

УДК 539.186:546.47

**ВОЗБУЖДЕНИЕ УРОВНЕЙ $4D_j$ ЦИНКА АТОМАМИ РТУТИ
В СОСТОЯНИИ 7^3S_1 В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА
В СМЕСИ Zn—Hg—Kr**

O. П. Бочкина и Е. А. Багрянцева

Исследовалась зависимость эффективности передачи возбуждения от атомов ртути в состоянии 7^3S_1 атомам цинка в состоянии 4^1D_j и 4^3D_j . С ростом упругости паров цинка и с ростом давления криптона возрастает эффективность заселения триплетных уровней по сравнению с одиночными. Это обусловлено влиянием столкновений с нормальными атомами, приводящими к установлению статистического равновесия в заселении уровней с одинаковым n . Сделаны оценки эффективных сечений возбуждения уровней 4^1D_2 и 4^3D_j . Для уровня 4^1D_2 величина сечения $\sim (1.6-1.8) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, для уровня 4^3D_3 сечение не больше, чем $0.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, суммарное сечение возбуждения уровней 4^3D_2 и 4^3D_3 не больше $0.3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Сечения перемешивания уровней $4D$ одного порядка с сечениями ударов 2-го рода.

Процессы взаимодействия возбужденных атомов ртути с нормальными атомами цинка, приводящие к возбуждению последних, исследовались в ряде работ по сенсибилизированной флуоресценции [1, 2]. Возбуждение ртути в этих работах осуществлялось оптически. При облучении смеси паров Zn и Hg резонансной линией ртути 253.7 нм заселяется уровень ртути 6^3P_1 . Однако в результате вторичных процессов возможно образование метастабильных молекул ртути в состоянии A^3O_u . Эти возбужденные частицы (атомы и молекулы) обладают энергией, достаточной лишь для возбуждения атомов цинка до первых возбужденных состояний 4^3P_j . Более высокие уровни цинка, соответствующие конфигурации $3d^{10}4s(3S)$ 4^1D_2 и 4^3D_j с энергией возбуждения 7.70—7.74 эв, находятся в резонансе с уровнем ртути 7^3S_1 с энергией возбуждения 7.69 эв (табл. 1). Получить большую заселенность этого уровня оптически довольно трудно.

В разряде же сравнительно легко можно получить заселенности уровня ртути 7^3S_1 порядка 10^8 ат./ см^3 . Но в смеси паров цинка и ртути трудно получить преимущественное заселение уровня ртути 7^3S_1 по сравнению с уровнями цинка 4^3D_j , так как эффективные сечения электронного возбуждения этих уровней одного порядка, времена жизни также мало отличаются друг от друга, а различие в форме функций возбуждения должно способствовать более эффективному заселению уровней цинка.

Поэтому в настоящей работе исследование столкновений возбужденных атомов ртути в состоянии 7^3S_1 с нормальными атомами цинка проводились в послесвечении разряда. Для создания преимущественной заселенности уровня ртути 7^3S_1 по сравнению с уровнями цинка ис-

Таблица 1

| Уровни | | $\Delta E, \text{ см}^{-1}$ |
|----------|----------|-----------------------------|
| Zn | Hg | |
| 4^1D_2 | 7^3S_1 | -108.014 |
| 4^3D_1 | 7^3S_1 | -418.294 |
| 4^3D_2 | 7^3S_1 | -421.544 |
| 4^3D_3 | 7^3S_1 | -426.500 |

пользовался механизм заселения этого уровня за счет каскадных переходов. Как нами было установлено ранее [3], в смеси Hg—Kr в последовательности разряда уровень ртути 7^3S_1 в основном заселяется каскадно с уровнем 9^1P_1 , 9^3P_j , 10^3P_j и др., которые в свою очередь заселяются ударами 2-го рода с метастабильных уровней криптона. Времена жизни метастабильных атомов криптона в зависимости от условий могут достигать 100 мк сек. и более.

На рис. 1 приведена схема возбуждения уровней цинка в последовательности разряда. Для исследований использовалась установка, описание которой приведено нами ранее в работах [3, 4]. Разряд возбуждался в кварцевой трубке длиной 15 см и диаметром 3 см с накаленным катодом.

