

РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ $6^2P_{3/2}$ И $7^2S_{1/2}$ ТАЛЛИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С МОЛЕКУЛАМИ CO_2

Е. Б. Александров и А. В. Баранов

Измерены сечения дезактивации $6^2P_{3/2}$ - и $7^2S_{1/2}$ -состояний таллия при столкновениях с молекулами CO_2 [$\sigma = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ и $\sigma = (145 \pm 22) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ соответственно]. Определен коэффициент диффузии метастабильного атома таллия в CO_2 для температуры 390°C $D_0 = 0.35 \pm 0.02 \text{ см}^2/\text{с}$. Исследовано влияние CO_2 на эффективность оптической накачки $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия. Определено, что дезактивация $7^2S_{1/2}$ -состояния таллия идет преимущественно по каналу $Tl^*(7^2S_{1/2}) + CO_2 \rightarrow Tl(6^2P_{1/2}) + CO_2 + \Delta\epsilon$.

Исследование влияния CO_2 на времена жизни первых возбужденных состояний таллия $6^2P_{3/2}$ и $7^2S_{1/2}$ проводилось в нескольких работах [1-3]. Сечение тушения $7^2S_{1/2}$ -состояния таллия углекислым газом оказалось весьма большим, так что CO_2 сильно дезактивирует этот уровень ($\tau_r = 7.6 \cdot 10^{-9} \text{ с}$) уже при давлении в единицы тор. Влияние CO_2 на распад метастабильного состояния $6^2P_{3/2}$ значительно меньше. В работе [2] сечение тушения этого состояния таллия оценивалось как $\sigma_2 < 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, а в работе [3] $\sigma_2 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Эти данные получены с применением метода фотодиссоциации летучих соединений таллия, ненадежного при измерении малых сечений. Мы предприняли новое определение значения сечения σ_2 , используя технику резонансной оптической накачки [4]. Как указано в [4], эта техника позволяет резко повысить точность измерения малых сечений, делая доступным измерения сечений вплоть до 10^{-24} см^2 .

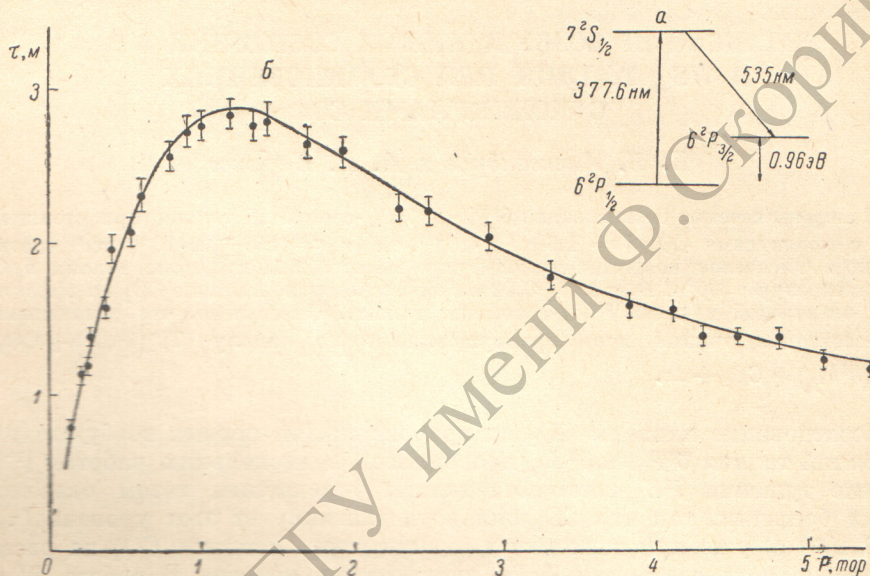
Будучи тяжелым молекулярным газом с весьма малым сечением тушения состояния $6^2P_{3/2}$, CO_2 представляет интерес как буферный газ, позволяющий изолировать метастабильные атомы таллия от стенок сосуда и обеспечить тем самым накопление этих атомов. Однако в отличие от инертных буферных газов углекислый газ сильно тушит состояние $7^2S_{1/2}$, используемое для накачки уровня $6^2P_{3/2}$. Это может как способствовать процессу накачки, так и препятствовать ему в зависимости от относительной вероятности безызлучательных переходов таллия из состояния $7^2S_{1/2}$ в состояние $6^2P_{3/2}$ и $6^2P_{1/2}$. Этот вопрос также рассматривается в настоящей работе.

