

04;07;12

О роли металлических кластеров в спектрах поглощения и излучения плотных паров натрия

© А.Г. Леонов, А.А. Руденко, А.Н. Старостин, Д.И. Чехов

Московский физико-технический институт, Долгопрудный
Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований

Поступило в Редакцию 7 декабря 1999 г.

Исследованы спектры поглощения плотных ($10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) паров натрия в широком спектральном диапазоне ($0.35 - 1.1 \mu\text{m}$) и измерена интенсивность теплового излучения паров в области $2 - 3 \mu\text{m}$. Установлено, что влияние металлических кластеров не может объяснить наблюдаемую структуру спектров поглощения паров, а также быть причиной повышенной интенсивности излучения в ближней ИК области (наблюдавшейся в ряде экспериментальных работ, в том числе и при исследовании спектров свечения газоразрядных натриевых ламп высокого давления).

Несмотря на то что оптические свойства паров щелочных металлов представляют значительный интерес для различных технических приложений и неоднократно становились предметом исследований, до сих пор остается нерешенным ряд вопросов о происхождении и структуре некоторых областей спектров поглощения и испускания таких паров. Так, в частности, в течение длительного времени дискутируется вопрос о природе интенсивного излучения в ближней инфракрасной области спектра газоразрядных натриевых ламп высокого давления [1], широко используемых в приборах наружного освещения. Непроизводительные потери на инфракрасное излучение, доля которых в общем энергобалансе натриевых ламп может достигать $20 - 30\%$, уже давно были названы "таинственными" [2] и до настоящего времени не получили хотя бы качественного объяснения в рамках какой-либо теоретической модели.

Интенсивное инфракрасное излучение было зарегистрировано и в спектрах чисто теплового свечения плотных паров калия [3] и натрия [4]. Развита в [4] теоретическая модель формирования профиля далекого

крыла спектральных D -линий натрия ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$, где ω — частота резонансного перехода, а $\Delta\omega$ — отстройка от резонансной частоты), основанная на больцмановском спектральном распределении населенности резонансного уровня [4,5], с точностью до порядка величины описывала результаты эксперимента [4] в отличие от стандартной теории переноса излучения [6], расхождение которой с опытными данными в области $\Delta\omega$ порядка ω превышало 4–5 порядков. Однако модель [4] создавалась в предположении, что контур линии формируется квазистатическим уширением буферным газом, а справедливость такого описания в области больших отстроек неочевидна. Таким образом, вопрос о происхождении интенсивного ИК свечения плотных паров щелочных металлов остается открытым. В частности, в работе [3] его возникновение приписывалось влиянию металлических кластеров, которые могут образовываться в неравновесных условиях, имеющих место как в струе калиевых паров [3] или в нагреваемых кюветах типа "тепловой трубы" [7] (использовавшихся для создания плотных паров натрия в [4]), так и в натриевых лампах высокого давления. Отметим, что этот вопрос весьма интересен и с точки зрения создания осветительных ламп на кластерах [8], так как появляется возможность оптимального управления спектральными свойствами ламп.

Оценить степень влияния металлических кластеров на оптические характеристики плотных паров натрия можно путем измерений спектральных зависимостей поглощения в них, так как согласно [8,9] достаточно большие (но малые по сравнению с длиной волны излучения) кластеры Na должны иметь резонансный пик поглощения в ультрафиолетовом диапазоне вблизи $0.4 \mu\text{m}$, обусловленный возбуждением поверхностных плазмонов. Для проверки гипотезы о влиянии кластеров в настоящей работе впервые были проведены исследования спектров поглощения плотных ($10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) паров натрия в широком спектральном диапазоне ($0.35 - 1.1 \mu\text{m}$), а также была измерена интенсивность теплового свечения паров в ИК области $2 - 3 \mu\text{m}$.

