

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ Hg—In С ПРИМЕСЯМИ АЗОТА И АРГОНА

Э. К. Крауля и М. Л. Янсон

Исследован механизм сенсibilизированной флуоресценции Hg—In с примесями аргона и азота.

В нашей предыдущей работе [1, 2] было показано, что возбуждение уровней индия в сенсibilизированной флуоресценции Hg—In нельзя объяснить только лишь простыми соударениями второго ряда между атомами Hg 6^3P_1 и In $5^2P_{1/2}$. На основе экспериментальных данных можно было предположить участие дополнительных процессов при возбуждении уровней индия — соударение между метастабильными атомами Hg 6^3P_0 и In $5^2P_{3,2}$, а также, особенно для резонансных уровней In $6S_{1/2}$ и $5^2D_{3/2, 5/2}$, участие при передаче энергии метастабильного состояния молекулы ртути $^3O_u^-$.

Количественный учет этих дополнительных эффектов крайне затруднителен, поскольку в условиях сенсibilизированной флуоресценции невозможно непосредственно определить концентрацию Hg 6^3P_0 и Hg $^3O_u^-$. Однако можно качественно установить роль дополнительных процессов, если создать такие экспериментальные условия, в которых увеличивается концентрация и тем самым роль состояний Hg 6^3P_0 и Hg $^3O_u^-$. С такой целью и была выполнена настоящая работа по изучению сенсibilизированной флуоресценции Hg—In с примесями аргона и азота.

Экспериментальная методика

Экспериментальная установка и методика измерения были такими же, как в работе [1, 2]. Трубка для исследования флуоресценции была изготовлена из кварца и имела форму $20 \times 20 \times 25$ мм. Ртуть и индий находились каждый в своем отростке. Температура индия была равна $900 \div 930^\circ\text{C}$, температура ртути $40 \div 45^\circ\text{C}$, температура трубки — 970°C . При указанных температурах концентрация атомов In $5^2P_{1/2}$ не превышала $5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ и Hg 6^1S_0 — $1 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. В качестве источника возбуждения в случае Hg—In—Ar использовались ртутные лампы ПРК-2 с воздушным охлаждением и магнитным полем, а в случае Hg—In—N $_2$ — безэлектродные высокочастотные ртутные лампы. Линия возбуждения ртути Hg 253.7 нм выделялась интерференционными фильтрами. Спектр излучения регистрировался фотоэлектрически с помощью ФЭУ-18 и синхродетектора.

Давление азота менялось в пределах $0 \div 40$ мм рт. ст. При более высоких давлениях не удавалось измерить некоторые слабые линии индия. Давление аргона менялось в пределах $0 \div 100$ мм рт. ст. При добавлении посторонних газов температурный режим трубки индия и ртути оставался строго постоянным ($\pm 1^\circ\text{C}$). После откачки азота и аргона из трубки интенсивности линий индия и ртути достигли значений, которые были до впуска газов (совпадение было в пределах 5%). Поскольку нас

интересовал относительный ход изменения возбуждения разных уровней индия в зависимости от давления азота и аргона, то ошибка измерения квантовых интенсивностей во всем интервале давлений посторонних газов была связана только с ошибкой отсчета измерительного прибора, которая не превышала 10%. Во время экспериментов сохранялась хорошая повторяемость результатов.

Сенсибилизированная флуоресценция Hg—In с примесью азота

Известно, что в присутствии азота происходит тушение резонансного уровня ртути 6^3P_1 с переходом в метастабильное состояние Hg 6^3P_0 . Поэтому нужно было ожидать в смеси Hg—In с азотом некоторое изме-

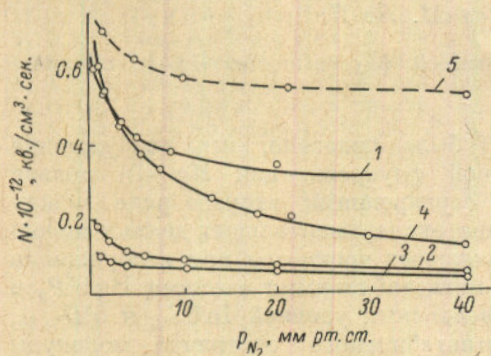


Рис. 1. Изменение квантовых интенсивностей для уровней индия $6^2D_{3/2}$ (1), $5^2D_{3/2}$ (2), $8S_{1/2}$ (3), $4P_{3/2}$ (4) и ртути 6^3P_1 (5) в зависимости от давления азота. Для уровней Hg 6^3P_1 (5) и In $5^2D_{3/2}$ (2) квантовые интенсивности отложены $N(6^3P_1) \cdot 10^{-2}$ и $N(5^2D_{3/2}) \cdot 10^{-1}$.

