

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ ГЕЛИЯ НА АТОМАХ Zn, Cd, Hg И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. С. Алейников и В. В. Ушаков

Экспериментально двумя независимыми методами показана роль перезарядки в условиях «случайного резонанса» в возбуждении спектров однократно заряженных ионов Zn, Cd, Hg и ряда других элементов при столкновении атомов этих элементов с тепловыми ионами гелия. По выполненным оценкам эффективные сечения перезарядки ионов гелия в плазме разряда на атомах Cd, Zn, Te и Hg составляют соответственно $3 \cdot 10^{-17}$, $5 \cdot 10^{-16}$, $4 \cdot 10^{-15}$ и $1.4 \cdot 10^{-14}$ см².

Образование возбужденных однократно ионизованных ионов в плазме разряда бинарной смеси газов при перезарядке атомов на тепловых ионах представляет значительный интерес в теоретическом и практическом отношениях. Реакция типа



(где A, B, A⁺, B⁺⁺ — соответственно атомы и ионы различных газов), с одной стороны, может существенно влиять на параметры плазмы (изменять парциальный состав ионов, распределение электронов, условие пробоя и т. д.), а с другой — быть использована для избирательного заселения ионных уровней в активных средах газовых генераторов когерентного излучения [1-3].

Энергетически реакция перезарядки (1) при тепловых энергиях ионов возможна при условии, что ионизационные потенциалы сталкивающихся частиц подчиняются соотношению

$$I_B^I < I_A^I < I_B^I + I_B^{II}, \quad (2)$$

где I — ионизационный потенциал, а индексы сверху и снизу обозначают соответственно кратность ионизации атомов и их сорт.

Наиболее удобно в экспериментальном отношении исследование соударений типа (1) в смесях гелия или неона с атомами металлов, имеющих низкий потенциал ионизации. Большое число работ по столкновениям тепловых ионов неона с атомами металлов было проведено Дюффендеком [4]. Установленные Дюффендеком свойства процесса (1) сводятся к следующему.

1. Эффективность передачи энергии ионизации атома неона уровням образующегося иона зависит от «дефекта резонанса» ΔE , причем имеется оптимальное значение величины ΔE . При увеличении «дефекта резонанса» (более $1 \div 2$ эв) эффективность перезарядки резко уменьшается. При отрицательном «дефекте резонанса» возбуждение за счет перезарядочных столкновений резко уменьшается.

2. Оптимальное значение «дефекта резонанса» зависит от орбитального квантового числа возбуждающегося иона.

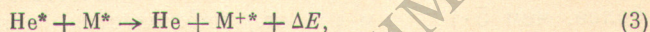
3. Величины эффективных сечений реакции (1) по оценкам Дюффендека достигают значений порядка $10^{-11} \div 10^{-12}$ см².

Реакции типа (1) с участием тепловых ионов гелия представляют наибольший практический интерес, поскольку высокий потенциал ионизации гелия позволяет расширить набор активных лазерных переходов, которые могут реализоваться за счет избирательной накачки верхнего уровня и радиационного распада нижнего. Между тем столкновения тепловых ионов гелия, приводящие к перезарядке ионов гелия с атомами, для которых выполняется условие «случайного резонанса», мало исследованы. Имеющиеся по этому вопросу работы [5, 6] имеют качественный характер. Количественные оценки эффективных сечений перезарядки тепловых ионов гелия на атомах Hg и Zn приведены в работах [1, 2].

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования реакции перезарядки тепловых ионов гелия на атомах Zn, Cd, Hg и ряда других элементов. Основное внимание было уделено объективному экспериментальному доказательству протекания реакции (1) в смесях паров этих веществ с гелием при ионизации последнего.

Методика и экспериментальная установка

Использованный метод идентификации природы ударов второго рода, приводящих к возбуждению линий однократно заряженных ионов Zn, Cd и Hg, основан на определении энергетического порога и функций возбуждения этих линий в смеси газов, облучаемых электронным пучком с регулируемой энергией [3]. Необходимость использования такого метода для Zn, Cd и Hg диктовалась тем обстоятельством, что в смесях гелия с парами Zn, Cd и Hg некоторый вклад в возбуждение искровых линий Zn, Cd и Hg может давать реакция



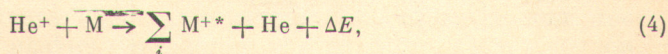
где M — атом металла.

