

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ПАРОВ РТУТИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ НА $\lambda = 308$ нм

© 2007 г. В. М. Климкин, доктор физ.-мат. наук ; В. Г. Сокольников

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

E-mail: klimkin@asd.iao.ru

Сообщается об экспериментальном исследовании показателя преломления плотных паров ртути на длине волны генерации XeCl^* -лазера 308 нм. Установлено, что в диапазоне концентраций паров ртути $1,2 \times 10^{18} - 1,8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показатель преломления изменяется в соответствии с формулой Лоренц-Лорентца. Результаты измерений представлены в виде графика зависимости индекса рефракции $(n_p - 1) \times 10^4$ от концентрации паров ртути.

Коды OCIS: 120.5710.

Поступила в редакцию 18.10.2006.

Введение

Показатель преломления является одной из важнейших оптических характеристик вещества. Знание показателя преломления необходимо при решении большого числа задач взаимодействия излучения с веществом. В частности, можно утверждать, что знание зависимости показателя преломления паров ртути от концентрации может быть использовано для подбора условий фазового синхронизма. Пары ртути широко используются для исследования нелинейных оптических взаимодействий [1] либо в качестве нелинейной среды, либо в качестве буферного газа.

Однако в литературе, как правило, приведены лишь значения показателей преломления для нормальных условий, отнесенные к длинам волн известных спектральных линий. Например, в справочнике [2] можно найти значение показателя преломления для паров ртути $n_D = 1,000933$ на длине волны желтого дублета натрия ($\lambda = 589$ нм).

Использовать значения показателя преломления в видимом диапазоне для УФ диапазона ($\lambda = 308$ нм) и для состояний паров ртути, отличных от нормальных, вряд ли оправданно по следующим соображениям. Пары ртути атмосферного давления в спектральном интервале $\lambda > 260$ нм демонстрируют широкие полосы поглощения различной интенсивности на значительном удалении (до 8000 см^{-1}) от известной линии поглощения паров ртути с $\lambda = 253,7$ нм, принадлежащей интеркомбинационному переходу $\text{Hg} (6s^1S_0 - 6p^3P_1)$. Природа широкополосного поглощения связана с наличием свободносвязанных переходов в спектре димера ртути Hg_2 . В частности, излучение XeCl^* -лазера с $\lambda = 308$ нм попадает в такую полосу поглощения – $\text{Hg}_2 (X^1\Sigma_g^+ - B^3\Pi_u)$. В области энергий состояния $B^3\Pi_u$ находятся еще несколько связанных электронных

состояний димера ртути различной четности [3], влияние которых на показатель преломления теоретически учесть сложно. Учитывая эти обстоятельства величину показателя преломления целесообразно определить экспериментально. Для этого имеется следующая возможность.

Метод измерения показателя преломления паров ртути

В ходе экспериментов по оптическому возбуждению столба плотных паров ртути излучением эксимерного XeCl^* -лазера с длиной волны 308 нм [4] было замечено, что изменение концентрации паров в диапазоне $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приводит к отклонению лазерного луча. В отсутствие паров в кювете никакие вариации температуры кюветы не приводили к заметному отклонению луча накачки от первоначального направления. Эти результаты указывают на возможность экспериментального определения показателя преломления в указанном выше диапазоне плотностей на длине волны 308 нм.

Для этого целесообразно воспользоваться свойствами так называемой “закрытой” кюветы [5]. Окна такой кюветы (рис. 1), наклоненные под углом γ_B к ее оси, представляют по сути грани призмы с отклоняющим углом P . Диспергирующей средой такой призмы являются пары ртути. Соответственно, причиной наблюдаемого отклонения луча лазера является зависимость показателя преломления паров ртути n_p от концентрации паров – $[\text{Hg}]$. Известно, что угол отклонения призмы δ (рис. 1) при неизменных значениях γ_B , P , α и λ зависит только от относительного показателя преломления $n = n_p/n_B$, где n_p – показатель преломления паров ртути, n_B – показатель преломления воздуха. При $n = 1$ луч проходит кювету без преломления, а соответствующий угол отклонения $\delta = 0$. По известным и



постоянным для нашей призмы-куветы углам γ_b , P , α и экспериментально измеренным углом отклонения $\delta_{\text{изм}}$ для интересующих концентраций паров ртути [Hg] можно вычислить соответствующие им значения показателя преломления паров ртути n_p .