Исследования проводились на установке, состоящей из цилиндрической кюветы типа "тепловая труба" с длиной активной зоны $L = 15 \text{ cm}$ и комплекса регистрирующей аппаратуры (подробнее см. [4]). Перед проведением экспериментов кювета, содержащая металлический натрий, откачивалась до давления 10^{-5} mm Hg , наполнялась инертным газом (аргоном или гелием) при давлении $0.1 - 1 \text{ atm}$, а затем нагревалась до требуемой температуры. Для определения величины поглощения в

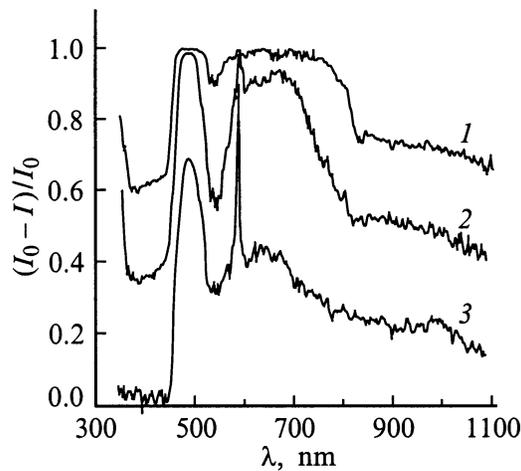


Рис. 1. Экспериментально измеренные спектры поглощения паров натрия при различных температурах в центре кюветы: 1 — $T = 903$ К, 2 — $T = 806$ К, 3 — $T = 709$ К.

нагретых парах в каждом измерении регистрировался уровень сигнала I_0 , прошедшего через кювету при комнатной температуре. Коэффициент поглощения K определялся по формуле

$$K = -z_{eff}^{-1} \ln((I - I_v)/I_0), \quad (1)$$

где I — интенсивность излучения, прошедшего через кювету с парами натрия различной температуры; I_v — интенсивность собственного излучения паров (отметим, что величина I_v во всех экспериментах была пренебрежимо мала по сравнению с I), $z_{eff} = (1/T_c) \cdot \int T(z) dz$ — эффективная длина активной зоны, определявшаяся по измеренному распределению температуры в кювете, T_c — температура центра кюветы.

Результаты экспериментов по измерению поглощения представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлен спектр поглощения паров натрия в диапазоне $0.35\text{--}1.1 \mu\text{m}$ для трех различных значений температуры центра кюветы. Как следует из графиков, в спектре наблюдаются 3 хорошо выраженные области поглощения. Одна из них, с центром на длине волны $\lambda = 0.59 \mu\text{m}$, соответствует поглощению на атомар-

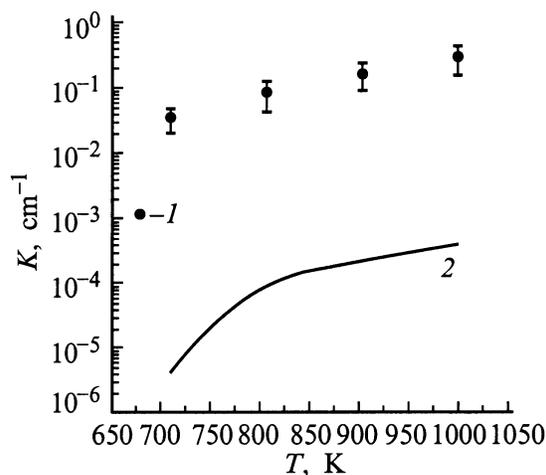


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения на длине волны $1.0 \mu\text{m}$ от температуры в центре кюветы: 1 — экспериментальные данные, 2 — результаты расчетов для кластеров.

ном резонансном переходе $3S-3P$, другая — с центром на $0.49 \mu\text{m}$ обусловлена главным образом поглощением на молекулярном переходе димера натрия $\text{Na}_2X^1\Sigma_g^+ - V^1\Pi_u$. Помимо них в спектре проявляется широкая полоса поглощения в области $0.6-0.82 \mu\text{m}$, соответствующая переходу $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ димера натрия. Кроме указанных полос, на коротковолновом крае спектра при $\lambda < 0.37 \mu\text{m}$ наблюдается увеличение поглощения, связанное с близостью атомарного перехода $3S-4P$ ($\lambda = 0.330 \mu\text{m}$). Однако никакого пика в области $0.4 \mu\text{m}$, который можно было бы связать с поглощением излучения в кластерах натрия, в данных экспериментах не наблюдалось, хотя, возможно, он скрыт в крыльях указанных выше сильных линий поглощения.