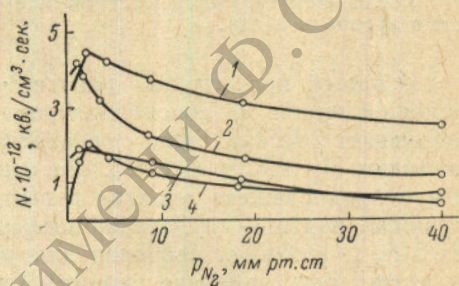


Рис. 2. Изменение квантовых интенсивностей для уровней индия $6S_{1/2}$ (1), $5^2D_{3/2}$ (2), $7S_{1/2}$ (3) и $4P_{3/2}$ (4) в зависимости от давления азота. Для уровня In $4P_{3/2}$ (4) квантовая интенсивность отложена $N(4P_{3/2}) \cdot 10$.

нение спектра сенсибилизированной флуоресценции индия, непосредственно связанного с возросшей ролью метастабильного состояния Hg 6^3P_0 или других состояний, в образовании которых участвует метастабильный атом Hg 6^3P_0 .

На рис. 1 и 2 показаны изменения квантовых потоков, т. е. степень возбуждения разных уровней индия в зависимости от давления азота.

Как следует из приведенных экспериментальных результатов, разные уровни индия заселяются по-разному в зависимости от давления азота. Верхние уровни индия $6^2D_{3/2}$, $8S_{1/2}$, а также уровни $4P_{3/2}$ и $5^2D_{3/2}$ обнаруживают непрерывное уменьшение возбуждения в соответствии с одновременным тушением резонансного уровня ртути 6^3P_1 (штриховая кривая на рис. 1).

В то же время уровни индия $7S_{1/2}$, $6S_{1/2}$, $4P_{3/2}$, $5^2D_{3/2}$, несмотря на непрерывное уменьшение заселения Hg 6^3P_1 , обладают дополнительным максимумом возбуждения при давлении азота 2 ÷ 4 мм рт. ст.

Увеличение возбуждения уровней In $7S_{1/2}$ и In $4P_{3/2}$ может быть связано с некоторым увеличением концентрации метастабильных атомов Hg 6^3P_0 . При комнатных температурах ртути и при добавлении азота было обнаружено появление «запрещенной» линии Hg 265.6 нм ($6^3P_0 \rightarrow 16S_0$), что свидетельствовало о резком увеличении концентрации атомов Hg 6^3P_0 . Однако при более высоких температурах эксперимента ($T = 900^\circ\text{C}$) не удалось обнаружить линию Hg 265.6 нм. Это, по-видимому, связано с сильным перемешиванием между уровнями 6^3P_1 и 6^3P_0 и, во-вторых, тушением уровня 6^3P_0 . Согласно работам [3, 4], в присутствии азота

в результате тройных столкновений метастабильного атома Hg 6^3P_0 с невозбужденным атомом Hg 6^1S_0 и молекулой азота с большой вероятностью образуется метастабильная молекула ртути $Hg_2^3O_u^-$ или $Hg_2^3I_u^-$. Их концентрация может стать достаточно большой из-за незначительной гибели на стенках и малой вероятности радиационного распада [5]. Нижнее состояние молекулы $Hg_2^3O_u^-$ соответствует энергии возбуждения $E \approx 4$ эв и находится в хорошем резонансе с уровнями индия $5^2P_{3/2}$ и $5^2P_{1/2}$ (3.98 и 3.95 эв).

Таким образом, наблюдаемое увеличение возбуждения резонансного уровня индия $6S_{1/2}$ (при добавлении азота) можно объяснить передачей энергии от метастабильной молекулы $Hg_2^3O_u^-$. При этом вероятно, что первоначально возбуждаются уровни индия $5^2P_{1/2, 3/2}$, которые в дальнейшем распадаются каскадными переходами на $In\ 6S_{1/2}$.

Сенсибилизированная флуоресценция Hg—In с примесью аргона

Присутствие аргона в смеси Hg—In в основном должно проявляться как третья частица при соударениях и как буферный газ, мешающий диффузии метастабильных атомов Hg 6^3P_0 и $In\ 5^2P_{3/2}$ к стенкам.

