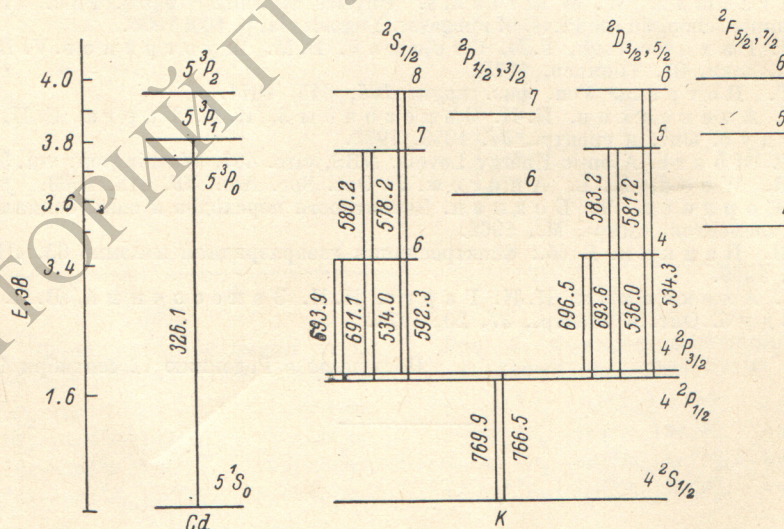


Рис. 1. Схема уровней атомов кадмия и калия.

вано С. Э. Фришем и Э. К. Краулиней [1]. В настоящее время имеются довольно подробные данные о столкновительном заселении возбужденных уровней натрия и цезия за счет ударов второго рода для смесей паров Hg—Na [1, 2], Mg—Na [3], Cd—Cs [4], однако другие щелочные атомы в таком аспекте практически не изучались. В данной работе исследуется кинетика столкновительного заселения некоторых S- и D-уровней калия при оптическом возбуждении уровня Cd  $5^3P_1$  в смесях Cd—K и Cd—K—N<sub>2</sub>.

Упрощенная схема уровней атомов кадмия и калия дана на рис. 1, где отмечены также длины волн исследованных переходов. Видно, что некоторые уровни кадмия и калия находятся в хорошем энергетическом резонансе. Например, для уровней  $K7\ 2S_{1/2}$  и  $K5\ 2D_{3/2, 5/2}$  разность энергий возбуждения с уровнем  $Cd\ 5^3P_1$  составляет 0.05—0.06 эВ, а с уровнем  $Cd\ 5^3P_0$  не превышает 0.02 эВ. Это обстоятельство позволяет ожидать эффективного столкновительного заселения указанных уровней атомами  $Cd\ 5^3P_{1,0}$ . Как известно [5-7], при оптическом возбуждении уровня  $5^3P_1$  в парах кадмия присутствие молекулярного азота способствует перемешиванию возбуждения по подуровням  $5^3P_{1,0}$  (вероятность столкновительного заселения подуровня  $5^3P_2$  при этом сравнительно низка). Поэтому для повышения концентрации метастабильных атомов  $Cd\ 5^3P_0$  и увеличения их роли в заселении уровней калия к смеси паров  $Cd-K$  добавляется азот. Кроме того, добавка азота преследовала цель исследовать эффективность тушения рассматриваемых уровней кадмия и калия азотом.