Поскольку наибольший вклад в реакцию (3) будут давать атомы в метастабильных состояниях, для реакции перезарядки (1) с участием иона гелия и реакции (3) разница энергетических порогов будет отличаться на небольшую величину (4–5 эв). По этой причине результаты спектроскопического исследования реакции перезарядки по относительной интенсивности линий в разряде смеси гелия с парами Zn, Cd и Hg из-за широкого энергетического распределения электронов плазмы оказываются неопределенными [5, 7]. Возбуждение смеси этих газов электронным пучком с монохроматичностью 0.5–1.5 эв позволяет энергетически разделить реакции (1) и (3).

Экспериментальная установка и лампы с электронной пушкой были подобны тем, которые обычно используются при изучении функций возбуждения. Для получения необходимого давления паров Zn и Cd (10^{-4} – 10^{-3} мм рт. ст.) лампы помещались в специальную печь, а давление регулировалось изменением температуры отдельного отростка, содержащего металл. Чтобы загруднить диффузию паров из рабочего объема, экспериментальные лампы соединялись с высоковакуумным насосом и системой наполнения через стеклянную спираль с малым диаметром.

Оценка эффективного сечения реакции (1) производилась на основе измерений зависимости длительности послесвечения линий однократно ионизированных ионов в импульсном разряде, возбуждаемом в смеси гелия с парами металлов. Импульсный разряд длительностью 1–2 мксек. и током 5–10 а возбуждался в разрядной трубке с полым катодом. Полый катод имел длину 150 мм, диаметр 20 мм и изготавливался из листового никеля толщиной 0.1 мм.

Измеряемое эффективное сечение исчезновения ионов гелия характеризует скорость реакции



где i — различные состояния возбужденного иона, образующегося в результате перезарядочных столкновений.

Вычисление эффективного сечения реакции (4) производилось по формуле

$$\sigma = \frac{kT}{v} \frac{d(1/\tau)}{dp}, \quad (5)$$

где σ — эффективное сечение реакции (4); v — тепловая скорость ионов гелия; T — температура газа в разрядной трубке; $d(1/\tau)/dp$ — тангенс угла наклона зависимости вероятности исчезновения ионов гелия (или обратного времени жизни ионов гелия) от величины давления паров, определенного по температуре оторостка.

Форма послесвечения линий однократно ионизированных атомов смеси была использована для дополнительного подтверждения перезарядочного возбуждения этих линий (см. ниже).

Результаты измерений

Роль перезарядки в возбуждении ионных линий Zn, Cd и Hg была установлена при сравнении относительных интенсивностей в ионных спектрах этих веществ, полученных при облучении электронным пучком чистых паров металлов и смеси паров с гелием. В табл. 1 представлены результаты измерения относительных интенсивностей линий металлов при энергии электронов порядка 100 эв. Из табл. 1 следует, что для ионных линий Zn, Cd и Hg, потенциал возбуждения которых (отсчитанный от основного состояния атома) близок или меньше энергии ионизации гелия, при добавлении в лампу небольших количеств гелия (давление гелия не более, чем $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) наблюдается резкий рост интенсивности. Избирательное усиление определенной группы ионных линий металлов в смеси с гелием не может быть связано с изменением монохроматичности электронного пучка, поскольку эти линии имеют широкий максимум функции возбуждения в области 100 эв [8]. Кроме того, давления гелия, при которых наблюдалось избирательное усиление этих линий, недостаточно высоки для существенного ухудшения монохроматичности пучка электронов. Очевидно, что единственной причиной аномально высокого усиления некоторых ионных линий металлов в присутствии гелия являются удары второго рода атомов металлов с возбужденными или ионизированными атомами гелия. Столкновениями, в которых участвуют ионы металлов, можно пренебречь из-за малой концентрации последних в объеме лампы.