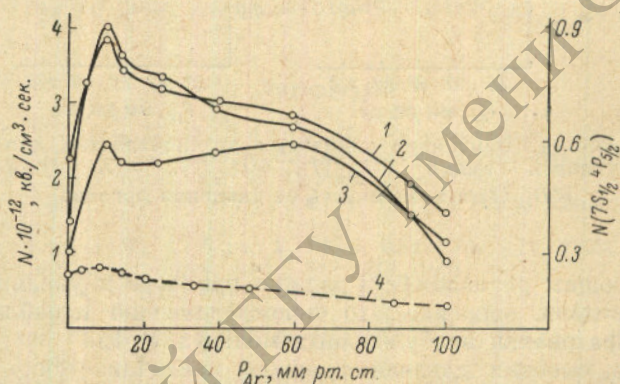


Рис. 3. Изменение квантовых интенсивностей для уровней индия $6S_{1/2}$ (1), $4P_{3/2}$ (2), $7S_{1/2}$ (3) и ртути 6^3P_1 (4) в зависимости от давления аргона. Для уровня ртути 6^3P_1 (4) квантовая интенсивность отложена $N(6^3P_1) \times 10^{-2}$.

На рис. 3, 4 показаны изменения квантовых интенсивностей для разных уровней индия в зависимости от давления аргона. Для всех уровней индия при добавлении аргона наблюдается существенное увеличение возбуждения, несмотря на одновременное уменьшение заселенности резонансного уровня ртути Hg 6^3P_1 (рис. 3). При этом для всех уровней индия существует максимум возбуждения при давлениях аргона 6 мм рт. ст. При более высоких давлениях аргона заселение уровней индия продолжает оставаться больше, чем в чистых парах ртути и индия, и для некоторых уровней $In\ 6^2D_{3/2}$, $6^2D_{5/2}$, $5^2D_{3/2}$, $7S_{1/2}$ обнаруживается дополнительный максимум возбуждения при давлении аргона 40—60 мм рт. ст.

Появление максимума возбуждения при давлении аргона 6 мм рт. ст. нельзя объяснить незначительным ($\sim 8\%$) первоначальным увеличением возбуждения уровня Hg 6^3P_1 , которое происходит за счет лучшего перекрывания более широкого контура возбуждения (лампа ПРК-2) с контуром поглощения линии Hg 253.7 нм. По-видимому, имеет место более сложный процесс.

Известна возбужденная молекула HgIn , диссоциирующая на возбужденный атом ртути $\text{Hg } 6^3P_1$ или $\text{Hg } 6^3P_0$ и невозбужденный атом индия $\text{In } 5^2P_{1/2}$ [6, 7]. Анализ приведенных в работах [6, 7] экспериментальных данных о колебательных уровнях молекулы HgIn позволяет сделать вывод, что энергия диссоциации HgIn составляет $0.1 \div 0.2$ эв. Поэтому вполне вероятно, что в наших условиях эксперимента ($kT \sim 0.10$ эв) в результате столкновения атомов $\text{Hg } 6^3P_1$ (6^3P_0) и $\text{In } 5^2P_{1/2}$ в присутствии аргона в качестве третьей частицы стимулируется образование возбужденной молекулы HgIn . В дальнейшем эта молекула в результате преддиссоциации распадается на возбужденный атом индия и невозбужденный атом ртути. Согласно общепринятым представлениям об ударах второго рода, образование квазимолекулы при столкновениях

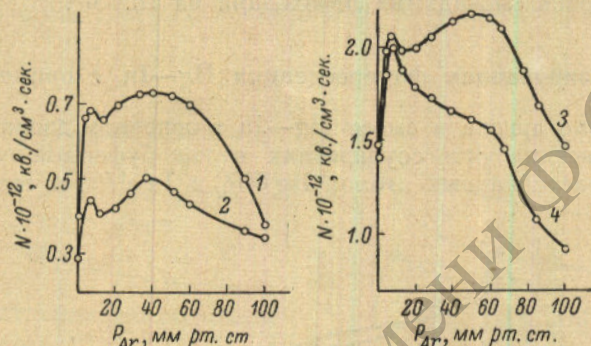


Рис. 4. Изменение квантовых интенсивностей для уровней индия $6^2D_{3/2}$ (1), $6^2D_{5/2}$ (2), $5^2D_{3/2}$ (3) и $5^2D_{5/2}$ (4) в зависимости от давления аргона.

с ее последующим распадом [8, 9] должно привести к увеличению эффективности передачи энергии. Это непосредственно и наблюдалось как результат образования возбужденных молекул HgIn .

При более высоких давлениях аргона увеличивается относительная роль метастабильных состояний $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{3/2}$. Уровень индия $5^2P_{3/2}$ находится на 0.27 эв выше, чем основное состояние индия $5^2P_{1/2}$. Во время флуоресценции концентрация метастабильных атомов индия $5^2P_{3/2}$ определяется двумя процессами: заселением в результате оптических переходов с верхних уровней индия, которое вследствие перераспределения излучения из-за пленения является существенным [10], и разрушением, в основном связанным с диффузией атомов $\text{In } 5^2P_{3/2}$ к стенкам. В присутствии аргона гибель метастабильных атомов индия $5^2P_{3/2}$ и также ртути 6^3P_0 на стенках сосуда уменьшается. Это особенно должно проявляться при более высоких давлениях аргона. Таким образом, при больших давлениях аргона можно ожидать дополнительного возбуждения тех уровней индия, в заселении которых принимают участие атомы $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{3/2}$.