Экспериментальная установка состояла из эксимерного ХеС1*-лазера, генерировавшего импульсы УФ излучения с частотой 10–12 Гц и длительностью 20 нс на полувысоте. Из лазерного пучка при помощи диафрагмы вырезался узкий луч сечением 2×2 мм, который через поворотное зеркало, отражающее не более 25% энергии, направлялся в кювету с парами ртути. Таким образом, энергия, вводимая в кювету, не превышала 10 мкДж, что значительно ниже значений энергий, при которых обычно наблюдаются эффекты самовоздействия.

Кювета помещалась в цилиндрическую печь сопротивления. Длина печи значительно превыша-

Отросток с ртутью помещался в отдельную трубчатую печь. Такая конструкция кюветы и системы ее подогрева позволяет независимо регулировать давление паров ртути в кювете и их концентрацию. Температура кюветы и отростка измерялась миниатюрными ртутными термометрами, которые позволяли производить измерения до 450 °С. Для предотвращения конденсации паров на окнах кюветы ее температура всегда поддерживалась выше температуры отростка. Максимальное давление паров ртути не превышало 2,5 атм (температура отростка со ртутью $T < 430$ °С). При больших давлениях паров исследования не проводились из-за весьма вероятного разрушения кюветы.

71

$$\begin{cases} \sin i = a/n_p, \\ \sin \gamma = b/n_p, \\ P = i + \gamma, \end{cases} \quad (1)$$

где $a = n_b \sin \alpha$, $b = n_b \sin \beta = n_b \sin(\alpha + \delta_{\text{изм}})$, так как $\beta = \alpha + \delta_{\text{изм}}$.

Решение системы относительно n_p^2 имеет следующий вид:

$$n_p^2 = (a^2 + b^2 + 2ab \cos P) / \sin P. \quad (2)$$

Измерение показателя преломления паров ртути атмосферного давления

Практически для измерения перемещения Δx_{nm} необходимо найти на экране начальную точку, соответствующую известному значению показателя преломления паров. Такой точкой в нашем случае была взята точка, в которой коэффициент преломления паров равен коэффициенту преломления воздуха. Для нахождения этой точки была проделана следующая процедура.

На экране была найдена вспомогательная точка, в которую попадает луч, пройдя откачанную кювету. В этом случае показатель преломления среды равен показателю преломления вакуума $n_{\text{вак}} = n_p = 1$. На рис. 1 это точка x_0 . Затем из решения системы уравнений (1) в предположении, что показатели преломления воздуха и ртути равны, было найдено положение на экране точки x_1 . При этом значение показателя преломления воздуха при нормальных атмосферных условиях для $\lambda = 308$ нм было вычислено по хорошо известной эмпирической формуле [2]:

$$n_b = 1 + 10^{-6} \left[64,328 + 29498,1 / (146 - 10^6 \lambda_0^{-1}) + 255,4 / (41 - 10^6 \lambda_0^{-1}) \right], \quad (3)$$

где λ_0 – длина волны в вакууме. Для эксимерного лазера, имеющего широкую линию генерации (~ 100 см⁻¹), поправкой на длину волны в вакууме вполне можно пренебречь и считать $\lambda_0 = 308$ нм. Вычисления по формуле (3) дают значение $n_b = 1,000291$.

Соответствующие вычисления угла отклонения по уравнению (2) с использованием величины $n_b = 1,000291$ дают значение $\delta'_{\text{изм}} = 0^\circ 2' 14''$. Этот угол соответствует расчетному расстоянию на экране между точками x_0 и x_1 , равному 3,1 мм.

Таким образом, охладив отросток кюветы до температуры, ниже которой уже не фиксируется перемещение луча по экрану, на нем была отмечена точка x_0 . Затем медленно нагревая отросток с ртутью,

мы нашли температуру паров, при которой луч переместился по экрану на расстояние $\Delta x_{01} = L \tan \delta'_{\text{изм}} = 3,1$ мм, т. е. в точку x_1 . Экспериментально найденное значение температуры, при которой луч перемещается в точку x_1 , соответствовало концентрации паров ртути $[\text{Hg}]' = 4,54 \times 10^{18}$ см⁻³. При этом значении концентрации паров показатель преломления ртути, как уже отмечалось выше, равен показателю преломления воздуха $n_b = 1,000291$.

Увеличение концентрации паров до значения $[\text{Hg}]'' = 1,37 \times 10^{19}$ см⁻³ сопровождалось перемещением луча по экрану из точки x_1 в точку x_2 на расстояние $\Delta x_{12} = 5,2$ см. Этому перемещению соответствовал угол $\delta''_{\text{изм}} = \text{arctg} \Delta x_{12} L^{-1} = 0^\circ 3' 05''$. Решение уравнения (2) для этого значения $\delta''_{\text{изм}}$ дало значение $n_p = 1,000893$.