Таблица 1

Усиление линий Zn II, Cd II и Hg II при добавлении гелия (энергия электронов 100 эв, давление гелия $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)

Zn		Cd		Hg	
$\lambda, \text{\AA}$	$I_{\text{Zn+He}}/I_{\text{Zn}}$	$\lambda, \text{\AA}$	$I_{\text{Cd+He}}/I_{\text{Cd}}$	$\lambda, \text{\AA}$	$I_{\text{Hg+He}}/I_{\text{Hg}}$
4629	1	4662	1	5461	1.2
4810	1	5086	1	5790	1.2
5894	2	6438	1.2	4797	1
7479	1.8	4416	1.4	6150	He менее 10
4924	6	6726	He менее 6	7974	He менее 10
7733	He менее 10	6360	He менее 8	—	—
7588	He менее 10	7284	He менее 9	—	—
6021	30	5337	10	—	—
6102	70	5378	10	—	—

Функции возбуждения линий, избирательно усиливающихся при добавлении гелия, претерпевают некоторые изменения. Однако, как правило, эти изменения (смещение максимума) оказываются не особенно велики, поскольку как при возбуждении ионных линий электронным ударом из основного состояния атомов, так и при ионизации гелия возникновение второго электрона приводит к появлению широкого максимума зависимости эффективности этих процессов от энергии электронов [9]. Фиксируемые функции возбуждения усиливающихся в присутствии гелия линий металлов оказываются близки к функции ионизации гелия, а для линий с большим усилением практически полностью с ней совпадают (рис. 1, а). Характерно, что порог возбуждения всех линий этой группы оказывается одинаков и совпадает с порогом ионизации гелия (рис. 1, б),

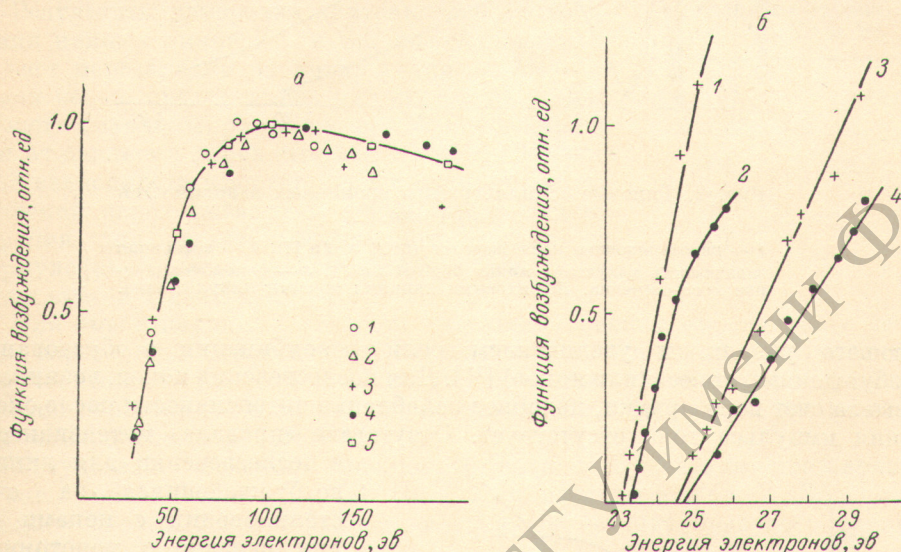


Рис. 1. Функции возбуждения линий Zn II , Hg II , Cd II , возбуждаемых ударами второго рода.

а: 1 — 6102 Å (Zn II), 2 — 6021 Å (Zn II), 3 — 6150 Å (Hg II), 4 — 6360 Å (Cd II), 5 — кривая ионизации гелия (сплошная линия). б: 1 — 5876 Å (He I), 2 — 5016 Å (He I), 3 — 6102 Å (Zn II), 4 — 6360 Å (Cd II); (порог возбуждения линий гелия приведен для градуировки шкалы энергий).

несмотря на то что потенциал возбуждения некоторых усиливающихся линий ионов заметно меньше энергии ионизации гелия, и эта разница могла быть вполне разрешима в экспериментальных условиях.

Приведенные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о роли реакции (1) в возбуждении линий ионов Zn , Cd и Hg , усиливающихся при облучении смеси паров этих веществ с гелием электронным пучком. Отметим, что в присутствии гелия интенсивность избирательно усиливающихся линий строго линейно растет при увеличении тока пучка, что исключает возможность возникновения эффекта избирательного усиления за счет многоступенчатых процессов типа (3). Данные табл. 1 могут быть использованы для оценки парциального эффективного свечения перезарядки ионов гелия на определенный энергетический уровень образующегося иона. Для этого необходимо знание точных значений вероятностей каскадных и шунтирующих переходов.