Таковыми уровнями являются $\text{In } 6^2D_{3/2, 5/2}$ и $\text{In } 5^2D_{3/2, 5/2}$. Уровень $\text{In } 6^2D_{3/2, 5/2}$ может возбуждаться не только соударением возбужденного атома ртути 6^3P_1 с атомом индия $5^2P_{1/2}$ (разность энергии возбуждения уровней $\text{Hg } 6^3P_1$ и $\text{In } 6^2D_{3/2, 5/2}$ составляет $\Delta E = +0.04$ эв), но также при соударениях метастабильных атомов $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{3/2}$ ($\Delta E = +0.09$ эв). При относительно возросшей концентрации атомов $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{3/2}$ последний механизм возбуждения уровней $\text{In } 6^2D_{3/2, 5/2}$ может стать преобладающим, на что указывает дополнительный максимум возбуждения (рис. 4).

Подобный дополнительный максимум наблюдается также для $\text{In } 5^2D_{3/2}$ и в меньшей мере $\text{In } 5^2D_{5/2}$. Возбуждение этих уровней индия может

осуществляться каскадными переходами с уровней $\text{In } 4^2F_{5/2, 7/2}$. Заселение $\text{In } 4^2F_{5/2, 7/2}$ и, следовательно, $\text{In } 5^2D_{3/2, 5/2}$ происходит не только при участии в соударениях атомов $\text{Hg } 6^3P_1$ и $\text{In } 5^2P_{1/2}$ ($\Delta E = -0.04$ эв), но с гораздо большим эффектом резонанса ($\Delta E = +0.01$ эв) при участии в соударениях метастабильных атомов $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{3/2}$.

Уровень $\text{In } 7S_{1/2}$ возбуждается непосредственно от метастабильного атома $\text{Hg } 6^3P_0$. Это подтверждается дополнительным максимумом возбуждения.

В присутствии азота и аргона не обнаружено прямое заселение уровня $\text{In } 4^2P_{3/2}$, несмотря на хороший резонанс $E = +0.02$ эв, при соударении атомов $\text{Hg } 6^3P_0$ и $\text{In } 5^2P_{1/2}$. Ход возбуждения уровня $\text{In } 4^2P_{3/2}$ с давлением азота и аргона показывает, что в основном его возбуждение происходит непосредственно с уровня ртути $\text{Hg } 6^3P_1$ ($\Delta E = +0.24$ эв). Такое несоответствие с эффектом резонанса мы пытались качественно объяснить^[11] правилами отбора для преддиссоциации в случае молекулярной связи типа Гунда С.

Экспериментальные результаты исследования сенсибилизированной флуоресценции Hg—In с примесями аргона и азота дают дополнительное основание предполагать, что процесс передачи энергии в смеси паров ртути и индия происходит сложнее, чем в результате простых соударений второго рода между атомами $\text{Hg } 6^3P_1$ и $\text{In } 5^2P_{1/2}$.

Литература

- [1] Э. К. Краулия, М. Л. Янсон. *Опт. и спектр.*, **29**, 445, 1970.
- [2] М. Л. Янсон. Сб. *1* «Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов». Латв. унив. им. П. Стучки, Рига, 1968.
- [3] J. E. Mc Aldulf, D. D. Drysdale, D. I. Le Roy. *Canad. J. Chem.*, **46**, 199, 1968.
- [4] J. A. Berberet, K. C. Clark. *Phys. Rev.*, **100**, 506, 1955.
- [5] A. O. McCoubrey. *Phys. Rev.*, **93**, 1249, 1954.
- [6] R. Z. Pubrick. *Phys. Rev.*, **81**, 89, 1951.
- [7] C. Samtaram, J. G. Winans. *J. Molec. Spectr.*, **16**, 309, 1965.
- [8] L. Landau. *Phys. Zs. Sow.*, **2**, 46, 1932; D. R. Bates. *Proc. Roy. Soc.*, **A257**, 22, 1960.
- [9] Е. Е. Никитин. *Опт. и спектр.*, **13**, 761, 1962; **18**, 763, 1965; Б. М. Смирнов. *ЖЭТФ*, **51**, 466, 1966.
- [10] М. Л. Янсон. *Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук*, № 1, 7, 1967.
- [11] М. Л. Янсон. Сб. *2* «Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов», Латв. унив. им. П. Стучки, Рига, 1969.

Поступило в Редакцию 29 апреля 1970 г.