

Деактивация $6s$ - и $6s'$ -состояний атома ксенона при столкновениях с атомами гелия, аргона и ксенона

Л.В.Семенова, Н.Н.Устиновский, И.В.Холин

Обобщен цикл публикаций, посвященных исследованию процессов столкновительной деактивации атомов Хе, находящихся в $6s$ - и $6s'$ -состояниях, в Ar–Xe- и He–Xe-смесях высокого давления с малым содержанием Хе. Изучались процессы тушения уровней 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 в двухчастичных соударениях $Xe^ + Ar(He) \rightarrow \text{продукты} + Ar(He)$, трехчастичных соударениях $Xe^* + 2Ar(2He) \rightarrow ArXe^*(HeXe^*) + Ar(He)$ и в трехчастичных соударениях $Xe^* + Xe + Ar(He) \rightarrow Xe_2^* + Ar(He)$. Возбуждение исследуемых газовых сред производилось пучком быстрых электронов. Измерения выполнены с использованием методики абсорбционного зондирования и основаны на анализе временного хода концентраций исследуемых возбужденных состояний в послесвечении электронного пучка. Измерены константы скоростей 24 плазмохимических реакций, из них 17 – впервые.*

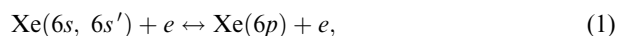
Ключевые слова: ксенон, столкновительная деактивация, лазеры на инертных газах, лазеры высокого давления.

1. Введение

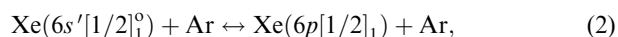
Работа посвящена экспериментальному исследованию процессов деактивации возбужденных атомов ксенона, находящихся в $6s$ - и $6s'$ - состояниях, при столкновениях с невозбужденными атомами аргона, гелия и самого ксенона. Изучались те двух- и трехчастичные плазмохимические реакции, которые являются преобладающими в смесях газов с малыми относительными концентрациями ксенона. Исследования такого рода носят фундаментальный характер и имеют в то же самое время весьма важное прикладное значение, в частности для нового, интенсивно развивающегося класса мощных лазеров ближней ИК области спектра на плотных смесях инертных газов (см. обзор [1]).

Резкая активизация исследований различных плазмохимических процессов в смесях инертных газов высокого давления наблюдалась с начала 70-х гг. прошлого века в связи с бурным развитием эксимерных лазеров УФ диапазона длин волн [2, 3]. Анализ литературы показывает, однако, что и к настоящему времени многие из этих реакций изучены недостаточно. По этой причине попытки количественного описания кинетических процессов в лазерах на атомарных $5d$ – $6p$ -переходах атома Хе [4–6] (наиболее перспективных из всех лазеров высокого давления на инертных газах) наталкивались на требование более точных экспериментальных данных по константам скоростей элементарных плазмохимических процессов, в частности реакций столкновительного тушения нижних возбужденных состояний атома Хе в газовых смесях Ar–Xe, He–Xe и He–Ar–Xe, являющихся активными средами таких лазеров [1, 7–13].

Дело в том, что эти реакции, определяя населенности $6s$ - и $6s'$ -состояний, оказывают существеннейшее влияние на всю лазерную кинетику. Так, при электроионизационном возбуждении наиболее интересных Ar–Xe-смесей накачка лазерных переходов Хе осуществляется не из основного, а из этих возбужденных состояний, нарабатанных в активной среде под действием пучка быстрых электронов [1]. Именно этим механизмом (см. также [14]) определяется высокая эффективность Ar–Xe-лазерных систем. Кроме того, поскольку $6s$ - и $6s'$ -состояния связаны с $6p$ -состояниями атома Хе, относящимися к системе нижних лазерных уровней, быстрыми реакциями электронного обмена по разрешенным переходам типа



а резонансный уровень $6s'[1/2]_1^{\circ}(^1P_1)$ еще и быстрыми столкновительными реакциями типа



(см., напр., [15]), то процессы столкновительной деактивации оказываются одним из основных каналов опустошения нижних лазерных уровней в течение всего импульса накачки.