Типовая осциллограмма послесвечения ионных линий, возбуждающихся в результате перезарядочных столкновений в импульсном разряде в смеси паров металлов с гелием, показана на рис. 2, а. Для сравнения на рис. 2, б приведена осциллограмма линии, имеющей большое эффективное сечение возбуждения электронным ударом [10]. Послесвечение, возникающее за счет столкновений атомов с ионами гелия, легко отличимо от послесвечений, возникающих за счет других столкновительных процессов в распадающейся плазме. Например, для линий с послесвечением,

возникающим за счет электрон-ионной рекомбинации, характерно ослабление свечения после окончания импульса тока (рис. 2, в). Это ослабление и последующее увеличение интенсивности несомненно связаны с «охлаждением» электронов после исчезновения электрического поля, поддержи-

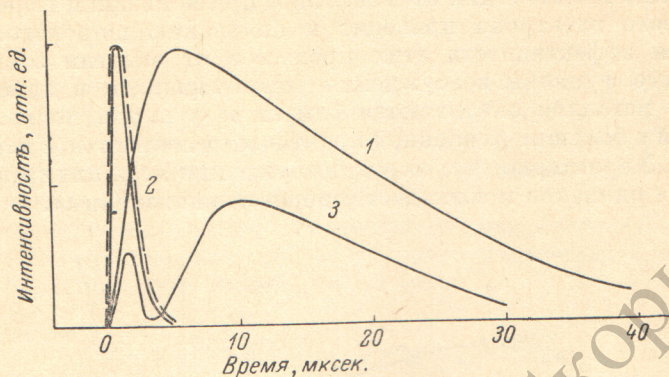


Рис. 2. Типовые осциллограммы временных зависимостей излучения.

1 — перезарядочное послесвечение ($6102 \text{ \AA}$ Zn II), 2 — временная зависимость излучения линии $7949 \text{ \AA}$ Zn II, 3 — рекомбинационное послесвечение. Штриховыми линиями показан импульс тока.

вающего разряд, и увеличением роли рекомбинации в образовании возбужденных атомов (или ионов) [11]. Для послесвечения ионов, возникающего за счет перезарядки, подобное ослабление интенсивности после окончания импульса тока отсутствует. Отсутствие «провала» интенсивности

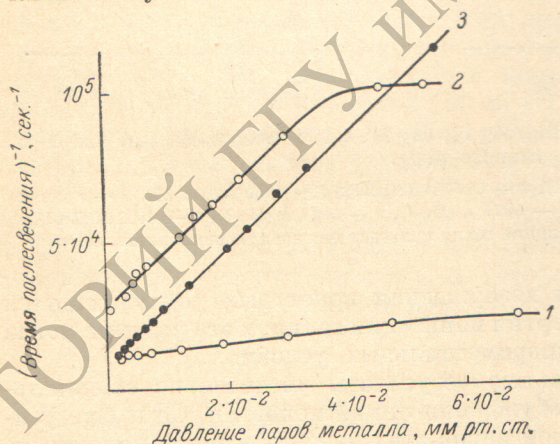


Рис. 3. Зависимость обратного времени распада послесвечения линий, возбуждаемых перезарядкой на тепловых ионах гелия и неона от давления паров металла.

1 — смесь Cd—He, 2 — смесь Zn—He, 3 — смесь Zn—Ne.

в послесвечении для линий, возбуждающихся за счет столкновений с ионами гелия, связано с монотонным распадом плазмы после выключения разряда. Основываясь на этой особенности послесвечения, возникающего за счет перезарядки, был проведен анализ временных зависимостей послесвечения ионных линий Cs, Tl, P, Sb, Te, Se, J, Nn, Cd, Hg в импульсном разряде с полым катодом в смесях паров этих веществ с гелием. Потенциалы ионизации атомов выбранных веществ удовлетворяют условию (2) и находятся в различных периодах Менделеевской таблицы. Осложняющим обстоятельством являлся тот факт, что пары некоторых выбранных веществ испаряются в виде двухатомных и многоатомных молекул [12]. Однако при низких давлениях паров можно было ожидать достаточно высокой степени диссоциации молекул и малой скорости исчезновения ионов гелия за счет перезарядки на молекулах. Тем не менее присутствие молекулярных примесей в смесях гелия с парами Te, Tl, P, Sb, Se, J не позволяет использовать результаты измерения длительности послесвечения для корректной оценки эффективного сечения процесса (1).