Вместе с тем в измерениях было зафиксировано заметное поглощение в области $0.9-1.1 \mu\text{m}$ (рис. 1, 2), в которой, согласно теоретическим расчетам [3,10,11] (выполненным на основе полученных в [12] потенциальных кривых Na_2), полосы поглощения молекулярного натрия отсутствуют. По данным [3,10,11], на длине волны $0.9 \mu\text{m}$ лежит длинноволновый край полосы поглощения и излучения, соответствующей

свободносвязанному переходу $a^3\Sigma_u^+ - c^3\Sigma_g^+$. Отметим, что атомарные линии поглощения в этой области также не могут проявиться вследствие исчезающе малой тепловой населенности резонансного и более высоколежащих уровней при отсутствии внешнего возбуждения.

Таким образом, приходится заключить, что поглощение в диапазоне $0.9-1.1 \mu\text{m}$ может быть вызвано другими причинами и, в частности, обсуждавшимся выше поглощением в кластерах натрия. Для оценки по максимуму предположим, что, несмотря на отсутствие четко выраженного пика в области $0.4 \mu\text{m}$, все поглощение на этой длине волны обусловлено кластерами. Тогда, используя формулы [9] для спектральной зависимости коэффициента поглощения металлическими кластерами, оценим его возможную величину в ближнем ИК диапазоне. Согласно [9], коэффициент поглощения газа металлических сферических кластеров радиусом $r (r \ll \lambda)$ определяется следующим выражением:

$$K(\bar{\lambda}) = (18\pi Q/\lambda) \cdot \varepsilon_2 \cdot ((\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}, \quad (2)$$

где $Q = \int (4/3)\pi r^3 \cdot f(r) dr$ — объемная доля кластеров, $f(r)$ — функция распределения кластеров по размерам, $\int f(r) dr = N$ (N — число кластеров в единице объема), ε_1 и ε_2 — соответственно вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости металлического натрия (см. [9]). Формула (2) имеет резонансный лоренцевский вид, и равенство $\varepsilon_1 = -2$ как раз и определяет положение пика поглощения. Отметим, что, согласно [13], для случая $Q \ll 1$ эта формула адекватно описывает наблюдавшееся авторами поглощение в кластерах серебра вплоть до далекой ИК области спектра.

Полагая коэффициент поглощения на длине волны $0.4 \mu\text{m}$ равным измеренному значению (рис. 1), из формулы (2) получим оценку сверху для величины Q , которая в зависимости от температуры кюветы изменяется в диапазоне от $6.6 \cdot 10^{-10}$ при $T = 709 \text{ K}$ до $6.1 \cdot 10^{-8}$ при $T = 1000 \text{ K}$. Вычисленные таким образом значения предельной объемной доли кластеров позволяют далее получить также оценку сверху для спектральной зависимости коэффициента поглощения в кластерах и, в частности, оценить величину K на длине волны $1.0 \mu\text{m}$ для различной температуры паров. Эти данные представлены на рис. 2. Из сравнения расчетной и экспериментальной кривых видно, что при указанных выше предположениях экстраполированное в ближнюю ИК область спектра поглощение в кластерах пренебрежимо мало (на два

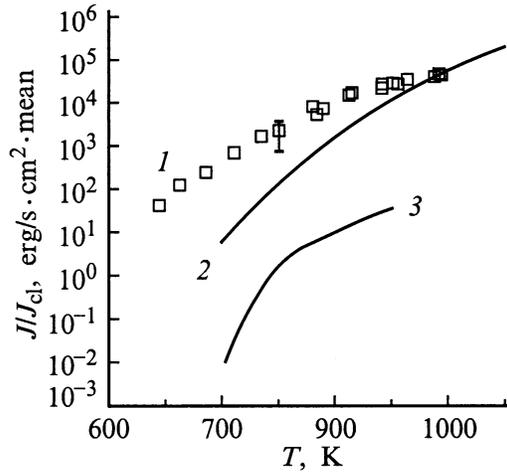


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности излучения паров натрия в ИК диапазоне от температуры в центре кюветы: 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретический расчет в соответствии с моделью [4,5], 3 — результаты расчетов для кластеров.