Таким образом, для двух значений концентрации $[\text{Hg}]' = 4,54 \times 10^{18}$ см⁻³ и $[\text{Hg}]'' = 1,37 \times 10^{19}$ см⁻³ мы получили два значения показателя преломления паров ртути на длине волны $\lambda = 308$ нм $n_p' = 1,000291$ и $n_p'' = 1,000893$ соответственно.

Анализ результатов измерения

Известное соотношение Лоренца–Лорентца [6] устанавливает однозначную связь между концентрацией вещества, в нашем случае паров ртути $[\text{Hg}]$, и его показателем преломления n_p . Это соотношение (для данного вещества и постоянной λ) имеет достаточно простой вид

$$[\text{Hg}]^{-1} (n_p^2 - 1) / (n_p^2 + 2) = A = \text{const}. \quad (4)$$

Постоянную A , которую называют удельной рефракцией, можно вычислить из (4), используя одно известное значение показателя преломления ртути для известной концентрации паров. Например, для полученных в настоящей работе $n_p'' = 1,000893$ и $[\text{Hg}]'' = 1,37 \times 10^{19}$ см⁻³ значение $A = 4,34485 \times 10^{-23}$ см³.

Теперь, зная постоянную A , можно вычислить показатель преломления для любой произвольной концентрации паров ртути по уже очевидной формуле:

$$n_p^2 = (1 + 2A[\text{Hg}]) / (1 - A[\text{Hg}]), \quad (5)$$

где, как и раньше, n_p – показатель преломления паров ртути на $\lambda = 308$ нм, а $[\text{Hg}]$ – концентрация паров ртути. Контрольное вычисление по формуле (5) для концентрации $[\text{Hg}]' = 4,54 \times 10^{18}$ см⁻³ дает значение $n_p' = 1,000295$. Это величина достаточно близка к уже измеренному нами ранее значению $n_p' = 1,000291$ для концентрации $[\text{Hg}]' = 4,54 \times 10^{18}$ см⁻³. Совпадение значений показателя преломления, вычисленного при помощи соотношения (5) и непосредственно измеренного для одной и той же концентрации, позволяют считать, что в наших экспери-

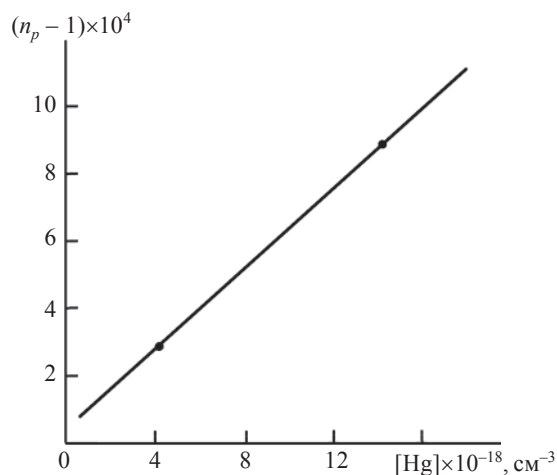


Рис. 2. Зависимость индекса рефракции от концентрации паров ртути.

ментальных условиях закон Лоренц–Лорентца выполняется. Этот вывод позволяет представить наши результаты измерения показателя преломления графически в виде зависимости индекса рефракции $(n_p - 1) \times 10^4$ от концентрации паров ртути (рис. 2). Для диапазона концентраций, в котором проводились наши эксперименты, зависимость (4) с хорошей степенью точности можно считать линейной [6].

На прямой, приведенной на рис. 2, указаны два измеренных значения показателя преломления для двух концентраций паров ртути, хотя измерения выполнялись и для ряда промежуточных значений. Это связано со следующими обстоятельствами.

Определение показателей преломления газов методом измерения углов отклонения луча, прошедшего через газовую призму, образованную столбом паров, по сравнению с аналогичными измерениями показателей преломления жидких [7] и твердых сред [8] связано с характерными погрешностями. Во-первых, малые значения показателей преломления газов требуют измерений малых углов отклонения луча газовой призмой. Такие измерения зашумлены рефракционными и турбулентными искажениями луча в зоне размещения нагретой кюветы. Во-вторых, определение плотности паров в протяженном столбе по температуре отrostка также связаны с определенными погрешностями.