По всем этим причинам в 1990 г. в возглавляемом академиком Н.Г. Басовым Отделении квантовой радиоп физики Физического института им. П.Н.Лебедева РАН была поставлена настоящая работа (см. также [16–19]). Эксперименты проводились на лазерной установке «Тандем» [1] при возбуждении различных Ar–Xe- и He–Xe-газовых сред пучком быстрых электронов. Измерения констант скоростей 24 плазмохимических реакций ((3)–(26), табл.1, 2) были выполнены с использованием методики абсорбционного зондирования и основаны на анализе временного хода концентраций исследуемых возбужденных состояний.

Л.В.Семенова, Н.Н.Устиновский, И.В.Холин. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Поступила в редакцию 12 мая 2003 г.

Табл.1. Константы скоростей столкновительной дезактивации 6s-уровней атома ксенона в Ar–Xe-смеси.

Реакция	Константа скорости*	Литература	Номер реакции
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + \text{Xe} + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ar}$	7×10^{-32}	[30]	(3)
	8.3×10^{-32}	[31]	
	$(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + \text{Xe} + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ar}$	$(3.2 \pm 0.3) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	(4)
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + \text{Xe} + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ar}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-31}$	[21]	(5)
	4.5×10^{-32}	[31]	
	$(8.6 \pm 0.4) \times 10^{-32}$	[33]	
	$(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s[3/2]_2^0)^3P_2 + \text{Xe} + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Ar}$	2.3×10^{-32}	[20]	(6)
	$(2.15 \pm 0.25) \times 10^{-32}$	[21]	
	2.6×10^{-32}	[31]	
	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-31}$	[33]	
	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + 2\text{Ar} \rightarrow \text{ArXe}^* + \text{Ar}$	$< 10^{-35}$	Настоящая работа	(7)
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + 2\text{Ar} \rightarrow \text{ArXe}^* + \text{Ar}$	$< 10^{-35}$	Настоящая работа	(8)
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + 2\text{Ar} \rightarrow \text{ArXe}^* + \text{Ar}$	$< 10^{-35}$	Настоящая работа	(9)
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_2 + 2\text{Ar} \rightarrow \text{ArXe}^* + \text{Ar}$	$(3 \pm 3) \times 10^{-34}$	[23]	(10)
	$< 10^{-35}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}(6s', 6s) + \text{Ar}$	$(8.5 \pm 5.0) \times 10^{-12}$	[15]	(11)
	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	[32]	
	$< 2.1 \times 10^{-14}$	[17]	
	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-14}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}(6s', 6s) + \text{Ar}$	$\sim 5 \times 10^{-14}$	[15]	(12)
	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^{-15}$	[32]	
	$< 9.7 \times 10^{-15}$	[17]	
	$(8.1 \pm 0.9) \times 10^{-15}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}(6s) + \text{Ar}$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-14}$	[21]	(13)
	1.7×10^{-14}	[22]	
	3.0×10^{-14}	[31]	
	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-13}$	[32]	
	$< 9 \times 10^{-15}$	[16]	
	$(3.2 \pm 1.5) \times 10^{-15}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s[3/2]_2^0)^3P_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{Xe}(6s) + \text{Ar}$	$(8.3 \pm 1.5) \times 10^{-17}$	[21]	(14)
	$(5.0 \pm 0.7) \times 10^{-16}$	[23]	
	$(7.3 \pm 0.9) \times 10^{-16}$	[33]	
	$< 2.5 \times 10^{-15}$	[16]	
	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-16}$	Настоящая работа	

*Константы скорости реакций (3)–(10) измеряются в $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, реакций (11)–(14) – в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Табл.2. Константы скоростей столкновительной дезактивации 6s-уровней атома ксенона в He–Xe-смеси.

