

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ РТУТИ В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ. ГЕЛИЙ, КРИПТОН, КСЕНОН. II

*Н. А. Крюков, Н. П. Пенкин и Т. П. Редько*

В работе [1] изучалась температурная зависимость коэффициентов диффузии метастабильных атомов ртути в неоне и аргоне. В настоящей работе измерены коэффициенты диффузии метастабильных  $6^3P_{0,2}$  атомов ртути в гелии, криптоне и ксеноне в диапазоне температур  $295 \div 900$  К.

Постановка задачи, выбор условий эксперимента и методики измерений подробно описаны в работе [1]. Для получения возбужденных атомов ртути использовался слаботочный разряд в смеси паров ртути с инертными газами. Методом поглощения изучался спад заселенности состояний  $6^3P_{0,2}$  атомов ртути в послесвечении положительного столба разряда. О применявшейся методике измерения поглощения на линиях видимого триплета ртути 404.7 и 546.1 нм (переходы  $7^3S_1 - 6^3P_{0,2}$ ) подробно рассказано в работе [2]. Концентрация нормальных атомов ртути определялась методом крюков Рождественского, для чего фотографировались крюки у интеркомбинационной линии 253.7 нм ( $6^3P_1 - 6^1S_0$ ). Температура атомов принималась равной температуре стенок разрядной трубки, измеряемой термопарами [1].

В работе использовались спектрально чистые газы. При напуске их в разрядную трубку они подвергались дополнительной очистке. Тяжелые газы (криптон, ксенон) вымораживались с помощью жидкого азота, изолировались от системы откачки, а невы мороженные примеси откачивались. После этого инертный газ размораживался и через систему геттеров поступал в разрядную трубку. В качестве геттеров использовался пористый титан и напыленный на стеклянную подложку тантал. Гелий очищался только с помощью геттеров. Дополнительные меры очистки газов обеспечили стабильность и надежность результатов.

В разряде в смеси паров ртути с инертными газами возможен катафорез. Так как он сильнее проявляется в смеси элементов с большей разницей в массах и потенциалах ионизации, то выбор условий эксперимента, при которых влияние катафореза еще не сказывалось на пространственное распределение атомов ртути, проводился только для смеси ртути с гелием по методике, предложенной в работе [1]. В использованной разрядной трубке катафореза не наблюдалось при  $P_{\text{He}} \leq 1.5$  тор вплоть до токов 20 мА, а при  $P_{\text{He}} \leq 5$  тор — до токов 5 мА. В дальнейшем работа проводилась в условиях, когда катафорез практически отсутствовал.

Разрушение  $6^3P_{0,2}$  метастабильных состояний в позднем послесвечении происходило по одноэкспоненциальному закону со скоростью, не зависящей от начальной величины разрядного тока. Это свидетельствовало о том, что в выбранных условиях эксперимента гибель метастабильных состояний при столкновениях с электронами и возбужденными атомами пренебрежимо мала. Пользуясь результатами работы [2], можно показать, что столкновения с нормальными атомами ртути в использованном диапазоне концентраций ртути также дает пренебрежимо малый вклад в гибель метастабильных состояний. Таким образом, скорость распада заселенности  $6^3P_{0,2}$ -уровней ртути в позднем послесвечении определялась диффузией к стенкам разрядной трубки и парными столкновениями с невозбужденными атомами инертного газа. Следовательно,



для эффективного времени жизни метастабильных состояний справедливо выражение

$$\frac{1}{\tau_{эфф.}} = \frac{D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg} + \text{ин. газ}}}{N_{\Sigma} \Lambda^2} + N_0 \langle \sigma v \rangle, \quad (1)$$

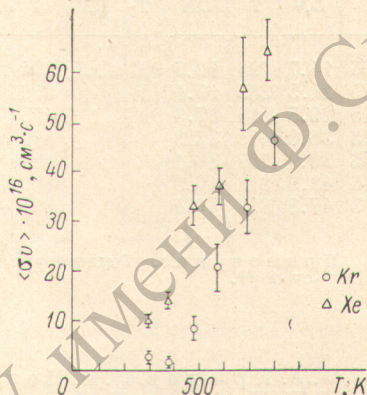
где  $D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg} + \text{ин. газ}}$  — коэффициент диффузии метастабильных атомов в состоянии  $6^3P_0$  или  $6^3P_2$  в смеси паров ртути с инертным газом при единичной плотности атомов;  $N_{\Sigma}$  — суммарная концентрация атомов в смеси;  $\Lambda$  — так называемая диффузионная длина;  $N_0$  — концентрация нормальных атомов инертного газа;  $\langle \sigma v \rangle$  — константа скорости разрушения метастабильного состояния при парных столкновениях с нормальными атомами инертного газа.

Как показано в работе [1], распределение метастабильных атомов по радиусу в аналогичных условиях эксперимента близко к бесселевскому и поэтому в позднем послесвечении диффузия атомов описывается основной модой с  $\Lambda = 1.005$ .

Для бинарного коэффициента диффузии в смеси газов выполняется соотношение [3]

$$D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg} + \text{ин. газ}}^{-1} = \frac{N_0}{N_{\Sigma}} D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{ин. газ}}^{-1} + \frac{N_{\text{Hg}}}{N_{\Sigma}} D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg}}^{-1}, \quad (2)$$

Зависимость константы разрушения  $6^3P_2$  метастабильных атомов ртути криптоном и ксеноном от температуры атомов.