Очевидно, что для увеличения точности измерений перемещений луча по экрану последний необходимо относить на значительное расстояние от кюветы. При этом возрастает влияние тепловых потоков в атмосфере вблизи нагретой кюветы на перемещение луча. В нашем случае для ослабления этого влияния торцы кюветы снабжались блендами. Кроме того, благодаря использованию экрана с

длительным временем люминесценции, случайные перемещения луча по экрану образовывали слегка размытое пятно и отсчет положения луча производился по “центру тяжести” этого люминесцирующего пятна. При этом с ростом температуры кюветы амплитуда дрожания луча изменялась медленнее изменения отклонения. В результате минимальная погрешность измерения углов соответствовала максимальному значению перемещения луча. После анализа результатов первых предварительных экспериментов с целью уменьшения погрешности было принято решение проводить измерения при постоянной температуре кюветы, равной 450 °С.

Есть еще одно обстоятельство, которое требует поддержания температуры кюветы постоянной. Речь идет об учете в отклонении луча вклада областей горячего воздуха вблизи торцов кюветы. Экспериментально устранить или теоретически учесть это влияние сложно, но при постоянной температуре торца кюветы вклад в отклонение луча торцевых зон атмосферного воздуха можно считать постоянным. В этом случае изменения в отклонении луча, сопровождающие изменение температуры отrostка кюветы, связаны с исследуемой зависимостью показателя преломления от концентрации паров. На рис. 2 приведены значения показателей преломления, соответствующие минимальным и максимальным измеренным значениям концентрации паров.

Напомним, что для построения прямой Лоренц–Лорентца достаточно измерить показатель преломления для одной концентрации паров. На рис. 2 приведены две зависимости показателя преломления ртути от концентрации паров, полученные на основе экспериментального измерения n_p для двух различных значений $[Hg]$. Для построения первой зависимости использовалось значение удельной рефракции $A = 4,34485 \times 10^{-23}$ для $n_p'' = 1,000893$ и $[Hg]'' = 1,37 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для построения второй прямой Лоренц–Лорентца использовано значение A , вычисленное для $n_p' = 1,000291$ и $[Hg]' = 4,54 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Практическое совпадение прямых Лоренц–Лорентца даже для диапазона концентраций паров ртути, в котором экспериментально наблюдалось [3, 4] поглощение квадратичное по $[Hg]$, указывает на вполне обоснованное использование значения $A = 4,34485 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ при вычислении n_p по (5) для концентраций, значительно меньших, чем $[Hg]' = 4,54 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Сравнение измеренного значения $n_p' = 1,000291$ для $[Hg]' = 4,54 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_p'' = 1,000295$, вычисленного по формуле (5) для той же концентрации паров, показывает, что они различаются в шестом знаке после запятой. Такое же различие наблюдается при вычислении показателя преломления воздуха

по формуле (3) и по формуле Эдлена [5]. Это совпадение указывает на источник погрешности, напрямую не связанный с процессом измерения. Точность определения показателя преломления паров ртути методом газовой призмы ограничена точностью определения величины показателя преломления воздуха.

Очевидно, что погрешность определения координаты луча на флуоресцирующем экране можно значительно снизить, если использовать для измерения перемещения координатно-чувствительные датчики на основе ПЗС-линеек и матриц, а для нахождения “центров тяжести” координат – специализированные программы анализа перемещений.

Погрешность определения концентрации паров ртути обусловлена прежде всего точностью измерения температуры отростка. Анализ показывает, что для повышения точности измерения температуры отростка с ртутью в первую очередь необходимо обеспечить более надежный тепловой контакт между отростком и термометром.

Заключение

В заключение отметим, что значения n_p , найденные с помощью прямой Лоренц–Лорентца (рис. 2), предполагается использовать в дальнейшем для

вычисления вклада упругого рассеяния в общее ослабление излучения XeCl^* -лазера в парах ртути при различных концентрациях [Hg].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахрамов С.А., Тартаковский Г.Х., Хабибулаев П.К. Нелинейные резонансные процессы и преобразование частоты в газах. Ташкент: ФАН, 1981. 241 с.
2. Таблицы физических величин / Под ред. И.И. Кикоина. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 634 с.
3. Ehrlich D.J. and Osgood R.M. Energy extraction from metastable excimers-Hg₂ as an energy storage medium // IEEE. J. Quant. Electr. 1979. V. QE-15. № 5. P. 301–310.
4. Климкин В.М., Соколов В.Г., Федорищев В.Н. Лазер на парах ртути с оптической накачкой // Тез. докл. Всесоюз. конф. “Инверсная заселенность и генерация на переходах атомах и молекулах”. Ч. 1. Томск, 1986. С. 90.
5. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 342 с.
6. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976. 558 с.
7. Градусова С.А. Рефрактометрические измерения оптических жидкостей в УФ диапазоне спектра // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 10. С. 70–72.
8. Philips R.A. Temperature variation of the index of refraction of ADP, KDP, and Deuterated KDP // JOSA. 1966. V. 56. № 5. P. 629–632.