Реакция	Константа скорости*	Литература	Номер реакции
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{He}$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	(15)
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{He}$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	(16)
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{He}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	(17)
$\text{Xe}(6s[3/2]_2^0)^3P_2 + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{He}$	1.4×10^{-32}	[20]	(18)
	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-32}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + 2\text{He} \rightarrow \text{HeXe}^* + \text{He}$	$< 2 \times 10^{-35}$	Настоящая работа	(19)
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + 2\text{He} \rightarrow \text{HeXe}^* + \text{He}$	$< 2 \times 10^{-35}$	Настоящая работа	(20)
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + 2\text{He} \rightarrow \text{HeXe}^* + \text{He}$	$< 10^{-35}$	Настоящая работа	(21)
$\text{Xe}(6s[3/2]_2^0)^3P_2 + 2\text{He} \rightarrow \text{HeXe}^* + \text{He}$	$< 2 \times 10^{-35}$	Настоящая работа	(22)
$\text{Xe}(6s'[1/2]_1^0)^1P_1 + \text{He} \rightarrow \text{Xe}(6s', 6s) + \text{He}$	$\sim 1.2 \times 10^{-13}$	[15]	(23)
	$< 3 \times 10^{-15}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s'[1/2]_0^0)^3P_0 + \text{He} \rightarrow \text{Xe}(6s', 6s) + \text{He}$	$\sim 5 \times 10^{-13}$	[15]	(24)
	$< 2.5 \times 10^{-15}$	Настоящая работа	
$\text{Xe}(6s[3/2]_1^0)^3P_1 + \text{He} \rightarrow \text{Xe}(6s) + \text{He}$	$< 3 \times 10^{-15}$	Настоящая работа	(25)
$\text{Xe}(6s[3/2]_2^0)^3P_2 + \text{He} \rightarrow \text{Xe}(6s) + \text{He}$	$< 10^{-15}$	Настоящая работа	(26)

*Константы скорости реакций (15)–(22) измеряются в $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, реакций (23)–(26) – в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

2. Исследования столкновительного тушения в ксеноновых смесях

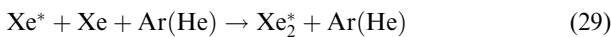
Первые измерения интересующих нас констант скоростей столкновительного тушения возбужденного Хе в Хе–Хе- и Ar–Хе-смесях высокого давления были выполнены в работе [20]. Исследовались смеси с парциальным давлением ксенона от 260 до 2580 Тор при давлении буферного газа от нуля до 1.95×10^4 Тор, которые возбуждались релятивистским электронным пучком с длительностью импульса 2 нс. В эксперименте отслеживался временной ход ВУФ люминесценции на длине волны $\lambda = 173$ нм, которая соответствует переходам с нижних колебательных уровней эксимерных состояний Xe_2^* ($1,3\Sigma_u^+$) в основное состояние Xe_2 ($1\Sigma_g$) (так называемый второй континуум излучения инертных газов). Сигнал люминесценции имел колоколообразную форму с крутым передним и более пологим задним фронтом. Временной ход переднего фронта с хорошей точностью описывался экспоненциальной зависимостью с показателем

$$1/\tau = \{k_1[\text{Xe}] + k_2[\text{Ar}] \text{ (или [He])}\} [\text{Xe}], \quad (27)$$

где полученные в эксперименте постоянные k_1 и k_2 интерпретировались как константы скоростей передачи энергии возбуждения от Xe^* к эксимеру Xe_2^* в реакции



и в исследуемых в нашей работе реакциях



соответственно. Поскольку релаксационные потоки с различных $6s$ -состояний атома Хе (см. рис. 1) в эксперименте разделены не были, представляется разумным полученные значения для k_2 , равные 2.3×10^{-32} и 1.4×10^{-32} см 3 ·с $^{-1}$, приписать реакциям, наиболее медленным из данной группы (реакции (6) и (18) в табл.1 и 2).