В работе применялась методика импульсного возбуждения сенсibilизированной флуоресценции. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Источником импульсного оптического возбуждения служила кадмиевая шариковая безэлектродная лампа  $S_1$ . Импульсы высокочастотного поля для питания разряда в лампе создавались генераторами ВЧГ и Г5-15 [8] (длительность импульсов 2 мкс, частота следования 5 кГц). Применялся термостат  $ТС$ , температура которого стабилизировалась терморегулятором  $ТР$  [9] с точностью до 1 К. Импульсы линии возбуждения 326.1 нм, выделяемой фильтром  $\Phi_1$  (УФС-1), фокусировались в ячейку флуоресценции  $ЯФ$  с окошками из сапфира. Ячейка подогревалась до 560 К в электрической печи  $\Pi$  (температура ячейки и отрезков с металлами стабилизировалась терморегуляторами и контролировалась самописцем КСП-4). В качестве просвечивающего источника при определении концентрации атомов калия методом полного поглощения применялась лампа накаливания КИМ 9-75 ( $S_2$ ) с фильтром КС-18 ( $\Phi_2$ ). Концентрация атомов кадмия в ячейке оценивалась по температуре кадмиевого отростка [9]. Азот в ячейку напускался через нагретый сухой шлиф, а давление азота измерялось вакууметром ВИТ-2 или масляным манометром. Эксперименты проводились при концентрации невозбужденных атомов кадмия и калия ниже  $10^{14}\text{ см}^{-3}$ , давление азота не превышало 3 мм рт. ст.

Импульсы линий флуоресценции регистрировались дифракционным монохроматором МСД-38 с фотоумножителем ФЭУ-79 по методу многоканального счета фотонов. Однофотонные импульсы с анода ФЭУ, прошедшие через усилитель-дискриминатор У-Д, подсчитывались частотомером ЧЗ-32 и далее подавались на время-амплитудный преобразователь ВАП, который запускался импульсами синхронизации от Г5-15 (нелинейность ВАП меньше 1%, временное разрешение  $10^{-7}$  с). Информация о форме и интенсивности исследуемого светового импульса, накопленная многоканальным анализатором АИ-256-6, для дальнейшей обработки выводилась на цифropечатающее устройство БЗ-15-1М.

При облучении исследуемой смеси импульсом излучения  $I_0(t)$  регистрируется импульс флуоресценции  $I_i(t)$ , связанный с  $I_0$  формулой

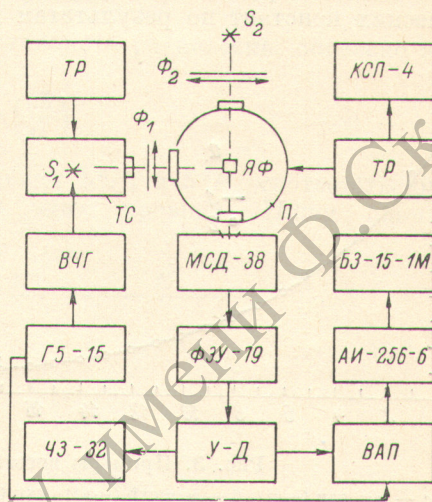


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки.

$$I_i(t) = \int_0^t I_0(t-t') D_i(t') dt', \quad (1)$$

где индекс  $i$  нумерует уровни, с которых наблюдается флуоресценция, а  $D_i(t)$  — передаточная функция объема смеси паров, равная с точностью до постоянного множителя населенности  $i$ -го уровня после облучения смеси  $\delta$ -импульсом. Решение уравнения (1) относительно  $D_i(t)$  является некорректной задачей, и для преодоления этой некорректности использовался итерационный метод регуляризации [11]. Эффективность метода применительно к данной задаче демонстрируется результатами восстановления модельных функций (рис. 3).

После определения  $D_i(t)$  можно переходить к определению кинетических констант по результатам импульсных измерений флуоресценции.