Для смесей гелия с парами Tl, P, Sb, Te, Se, J, Zn, Cd, Hg послесвечения имели место для большого числа линий однократно заряженных

ионов с потенциалом возбуждения (отсчитанным от основного состояния атома), не превышающим 24.58 эв.

Интенсивность линий, возбуждающихся при столкновении с ионами гелия, как правило, была выше для веществ, испаряющихся в виде атомов, поскольку для молекулярных веществ наблюдение эффекта было возможно только при пониженных давлениях паров ($10^{-4} \div 10^{-5}$ мм рт. ст.). Послесвечение не наблюдалось для линий, принадлежащих однократно ионизованному Cs, хотя видимые линии иона Cs, имеющие потенциал возбуждения менее 24.58 эв (отсчитанный от основного состояния атома), имели высокую интенсивность в импульсном разряде в смеси паров Cs с гелием в момент прохождения импульса тока.

Результаты измерения длительности послесвечения ионных линий Zn и Cd, возбуждающихся за счет перезарядки на ионах гелия и Zn — на ионах неона, представлены на рис. 3 в виде зависимости величины, обратной времени послесвечения от давления паров этих металлов. Линейность этой зависимости в достаточно широком диапазоне давлений паров позволяет использовать эти измерения для оценки эффективного сечения по формуле (5). Аналогичные зависимости были сняты и для смесей Hg—He, Te—He.

Для смеси паров Hg с гелием результаты оценки эффективного сечения перезарядки практически совпали с аналогичными результатами, полученными в работе [1]. Экспериментальное значение эффективного сечения перезарядки ионов гелия на атомах Zn в несколько раз меньше, чем измеренное в работе [2].

Результаты численной оценки эффективного сечения перезарядки ионов гелия на атомах Zn, Cd, Hg и Te приведены в табл. 2. Для смеси неона с парами Zn измеренное эффективное сечение оказалось равным $8 \cdot 10^{-16}$ см².

Таблица 2

Эффективные сечения перезарядки ионов гелия на атомах Cd, Zn, Te и Hg

Атом	$\sigma \cdot 10^{16}$ см ²
Cd	0.3
Zn	5
Te	40
Hg	140

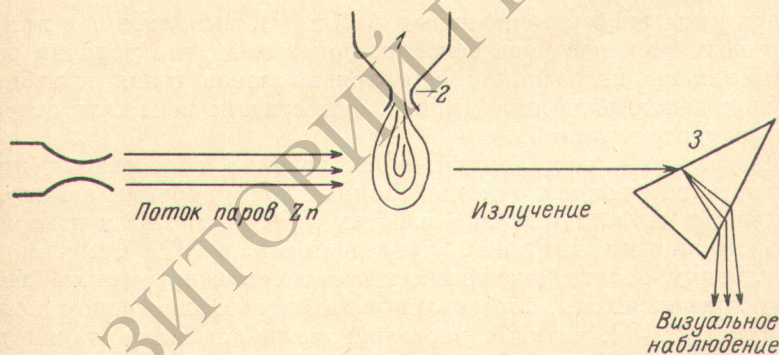


Рис. 4. Схема эксперимента с источником гелиевой плазмы.

1 — источник гелиевой плазмы, 2 — выходное отверстие, 3 — монохроматор.

Точность измерения эффективных сечений перезарядки определялась главным образом точностью контроля абсолютной величины давления паров. В настоящих экспериментах эта точность была не вполне достаточной и величины определенных эффективных сечений должны рассматриваться как ориентировочные (возможная ошибка может достигать двух-трех раз).

Для подтверждения возможности интенсивного избирательного возбуждения искрового спектра при перезарядке был поставлен специальный опыт (рис. 4). На выходное отверстие 2 плазменного источника 1, представляющего разряд с полым катодом при давлении гелия $1 \div 5$ мм рт. ст., направлялась струя паров Zn. Можно было ожидать, что при

истечении плазмы из выходного отверстия ионного источника электроны будут быстро остывать [13] и возбуждение спектра ZnI и ZnII будет осуществляться только в результате неупругих столкновений с возбужденными и ионизированными атомами гелия. Визуальное наблюдение спектра излучения, возникающего вблизи выходного отверстия плазменного источника, показало, что в некоторых режимах имело место возбуждение только искровых линий Zn. Наблюдаемые линии (красный триплет 6111, 6102, 6021 Å) принадлежат к числу линий, дающих наибольшее усиление при добавлении к парам Zn гелия в лампе с электронной пушкой (табл. 1).