Сходная методика измерений с возбуждением электронным пучком использовалась в работе [21]. Исследовались Ar–Хе-смеси, в которых концентрация Хе варьировалась в диапазоне $8.4 \times 10^{13} - 2.67 \times 10^{17}$ см $^{-3}$, а концентрация Ar – от 5.1×10^{19} до 2.9×10^{20} см $^{-3}$. В эксперименте контролировался временной ход ВУФ люминесценции в спектральных диапазонах в районе $\lambda \sim 147$ нм (первый континуум излучения) и $\lambda \sim 173$ нм (второй континуум). В затухании люминесценции с $\lambda \sim 147$ нм наблюдались быстрая и медленная компоненты, причем временной ход медленной компоненты был идентичен поведению люминесценции с $\lambda \sim 173$ нм. Быстрая компонента излучения приписывалась переходам из верхних колебательных уровней состояния Xe_2^* ($1\Sigma_u^+$), коррелирующим с $3P_1$ -состоянием атома Хе (резонансное излучение на атомарном переходе ксенона $3P_1 - 1S_0$ полагалось плененным), в то время как медленная компонента считалась обусловленной передачей энергии возбуждения с метастабильного уровня $3P_2$. При анализе экспериментальных зависимостей скоростей затухания от концентраций Ar и Хе были получены значения 2.1×10^{-31} и 2.15×10^{-32} см 6 ·с $^{-1}$ для констант скоростей трехчастичных реакций (5) и (6) и 1.5×10^{-14} и 8.3×10^{-17} см 3 ·с $^{-1}$ для двухчастичных реакций (13) и (14).

Изучению реакции (13) была посвящена также работа [22], где резонансное состояние $3P_1$ атома Хе селективно

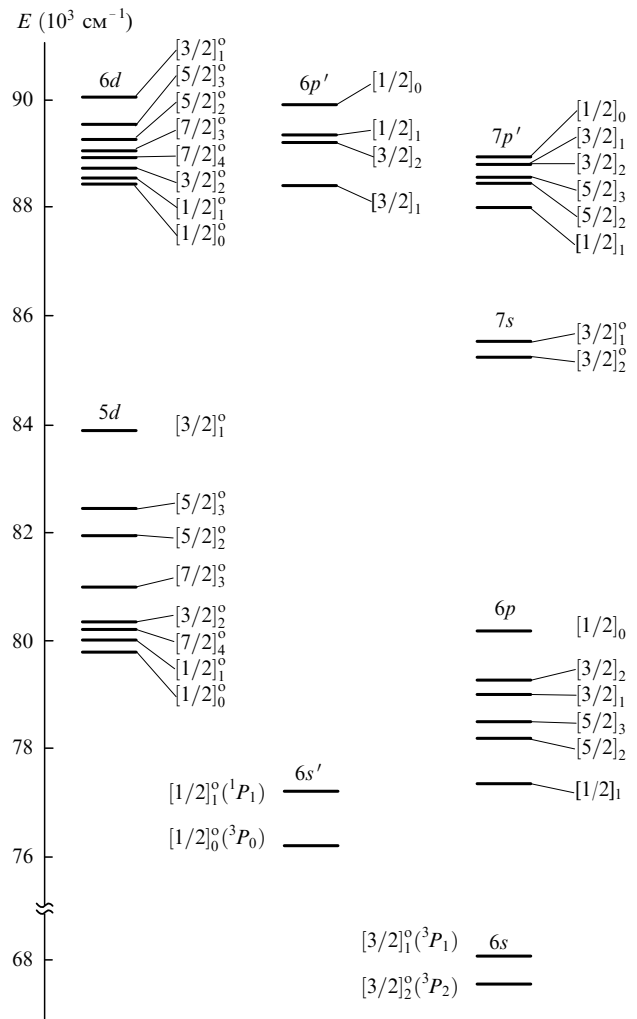


Рис.1. Структура возбужденных уровней атома ксенона.

возбуждалось ВУФ излучением ксеноновой лампы с $\lambda = 147$ нм. В эксперименте отслеживалась интенсивность люминесценции на длине волны $\lambda = 173$ нм излучения эксимера Xe_2^* . Исследовались смеси с парциальным давлением ксенона в несколько торр при давлении аргона до 10^3 Тор. Предполагалось, что скорость реакции (5) невелика и наблюдаемые скорости дезактивации исследуемого состояния полностью определяются реакцией (13) с константой скорости 1.7×10^{-14} см 3 ·с $^{-1}$.