Измерение сечения σ_2 дезактивации состояния $6^2P_{3/2}$ углекислым газом и коэффициентов диффузии в нем метастабильных атомов таллия производилось на установке, описанной в [4]. Измерялась зависимость времени жизни таллия в состоянии $6^2P_{3/2}$ от давления CO_2 . График такой зависимости приведен на рисунке, б. Он имеет вид кривой с максимумом, отражающим конкуренцию процессов нарастания с ростом давления газа изоляции метастабильных атомов от стенок кюветы и увеличивающейся дезактивации таллия за счет учащающихся столкновений с молекулами углекислого газа. В рассматриваемой области времен релаксаций можно

полностью пренебречь спонтанным распадом состояния $6^2P_{3/2}$ и влиянием тушащих соударений метастабильных атомов таллия с невозбужденными [их концентрация при температуре кюветы 390°C равна $7.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а сечение тушащих соударений $\sigma = (4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [4] и записать зависимость времени жизни $6^2P_{3/2}$ -состояния от давления CO_2 в виде

$$\tau = \left(\frac{AD_0P_0}{P} + \frac{N_0P\sigma_2\bar{v}_{\text{отн.}}}{P_0} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где A — коэффициент, характеризующий геометрию кюветы; $\bar{v}_{\text{отн.}}$ — средняя относительная скорость атомов таллия и молекул CO_2 ; D_0 и N_0 — коэффициент диффузии и концентрация буферного газа, приведенные к нормальному давлению P_0 . Аппроксимация экспериментальной зависи-



а — схемы первых возбужденных состояний таллия; б — зависимость времени жизни $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия (τ) от давления углекислого газа (P).

мости рисунка, б (точки) функцией (1) (сплошная линия) по методу наименьших квадратов дала следующие значения D_0 и σ_2 для состояния $6^2P_{3/2}$ таллия:

$$D_0 = (0.35 \pm 0.02) \text{ см}^2/\text{с}, \quad \sigma_2 = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2.$$

Коэффициент диффузии получен впервые. Величина сечения заметно расходится с данными работы [3] ($\sigma_2 = 1.1 \pm 0.1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$). Несколько более высокое значение сечения в наших измерениях можно было бы объяснить наличием примесей в CO_2 . Например, для достижения точности измерений 10% на уровне 10^{-19} см^2 необходимо обеспечить в CO_2 отсутствие примесей с точностью до $2 \cdot 10^{-2}\%$ для NO ($\sigma_2 = 5.2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), $5 \cdot 10^{-3}\%$ для O_2 ($\sigma_2 = 2.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$), 1% для органических соединений типа CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ($\sigma_2 \sim 10^{-17} \text{ см}^2$) [2-3]. С целью обеспечения минимума примесей исследуемый углекислый газ был получен термическим разложением CaCO_3 в вакууме (содержание примесей в соли 0.1%). Для очистки от трудновымораживающихся примесей полученный углекислый газ неоднократно перемораживался при температуре жидкого кислорода с откачкой льда CO_2 до 10^{-6} тор. Окончательное испарение CO_2 производилось при температуре -90°C для очистки от легковымораживающихся примесей. Газ напускался в откачанный до 10^{-6} тора баллон, в который было распылено калиевое зеркало для связывания остатков кислорода и воды. Для контроля на наличие молекулярных примесей был снят спектр ИК поглощения полученного CO_2 , не обнаруживший с точностью $10^{-2}\%$ посто-

ронных веществ. Все эти меры позволяют гарантировать отсутствие систематических ошибок, связанных с примесями.

Относительные вероятности двух возможных каналов тушения состояния $7^2S_{1/2}$ углекислым газом могут быть найдены из отношения η стационарных населенностей N_2 уровня $6^2P_{3/2}$ в условиях оптической накачки при смене буферного наполнения CO_2 на инертный газ, заведомо не тушащий состояние $7^2S_{1/2}$. Столь простая процедура возможна при условии слабой накачки, т. е. пока связь населенности уровня $6^2P_{3/2}$ с интенсивностью накачки остается линейной. Приписывая уровням $6^2P_{1/2}$, $6^2P_{3/2}$ и $7^2S_{1/2}$ индексы 1, 2 и 3 соответственно, введем следующие обозначения: $A_3 = A_3^1 + A_3^2 = 1/\tau_r$ — вероятность радиационного распада уровня 3, складывающаяся из вероятностей A_3^1 и A_3^2 распада в состояния 1 и 2; $B_3 = B_3^1 + B_3^2$ — аналогично для процесса тушения уровня 3 углекислым газом (для инертного буферного газа все величины B равны нулю); N_i — населенность уровня i .