Трубка имела два отростка (один с цинком, другой с ртутью) и помещалась в печь. Оба отростка также помещались в печки. Концентрация нормальных атомов цинка в смеси цинк—ртуть не соответствует концентрации нормальных атомов для данной температуры, определенной по упругости паров для чистых паров цинка. Поэтому в расчетах мы пользовались данными о концентрации нормальных атомов цинка, полученными для смеси паров цинка и ртути в работе Краулинг и Арман [2].

Эффективные сечения возбуждения уровней цинка определялись по относительной яркости линий цинка и линии ртути 546.1 нм из соотношения

$$\bar{Q} = \frac{I_{Zn} \lambda_{Zn} A_{ik} (Hg) \sum A_{ik} (Zn)}{I_{Hg} \lambda_{Hg} A_{ik} (Zn) \bar{v} N_0 (Zn) \alpha},$$

где $\frac{I_{Zn}}{I_{Hg}}$ — относительная яркость линий цинка и линии ртути 546.1 нм, определяемая с учетом чувствительности приемника излучения; λ_{Zn} , λ_{Hg} — соответствующие длины волн; $N_0 (Zn)$ — концентрация нормальных атомов цинка; \bar{v} — скорость относительного движения атомов; $\alpha = (1 + \frac{\Delta E}{kT}) \times \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$.

Результаты эксперимента по определению сечения возбуждения уровней цинка 4^1D_2 и 4^3D_j представлены на рис. 2, по оси ординат отложена определяемая величина сечения ударов 2-го рода, по оси абсцисс — концентрация нормальных атомов цинка. Для уровня 4^1D_2 данные получены по яркости линии цинка 636.2 нм при токе в разрядной трубке $i = 60$ ма и давлении криптона от 2 до 5 мм рт. ст. Непостоянство давления криптона обусловливает большой разброс точек на кривой 1. Для уровней 4^3D_j измерялись яркости линий 330.256 и 334.5 нм при токе $i = 45$ ма и давлении криптона $p = 1.7$ мм рт. ст. Линии 330.256 и 330.291 нм, а также линии 334.551, 334.491, 334.596 нм не разрешались нашим прибором, поэтому яркость линии 330.2 нм характеризует суммарную заселенность уровней 4^3D_2 и 4^3D_3 , а яркость линии 334.5 нм — суммарную заселенность уровней 4^3D_3 , 4^3D_2 , 4^3D_1 . Как видно из рис. 2, величина эффективного сечения для одиночного уровня падает, а для триплетных уровней растет с ростом концентрации нормальных атомов цинка. Аналогичная зависимость наблюдается и при возрастании концентрации нормальных атомов криптона. Относительное изменение сечения возбуждения уровня цинка 4^2D_2 с ростом давления Kr приведено в табл. 2.

Таким образом, в послесвечении разряда в смеси Zn—Hg—Kr при малых упругостях паров цинка и низких давлениях криптона заселение уровня цинка 4^1D_2 происходит с большей эффективностью, чем заселение триплетных уровней цинка 4^3D_j . Этот результат согласуется с наблюдаемой зависимостью эффективного сечения ударов 2-го рода от разности энергии ΔE между взаимодействующими уровнями. Уровень 4^1D_2 расположен на 108 см^{-1} , а уровни 4^3D_j на 418 — 426 см^{-1} выше уровня рутти $73S_1$ (табл. 1).

С увеличением упругости паров цинка и давления криптона наблюдается уменьшение заселенности одиночного уровня и увеличение заселенности триплетных уровней. На основании полученных результатов можно сделать вывод о существовании вторичных процессов, которые

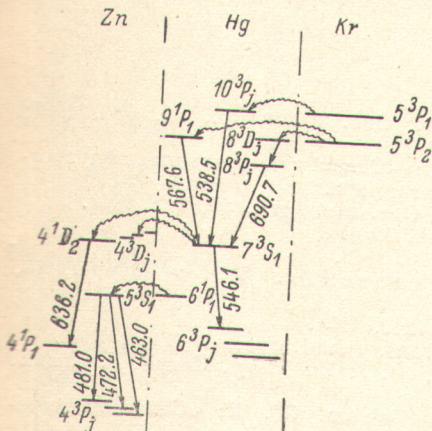


Рис. 1. Схема возбуждения уровней цинка в смеси

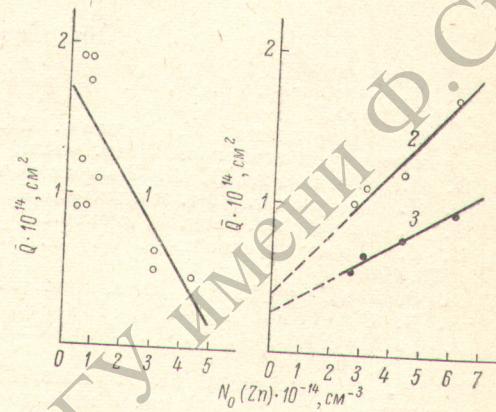


Рис. 2. Эффективные сечения возбуждения уровней цинка 4^1D_2 и 4^3D_j .