В работе [23] кинетические процессы в Ar–Хе-смесях исследовались с помощью метода абсорбционного зондирования. Полное давление не превышало нескольких торр. Измерения проводились в потоке газовой смеси, движущейся с известной скоростью и возбуждаемой на входе в измерительную камеру тлеющим электрическим разрядом. Временной ход концентрации исследуемого в работе метастабильного состояния $\text{Xe}(3P_2)$ отслеживался по уменьшению коэффициента поглощения зондирующего излучения (на одном из $6p - 6s$ -переходов, соответствующих этому состоянию) по мере удаления газового потока от источника возбуждения. Анализ получаемых таким образом экспериментальных временных зависимостей позволил авторам определить константы скоростей двух- и трехчастичного тушения $\text{Xe}(3P_2)$ -состояния атомами Ar. Для реакций (10) и (14) были получены значения 3×10^{-34} см 6 ·с $^{-1}$ и 5.0×10^{-16} см 3 ·с $^{-1}$ соответственно.

Отметим, что при анализе кинетических процессов в активных средах лазеров на ИК переходах Хе (см., напр., [5, 24, 25]) и УФ эксимерных лазеров (напр., [26, 27]) для реакции (10) часто используются приведенные в монографии [2] значения констант скоростей 10^{-33} см⁶·с⁻¹ (приведена в [2] со ссылкой на оригинальное сообщение [28]) и 7×10^{-34} см⁶·с⁻¹ (ссылка на [29]). Использование таких, явно завышенных, значений основано на чистом недоразумении, поскольку авторы [28] при публикации своих результатов в [23] остановились, как мы видели, на вдвое меньшем значении, а в работе [29] реакция (10) вообще не обсуждалась.

В работе [15], посвященной процессам столкновительной дезактивации *br*-уровневой атома Хе, были также получены интересные нас данные по тушению *bs'*-уровней в двухчастичных столкновениях с Аг и Не. Возбуждение исследуемых *br*-уровней производилось излучением перестраиваемого лазера на красителе в режиме двухфотонного поглощения. При измерениях регистрировался временной ход ИК люминесценции на подходящих *br* – *bs*-переходах. Анализ динамики населенностей *bs'*-состояний проводился опосредованно при построении адекватной эксперименту кинетической модели, где интересные нас константы скоростей реакций (11) – 8.5×10^{-12} см³·с⁻¹, (12) – 5×10^{-14} см³·с⁻¹, (23) – 1.2×10^{-13} см³·с⁻¹ и (24) – 5×10^{-13} см³·с⁻¹ являлись параметрами аппроксимации.

В работах [30, 31] изучались процессы дезактивации в Аг–Хе-смесях. Возбуждение газов осуществлялось пучком α -частиц. В [31] исследовалась динамика широкополосного эксимерного излучения ксенона во втором континууме и излучения на атомных переходах с резонансных ¹P₁- и ³P₁-уровней в основное состояние ($\lambda = 129.6$ и 147.0 нм соответственно). В работе [30] анализировалась динамика ИК излучения атомарного ксенона на двух межмультиплетных *br* – *bs*-переходах с $\lambda = 826$ и 980 нм. В результате проведенных измерений были получены константы скоростей 4.5×10^{-32} и 2.6×10^{-32} см⁶·с⁻¹ [31] соответственно для реакций (5) и (6) и $(7 - 8) \times 10^{-32}$ см⁶·с⁻¹ [30, 31] для реакции (3).

В работе [32] резонансные состояния ³P₁ и ¹P₁ атома Хе возбуждались короткими импульсами монохроматического синхротронного излучения. Исследовались Аг–Хе-смеси с весьма малым относительным содержанием Хе, на уровне одной миллионной, и при необычайно высоких полных давлениях (в диапазоне 14–71 атм). Считалось, что в таких условиях столкновения с участием атомов Хе незначительны и ударная дезактивация Хе* осуществляется за счет двойных и тройных соударений с атомами буферного газа. При измерениях исследовался временной ход широкополосного излучения с $\lambda \sim 130$ и 147.9 нм, интерпретируемого авторами как излучение гетероядерных комплексов, образующихся из Аг и Хе* при их ван-дер-ваальсовом взаимодействии. На обеих спектральных компонентах в затухании присутствовали быстрая и медленная временные составляющие. Была построена компьютерная кинетическая модель протекающих дезактивационных процессов. При численной подгонке результатов моделирования к данным эксперимента в качестве варьируемых параметров были определены константы скоростей реакций (11), (13) – соответственно 1.5×10^{-12} и 4.0×10^{-13} см³·с⁻¹ (значения, обусловленные, по-видимому, быстрыми составляющими измеряемого радиационного сигнала) и реакции (12) –

3.6×10^{-15} см³·с⁻¹ (значение, соответствующее его медленной компоненте).