Накачка состояния $6^2P_{3/2}$ производилась нефильтрованным светом талливой лампы, в котором помимо рабочей линии 377.6 нм, осуществляющей накачку с вероятностью q_1 , присутствовала мощная зеленая линия 535 нм, приводящая к возбуждению атомов с уровня $6^2P_{3/2}$ с вероятностью q_2 . В этих условиях стационарная населенность N_2 уровня $6^2P_{3/2}$ дается выражением

$$N_2 = q_1 N_1 \frac{A_3^{(2)} + B_3^{(2)}}{A_3 + B_3} \cdot \frac{1}{B_2 + q_2} \quad (2)$$

При смене CO_2 на инертный газ сохранялись концентрация таллия N_1 , интенсивность накачки q_1 , q_2 и скорость релаксации B_2 уровня 2 (подбором давления инертного газа). Время релаксации уровня 2 определялось по методу, описанному в [1]. Измерения проводились при определенных давлениях CO_2 , выбор которых производился предварительно по измерениям тушения углекислым газом зеленой флуоресценции 535 нм при селективном возбуждении паров таллия линией 377.6 нм. Для этого интенсивность I флуоресценции 535 нм в присутствии CO_2 сопоставлялась с интенсивностью I_0 непотушенной флуоресценции. Очевидно, что $(I_0/I) = 1 + (B_3/A_3) = 1 + \alpha$. Из этих измерений было определено сечение тушения уровня $7^2S_{1/2}$ углекислым газом — $\sigma = (145 \pm 22) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, что достаточно хорошо согласуется с результатами работы [1] — $\sigma = (102 \pm 15) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

С учетом сказанного отношение η дается выражением

$$\eta = \frac{1 + (\alpha/\beta)x}{1 + \alpha} \quad (3)$$

где $\beta = A_3^{(2)}/A_3 = 0.54$ [6], x — искомое отношение $B_3^{(2)}/B_3$.

Относительные измерения населенности N_2 производились по поглощению парами таллия зеленой линии 535 нм. Измерения проводились при температуре $T = 390 \pm 2^\circ \text{C}$. Результаты представлены в таблице.

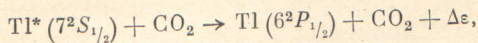
Отношение вероятностей столкновительного распада $7^2S_{1/2}$ -состояния таллия в состоянии $6^2P_{3/2}$ к общей вероятности столкновительного распада этого уровня

α	η	P_{CO_2} , тор	x
0.5 ± 0.05	0.8 ± 0.06	5.1 ± 0.1	0.21 ± 0.07
1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.05	10.2 ± 0.1	0.22 ± 0.05

Описанные измерительные процедуры корректны при условии, что смена CO_2 на инертный газ не сопровождается заметным изменением поглощения на линиях 377.6 и 535 нм за счет уширения и смещения линий.

Отсутствие таких изменений в использованном диапазоне давлений было подтверждено контрольным экспериментом.

Таким образом, тушение уровня $7^2S_{1/2}$ таллия углекислым газом идет преимущественно по каналу



так что добавление CO_2 всегда снижает эффективность оптической накачки метастабильного состояния таллия.

Литература

- [1] D. R. Jenkins. Proc. Roy. Soc., A, 303, 467, 1968.
- [2] J. Bellisio, P. Davidovitz. J. Chem. Phys., 53, 3474, 1970.
- [3] P. D. Foo et al. J. Phys. Chem., 79, 414, 1975.
- [4] Е. Б. Александров, А. В. Баранов, В. Н. Кудясов. Опт. и спектр., 44, 1065, 1978.
- [5] M. Norton, A. Gallagher, A. Lurio. Phys. Rev., A87, 136, 1964.

Поступило в Редакцию 28 марта 1978 г.