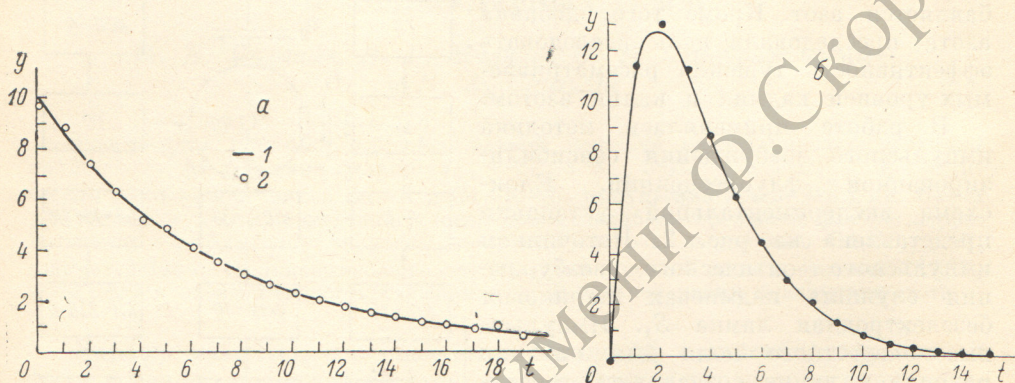


Рис. 3. Примеры восстановления модельных функций.

$a - y = \exp(-\alpha t)$ ,  $б - y = \exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)$ . Набор ошибок — 1%. 1 — модельная функция, 2 — восстановленная функция.

Для этого необходимо записать кинетические уравнения, описывающие заселенность возбужденных состояний после воздействия  $\delta$ -импульса возбуждения. Искомые кинетические константы однозначно связаны с коэффициентами соответствующих уравнений.

I. В эксперименте изучалась кинетика резонансной флуоресценции кадмия 326.4 нм в смеси паров кадмия с азотом. Система кинетических уравнений для этого случая имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\left\{ \frac{1}{\tau_1} + (K_{1T} + K_{10}) [N_2] \right\} N_1(t) + (K_{02} [N_2] + K'_{01} [Cd]) N_0(t), \\ \frac{dN_0(t)}{dt} &= -\{ (K_{0T} + K_{01}) [N_2] + K'_{02} [Cd] \} N_0(t) + (K_{10} [N_2] + K'_{10} [Cd]) N_2(t). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В (2) введены следующие обозначения:  $N_1(t)$ ,  $N_0(t)$  [Cd] — концентрация атомов кадмия на  $5^3P_1$ -,  $5^3P_0$ -,  $5^1S_0$ -уровнях соответственно;  $[N_2]$  — концентрация молекул азота;  $\tau_1$  — эффективное время жизни уровня  $5^3P_1$  при отсутствии азота;  $K_{1T}$  и  $K_{0T}$  — константы скорости тушения уровней  $5^3P_1$  и  $5^3P_0$  азотом;  $K_{10}$  и  $K_{01}$  — константы скорости переходов  $5^3P_1 \rightleftharpoons 5^3P_0$ , индуцированных столкновениями с молекулами азота,  $K_{10'}$  и  $K_{01'}$  — константы скорости аналогичных переходов, но индуцированных столкновениями с атомами кадмия [12]. К системе (2) следует добавить начальные условия

$$N_2(0) = N_1, \quad N_0(0) = 0. \quad (3)$$

В дальнейшем речь пойдет об относительных значениях заселенности уровней, поскольку в эксперименте измерялись относительные величины  $N_2(t)$ . Заметим, что концентрация молекул азота в условиях эксперимента была на 2—3 порядка больше концентрации атомов кадмия, поэтому члены в (2), содержащие  $K_{10'}$ ,  $K_{01'}$ , в дальнейшем не учитывались.

Решение системы имеет вид

$$N_2(t) = C_1 [\exp(-\alpha_1 t) + \exp(-\alpha_2 t)], \quad (4)$$

$$N_0(t) = C_2 [\exp(-\alpha_2 t) - \exp(-\alpha_1 t)], \quad (5)$$

где величины  $C_{1,2}$  и  $\alpha_{1,2}$  однозначно связаны с коэффициентами системы. Из (4) видно, что уровень  $5^3P_1$  должен распадаться по двум экспонентам, что и подтвердилось в эксперименте (рис. 4). Методом наименьших квадратов были определены коэффициенты  $\alpha_1, \alpha_2, C_1/C_2$ , что дало возможность рассчитать константы скорости неупругого взаимодействия  $Cd5^3P_{1,0}-N_2$

$$\begin{aligned} K_{10} &= (7.9 \pm 2.6) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \\ K_{01} &= (5.3 \pm 1.7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \\ K_{11} &= (1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \\ K_{0T} &= (0.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