З а к л ю ч е н и е

Проведенное экспериментальное исследование показывает, что перезарядка ионов гелия с тепловой энергией в условиях «случайного резонанса» является эффективным процессом возбуждения спектров однократно ионизированных атомов многих веществ.

Общие закономерности, установленные для перезарядки в условиях «случайного резонанса» Дюффендеком для тепловых ионов неона, оказываются справедливыми и для ионов гелия. Однако в наших экспериментах перезарядка на уровни, имеющие отрицательный «дефект резонанса», не наблюдалась. Кроме того, эффективные сечения перезарядки в условиях «случайного резонанса» имеют величину значительно меньшую, чем найденные Дюффендеком, и не превышают существенно газокинетическое сечение атомов, перезаряжающихся на ионах гелия. Пропорциональность между газокинетическими и эффективными сечениями перезарядки атомов, по-видимому, не имеет места.

Большая величина эффективного сечения перезарядки атомов ряда веществ должна приводить к высокой скорости конверсии ионов гелия в плазме бинарной смеси газов. Подобная конверсия ионов газа с высоким потенциалом ионизации должна существенно влиять на параметры плазмы и приниматься в учет при рассмотрении кинетики разряда и пробоя в бинарных смесях.

Анализ ряда экспериментальных работ [14], выполненных при изучении искровых спектров ряда веществ, показывает, что условия разряда, способствовавшие интенсивной перезарядке ионов гелия и избирательному возбуждению ряда линий ионов, существенно искажали относительную интенсивность линий.

Решающая роль перезарядки ионов гелия в образовании инверсии населенности на уровнях одноэлектронной конфигурации в импульсных лазерах на Hg^+ и Zn^+ показана в работах [1-3], а для Cd^+ подтверждается экспериментальными данными, приведенными в [15]. Отметим также, что в условиях работы квантовых генераторов непрерывного действия, использующих переходы, образованные валентным электроном в спектрах Zn^+ , Cd^+ и Hg^+ [16], реакция перезарядки, по-видимому, также должна давать существенный вклад в скорость возбуждения верхнего лазерного уровня.

Л и т е р а т у р а

- [1] D. J. Dyson. *Nature*, 207, 361, 1965.
- [2] R. C. Jensen, G. J. Collins, W. R. Bennett. *Phys. Rev. Lett.* 23, 363, 1969.
- [3] В. С. Алейников. *Опт. и спектр.*, 28, 31, 1970.
- [4] J. H. Manley, O. S. Duffendek. *Phys. Rev.*, 47, 58, 1935; O. S. Duffendek, W. H. Gran. *Phys. Rev.*, 57, 804, 1937.
- [5] Y. Takahaschi. *Ann. Phys.*, 34, 1122, 1929.
- [6] R. A. Sawyer. *Phys. Rev.*, 36, 44, 1930.
- [7] F. Paschen. *Akad. Wiss., Berlin (Phys.-Math. Kl.) Sitz.*, Part 29, 5207, 1927.
- [8] С. Э. Фриш. *Оптические спектры атомов*. ГИМФЛ, М.—Л., 1963.
- [9] Дж. Хастед. *Физика атомных столкновений*. Изд. «Мир», М., 1965.
- [10] В. С. Алейников, В. В. Ушаков. *Опт. и спектр.*, 29, 211, 1970.
- [11] А. М. Шухтин, В. С. Егоров. *Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим.*, 3, № 16, 61, 1959.

- [12] А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, М., 1961.
- [13] М. Д. Габович. Плазменные источники ионов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1964.
- [14] C. van Salis. Ann. Phys., 76, 145, 1925; R. A. Sawyer, C. J. Humphreys. Phys. Rev., 32, 583, 1928; J. C. McLennan, A. B. McLay, M. F. Crawford. Proc. Roy. Soc., A125, 50, 1929; R. C. Gibbs, A. M. Vieveg. Phys. Rev., 34, 400, 1929.
- [15] М. Ф. Сэм. Автореф. канд. дисс., Ростов, 1968.
- [16] Э. К. Карабут, В. С. Михалевский, В. Ф. Папакин, М. Ф. Сэм. ЖТФ, 39, 1924, 1969.

Поступило в Редакцию 4 июня 1970 г.