где  $N_{\text{Hg}}$  — концентрация нормальных атомов ртути, а  $D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{ин. газ}}$  и  $D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg}}$  — коэффициенты диффузии метастабильных атомов ртути в инертном газе и парах ртути соответственно. Величина  $D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg}}$  определялась из экспериментов, проведенных при нулевом давлении инертного газа. Из формул (1) и (2) легко получить, что при  $N_0 \gg N_{\text{Hg}}$

$$N_0 \Lambda^2 \tau_{эфф.}^{-1} = \left( D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{ин. газ}}^{-1} + \frac{N_{\text{Hg}}}{N_0} D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{Hg}}^{-1} \right)^{-1} + N_0^2 \Lambda^2 \langle \sigma v \rangle. \quad (3)$$

Вычисляя величину  $N_0 \Lambda^2 \tau_{эфф.}^{-1}$  как функцию от  $N_0^2 \Lambda^2$ , можно было определить с помощью минимизации выражения (3) по методу наименьших квадратов искомые величины  $D_{\text{Hg}^m \rightarrow \text{ин. газ}}$  и  $\langle \sigma v \rangle$ . Как показала обработка экспериментальных результатов для метастабильных состояний  $6^3P_{0,2}$  ртути в гелии и  $6^3P_0$  в криптоне и ксеноне при фиксированных атомных температурах величина  $N_0 \Lambda^2 \tau_{эфф.}^{-1}$  не зависела от  $N_1^2 \Lambda^2$  во всем интервале концентраций инертного газа. Это свидетельствовало об отсутствии в исследованных условиях разрушения метастабильных атомов ртути инертными газами. При диффузии  $6^3P_2$  атомов ртути в криптоне и ксеноне величина  $N_0 \Lambda^2 \tau_{эфф.}^{-1}$  зависела от давления инертного газа. Это позволило определить константу разрушения  $6^3P_2$  метастабильных атомов ртути ксеноном и криптоном. В эксперименте определялась суммарная константа всех возможных процессов, но наиболее вероятным представляется процесс



где  $\text{X}(^1S_0)$  — атом инертного газа (Кг или Хе) в основном состоянии. Результаты измерения констант скоростей разрушения  $6^3P_2$  состояний атомов ртути криптоном и ксеноном представлены на рисунке. В таблице



приведены величины  $DN$  для диффузии  $6^3P_{0,2}$  атомов ртути в гелии, криптоне и ксеноне в диапазоне атомных температур от 295 до 900 К. По достаточно большому статистическому набору экспериментальных данных (в каждой серии учитывалось 15–20 независимых измерений) мы смогли определить величины  $DN$  с точностью не хуже 4–5% в доверительном интервале 0.95. В таблице приводятся также значения этих величин для нормальных атомов ртути в криптоне и ксеноне [4]. Видно, что коэффициенты диффузии возбужденных и нормальных атомов ртути в примесном газе при низких температурах имеют близкие значения. Аналогичная картина наблюдалась ранее в смеси ртуть–аргон [1].

He				Kr						Xe					
$6^3P_0$		$6^3P_2$		$6^1S_0$		$6^3P_0$		$6^3P_2$		$6^1S_0$		$6^3P_0$		$6^3P_2$	
$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$	$T$	$DN$
296	14.7	296	12.7	301	1.95	294	2.48	295	1.68	301	1.38	296	1.48	293	1.21
385	21.5	385	19.1			376	3.68	376	2.54			374	2.48	373	2.00
515	29.5	514	27.3			475	5.01	475	3.60			476	3.51	477	2.83
613	36.0	613	32.8			596	6.19	574	4.51			571	4.25	582	3.39
706	39.9	707	36.1			686	6.93	681	5.30			673	4.89	679	4.04
816	43.9	818	40.3			803	7.80	806	6.10			779	5.43	775	4.40
893	47.8	893	43.4			898	8.67					876	5.88		

Примечание. Температура  $T$  выражена в градусах Кельвина, величины  $DN$  — в  $\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot 10^{+18}$ .

#### Литература

- [1] Н. А. Крюков, Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 42, 33, 1977.
- [2] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 36, 226, 1974.
- [3] Атомные и молекулярные процессы, под. ред. Бейтса, М., 1964.
- [4] Katsuya Nakayama. Japan. J. Appl. Phys., 7, 1114, 1968.

Поступило в Редакцию 27 июня 1980 г.

УДК 539.194.01

### О РАСЧЕТНЫХ ФОРМУЛАХ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ И ОБЕРТОНОВ В СПЕКТРАХ КР И ИК

М. Д. Элькин, С. П. Гавва и Л. М. Свердлов

Формулы для интенсивностей составных частот и обертонов в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения многоатомных молекул приведены в работах [1–3]. В [1, 3] задача решается в приближенных нормальных координатах ( $Q_l, Q_k$ ), а в [2] в точных ( $Q_l^T, Q_k^T$ ). Этим и обусловлено различие в формулах.

Реально задача электрооптической ангармоничности может быть решена только с помощью ЭВМ. Однако приведенный матричный вид расчетных формул [1–3] для интенсивностей составных частот и обертонов не является рациональным с точки зрения программной реализации, особенно для  $\partial^2 a_{uv} / \partial Q_l \partial Q_k$  [2].

Это как раз тот случай, когда стремление свести вычислительный процесс к простому переумножению матриц не учитывает этап формирования самих матриц. Предлагаемые ниже формулы компактны и наглядны,