В расчетах учитывался принцип детального равновесия, согласно которому

$$\frac{K_{01}}{K_{10}} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $g_1, g_0$  — статистические веса уровней  $5^3P_1$  и  $5^3P_0$  соответственно,  $\Delta E$  — разность энергий возбуждения этих уровней. Наши данные

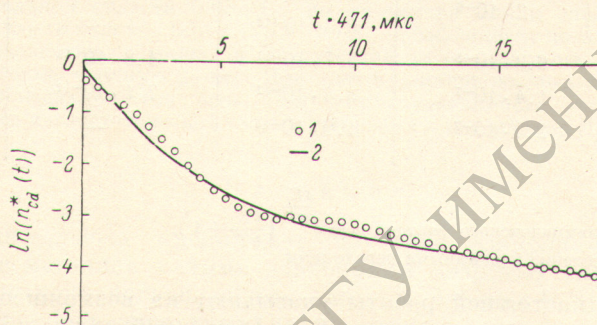


Рис. 4. Распад уровня  $Cd 5^3P_1$  в смеси  $Cd-N_2$  ( $[Cd]=5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $[N_2]=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).  
1 —  $N_2(t)$ , 2 — аппроксимирующая функция вида  $y = [\exp(-\alpha t) + \exp(-\beta t)]$ .

о скорости тушения уровня  $Cd 5^3P_1$  азотом неплохо согласуются с данными работ [13, 14]; значения, приведенные в работах [6, 7], более чем на порядок ниже.

II. С учетом найденных констант были изучены реакции обмена возбуждением в смесях  $Cd-K-N_2$  и  $Cd-K$ . При импульсном возбуждении уровней калия по двум столкновительным каналам (атомами  $Cd 5^3P_1$  и  $5^3P_0$ ) применимо следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_2} + K_{2T}[N_2]N_2(t) + K_{12}[K]N_2(t) + K_{02}[K]N_0(t)\right), \quad (7)$$

где  $N_2(t)$  — заселенность рассматриваемого уровня калия,  $\tau_2$  — радиационное время жизни этого состояния,  $K_{12}$  и  $K_{02}$  — константы скорости столкновительного возбуждения уровня калия атомами кадмия на уровнях  $5^3P_1$  и  $5^3P_0$  соответственно,  $K_{2T}$  — константа скорости тушения уровня калия азотом,  $[K]$  — концентрация невозбужденных атомов калия.  $N_1(t)$  и  $N_2(t)$  определялись по интенсивности излучения импульсов резонансной и сенсibilизированной флуоресценции, причем данные о вероятностях оптических переходов калия и оценочные значения  $\tau_2$  брались из работы [15]. Было обнаружено, что скорости распада уровня  $Cd 5^3P_1$  и возбужденных  $S$ - и  $D$ -уровней калия в смеси  $Cd-K$  совпадали, что давало право считать оптически возбужденные атомы кадмия в состоянии  $5^3P_1$  основными донорами энергии в этой смеси. В присутствии азота наблюдалось увеличение заселенности уровней калия  $7^2S_{1/2}$ ,

$6^2S_{1/2}$  и  $5^2D_{3/2, 5/2}$ , свидетельствующее об участии метастабильных  $5^3P_0$  атомов кадмия при передаче возбуждения в смеси Cd—K—N<sub>2</sub>. Заселенность уровня  $6^2D_{3/2}$ , энергетически близко расположенного к метастабильному уровню Cd  $5^3P_2$ , при добавлении азота резко снижалась, что подтверждает предположение о незначительном вкладе атомов кадмия на уровне  $5^3P_2$  в процесс передачи энергии.