$4^3D_2 + 4^3D_3 + 4^3D_1$, 3 — уровни $4^3D_1 + 4^3D_2$.

приводят к установлению равновесной концентрации среди уровней с одинаковым главным квантовым числом. Аналогичные результаты были получены нами ранее для уровней ртути 10^3P_j ^[5] и согласуются с результатами работ Подмошенского^[6]. Было показано, что эти процессы могут быть вызваны как столкновениями с нормальными атомами, так и столкновениями с электронами, и имеют сечения порядка 10^{-14} см^2 .

Для возбуждения уровней цинка 4^1D_2 и 4^3D_j , атомами ртути в состоянии 7^3S_1 можно указать верхнюю границу сечений: $1.6 - 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ для уровня 4^1D_2 , для уровней $4^3D_2 + 4^3D_1 = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, $4^3D_3 + 4^3D_2 + 4^3D_1 = 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

В работе [4] приведена нижняя граница сечения возбуждения уровня $4D_2$, определяемая вторичными процессами.

С целью обнаружить возможный процесс возбуждения уровней 4^3P_j цинка атомами ртути в состояниях 6^3P_j , исследовалось послесвечение линии цинка 307.5 нм и изменение заселенности уровней ртути 6^3P_j . Однако из-за длительного послесвечения линии 307.5 нм, обусловленного пленением излучения и малой эффективности процесса, передача возбуждения не была обнаружена.

Сравнение числа квант с уровня цинка 4^3P_1 , испущенных линией 307.5 нм, с числом квант, приходящих на этот уровень за счет каскадных переходов сверху, показывает, что в импульсе тока и первые 40 мк сек. послесвечения разряда число квант, испущенных резонансной линией цинка, меньшие числа квант в каскаде, даже при частичной оценке кас-

када только по испусканию линий 472.2 и 334.5 нм. Можно предположить, что безызлучательное разрушение уровня цинка вызвано следующими причинами: 1) в результате столкновений с атомами или электронами 4^3P_1 -атомы переводятся в одно из метастабильных состояний, которое или гибнет на стенках, или при последующих столкновениях с нормальными атомами цинка связывается в молекулу; 2) так как собственное время жизни уровня 4^3P_1 цинка велико ($\tau_{\text{род.}} \sim 10^{-5}$ сек., $\tau_{\text{эфф.}} \sim 10^{-4}$ сек.), столкновения с нормальными атомами цинка в присутствии криптона могут привести к образованию молекул Zn_2^* непосредственно из этого состояния. Аналогичные процессы наблюдались в смесях паров ртути с инертными газами и азотом в работах [7-10].

Авторы благодарят С. Э. Фриша за неизменный интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] М. Л. Сосинский, Е. Н. Морозов. Опт. и спектр., 19, 634, 1965; 23, 868, 1967.
- [2] Э. К. Краулинга, М. Арман. Сб. I: «Сенсибилизированная флуоресценция паров металлов». Латв. унив., Рига, 1968.
- [3] О. П. Бочкова, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 25, 342, 1968.
- [4] О. П. Бочкова. Опт. и спектр., 25, 972, 1968.
- [5] О. П. Бочкова. Опт. и спектр., 25, 816, 1968.
- [6] И. В. Подмошенский, Е. Н. Павловская. Опт. и спектр., 23, 873, 1967.
- [7] A. O. McSoultgey. Phys. Rev., 93, 1249, 1954.
- [8] A. B. Callear, J. G. Williams. Trans. Farad. Soc., 60, 2158, 1964.
- [9] J. E. McAlldult, D. D. Drysdale, D. J. Le Roy. Canad. J. Chem., 46, 199, 1968.
- [10] Э. К. Краулинга, М. Арман, М. Янсон. Сб. II: «Сенсибилизированная флуоресценция паров металлов». Латв. унив., Рига, 1969.

Поступило в Редакцию
2 июля 1969 г.