порядка меньше) по сравнению с измеренными величинами. Если же все-таки предположить, что измеренное поглощение в ближней ИК области обусловлено кластерами, то результаты аналогичной экстраполяции коэффициента поглощения в УФ область на два порядка превысили бы его экспериментальные значения, что означало бы полную непрозрачность столба паров в этом диапазоне длин волн.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по измерению интегральной интенсивности излучения J паров натрия в области $2\text{--}3\ \mu\text{m}$. В этой области прямое измерение поглощения в наших условиях было невозможно и сравнение опытных данных с экстраполированной кривой коэффициента поглощения кластерами производилось путем пересчета $K(\lambda)$ на излучательную способность кластеров $E(\lambda)$ с помощью формулы Кирхгофа:

$$E(\lambda) = K(\lambda) \cdot F(\lambda), \quad (3)$$

где $F(\lambda) = (c^2/4\pi^3) \cdot (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$ — планковская интенсивность.

Для сравнения с результатами измерений вычислялась величина J_{cl} :

$$J_{cl} = \int (S(\lambda) \cdot E(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

где $S(\lambda)$ — известная спектральная характеристика инфракрасного фотоприемника, а интегрирование производится в его полосе чувствительности.

Рассчитанные величины J_{cl} также приведены на рис. 3. Из сравнения расчетных и опытных данных и для этого случая видно, что во всем диапазоне исследованных температур паров натрия вычисленные значения J_{cl} на много порядков ниже, чем экспериментально измеренные, соответственно по сравнению с реальным поглощением в парах на два порядка меньше оказывается и экстраполированный коэффициент поглощения. (Для сравнения на том же рисунке показана теоретическая кривая интенсивности свечения паров натрия, рассчитанная по результатам [4,5]).

Таким образом, предположение о наличии в тепловой трубе заметного числа металлических кластеров, соответствующих описанию [8,9], не дает адекватного объяснения экспериментальным результатам по оптическим свойствам плотных паров натрия в ближней ИК области спектра. Имеющиеся данные по поглощению и испусканию молекул Na_2 также не могут объяснить наблюдаемые особенности ИК спектров поглощения и испускания. Вследствие этого остается открытым вопрос о формировании спектров поглощения и излучения в плотных парах натрия в ближней инфракрасной области. Можно предположить, что наблюдаемые как в нашей работе, так и в работах [3,4] особенности могут быть связаны с влиянием низших полимеров натрия — Na_3 , Na_4 и т.д. (на что, в частности, указывалось еще в работе [14]), поглощение в которых не описывается простыми формулами для металлических кластеров типа (2). С другой стороны, рассматриваемые особенности могут быть обусловлены многочастичным сдвигом частоты линии, что может существенно модифицировать контур поглощения спектральной резонансной линии по сравнению с простой квазистатической моделью, предполагающей наличие только бинарных столкновений в рамках приближения ближайшего соседа. Все эти вопросы нуждаются в дополнительном исследовании.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-02-18176).

Список литературы

- [1] *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
- [2] *Wharmby D.O.* // IEE PROC. 1980. V. 127. Pt. A. N 3. P. 165–172.
- [3] *Huennekens J., Schaefer S., Ligare M., Happer W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 10. P. 4794–4799.
- [4] *Земцов Ю.К., Сечин А.Ю., Старостин А.Н.* и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 1. С. 135–154.
- [5] *Земцов Ю.К., Старостин А.Н.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. № 2. С. 345–352.
- [6] *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 345 с.
- [7] *Vidal C.R., Cooper J.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 8. P. 3370–3374.
- [8] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1997. Т. 167. № 11. С. 1169–1200.
- [9] *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [10] *Woerdman J.P., Groot De J.J.* // Chem. Phys. Let. 1981. V. 80. N 2. P. 220–224.
- [11] *Ligare M., Edmonds J.B.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. N 5. P. 3857–3858.
- [12] *Konovalov D.D., Rozenkrantz M.E., Olson M.L.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 5. P. 2612–2624.
- [13] *Devaty R.P., Sievers A.J.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 11. P. 7421–7439.
- [14] *Vasilakis A., Bhaskar N.D., Happer W.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 4. P. 1490–1493.