В результате были найдены значения  $K_{12}$ ,  $K_{02}$  и  $K_{2T}$ , удовлетворяющие кинетическому уравнению (9). Полученные данные приведены в таблице. Погрешность определения  $K_{12}$  составляет 25—30%, а величин  $K_{02}$  и  $K_{2T}$  — 30—60%.

Константы скорости столкновительного возбуждения и дезактивации уровней калия в смесях Cd—K и Cd—K—N<sub>2</sub>

Уровни калия	Время жизни уровней [°], с	Константы скорости, см <sup>3</sup> · с <sup>-1</sup>		
		$K_{12}$	$K_{02}$	$K_{2T}$
$5^2D_{3/2}$	} 2 · 10 <sup>-6</sup>	2.1 · 10 <sup>-11</sup>	} 6.6 · 10 <sup>-11</sup>	} 8 · 10 <sup>-11</sup>
$5^2D_{3/2}^*$		1.2 · 10 <sup>-11</sup>		
$6^2D_{3/2}^*$	} 2 · 10 <sup>-6</sup>	0.5 · 10 <sup>-11</sup>	}	} 6 · 10 <sup>-10</sup>
$6^2D_{3/2}^{**}$		0.3 · 10 <sup>-11</sup>		
$6^2S_{1/2}$	6.3 · 10 <sup>-8</sup>	3.7 · 10 <sup>-11</sup>	4.8 · 10 <sup>-11</sup>	7 · 10 <sup>-10</sup>
$7^2S_{1/2}$	1.4 · 10 <sup>-7</sup>	3.4 · 10 <sup>-11</sup>	7.1 · 10 <sup>-11</sup>	3 · 10 <sup>-10</sup>
$8^2S_{1/2}$	2.5 · 10 <sup>-7</sup>	1.0 · 10 <sup>-11</sup>	—	—

\* С учетом бoльцмановского фактора  $\alpha = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \left( \frac{\Delta E}{kT} + 1 \right)$ ;

\*\* Включая заселение каскадными переходами

Результаты настоящей работы указывают на возможность эффективного столкновительного заселения  $S$ - и  $D$ -уровней калия при оптическом возбуждении смесей Cd—K и Cd—K—N<sub>2</sub>.

Авторы признательны Э. К. Краулине за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] С. Э. Фриш, Э. К. Краулина. ДАН СССР, 101, 837, 1955.
- [2] M. Czajkowski, G. Skardis, L. Krause. Can. J. Phys., 51, 334, 1973.
- [3] R. Seiwert. Springer Tracts in Modern Physics, 47, 143, 1968.
- [4] Л. И. Карташева. Автореф. канд. дисс., Рига, 1977.
- [5] M. Такаока, S. Yamamoto, S. Tsunashima, S. Sato. Chem. Lett., 4, 343, 1974.
- [6] H. C. Lipson, A. C. Mitchell. Phys. Rev., 48, 625, 1935.
- [7] W. H. Breckenridge, T. W. Broadbent. Chem. Phys. Lett., 29, 421, 1974.
- [8] Я. А. Спигулис. В сб.: Импульсная фотометрия, вып. 5, 164, «Машиностроение», Л., 1978.
- [9] Г. А. Скуиньш, А. Э. Эрглис. В сб.: Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, вып. 6, 144. Изд. Латв. ГУ им. П. Стучки, Рига, 1977.
- [10] А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, М., 1961.
- [11] А. В. Крянев. ЖВМ МФ, 14, 25, 1974.
- [12] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 22, 699, 1967.
- [13] M. Czajkowski, L. Krause. Can. J. Phys., 52, 2228, 1974.
- [14] K. H. Krusmanski, E. Bredel, G. Boucher. Beitr. Plasma Phys., 10, 161, 1970.
- [15] W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Miles. Atomic Transition Probabilities, 2 (Na—Ca), NBS, Washington, 1969.

Поступило в Редакцию 1 декабря 1978 г.