В последней из рассматриваемых нами в данном разделе работ [33] возбуждение резонансных состояний ³P₁ атомов Хе и Кг также осуществлялось селективно короткими световыми импульсами, в данном случае с помощью лазера на красителе за счет трехфотонного поглощения лазерных квантов. Исследовались Аг–Кг-, Кг–Хе- и интересные нас Аг–Хе-смеси при общем давлении до 1000 Торр и парциальном давлении рабочего газа в десятки торр. В эксперименте отслеживался временной ход ВУФ люминесценции с возбужденного резонансного уровня в смесях с Хе на длине волны $\lambda = 147$ нм. Процесс затухания ВУФ люминесценции описывался суммой двух экспонент, соответствующих, по интерпретации авторов, дезактивации ³P₁- и ³P₂-состояний ксенона. При численном анализе зависимостей экспериментальных скоростей затухания от концентрации Хе и Аг определены константы скоростей реакций (5) – 8.6×10^{-32} см⁶·с⁻¹, (6) – 1.5×10^{-31} см⁶·с⁻¹ и (14) – 7.3×10^{-16} см³·с⁻¹. В то же время в пределах точности измерений никакого вклада в процесс дезактивации уровня ³P₁ двухчастичной реакции (13) обнаружено не было.

3. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на двухкаскадной электроионизационной лазерной установке «Тандем» [1]. Константы скоростей плазмохимических реакций, представленных в табл. 1 и 2, определялись нами по измерениям характерных времен распада соответствующих *bs*- и *bs'*-состояний в послесвечении мощного пучка быстрых электронов методом абсорбционного зондирования. Для этого исследовалась динамика поглощения просвечивающего импульса на длине волны одного из *p* – *s*-переходов, отвечающих исследуемому состоянию. В описываемых экспериментах измерения времен распада уровней *bs'*[1/2]₁^o(¹P₁), *bs'*[1/2]₀^o(³P₀), *bs*[3/2]₁^o(³P₁) и *bs*[3/2]₂^o(³P₂) проводились на семи переходах (см. рис.1 и табл.3), обладающих большими силами осциллятора и лежащих в спектральном диапазоне, соответствующем области достаточно высокой чувствительности использовавшегося фотоприемника.

Оптическая схема измерений приведена на рис.2. Источником зондирующего сигнала служил широкополосный источник света 1 с формой импульса излучения, близкой к трапецидальной (длительность «плато» ~ 15 мкс). На выходе из источника излучение коллимировалось в пучок диаметром 50 мм и после прохождения через измерительную камеру 3 с исследуемой смесью собиралось на входную щель светосильного монохроматора 5 с дифракционной решеткой 600 штр./мм в качестве дис-

Табл.3. Переходы атома ксенона, использованные в абсорбционных экспериментах.

Переход Хе	λ (нм)
<i>br</i> '[3/2] ₁ – <i>bs</i> '[1/2] ₁ ^o	893.1
<i>br</i> '[3/2] ₂ – <i>bs</i> '[1/2] ₁ ^o	834.7
<i>br</i> '[1/2] ₁ – <i>bs</i> '[1/2] ₀ ^o	764.2
<i>br</i> [5/2] ₂ – <i>bs</i> [3/2] ₁ ^o	992.3
<i>br</i> [1/2] ₀ – <i>bs</i> [3/2] ₁ ^o	828.0
<i>br</i> [1/2] ₁ – <i>bs</i> [3/2] ₂ ^o	980.0
<i>br</i> [5/2] ₃ – <i>bs</i> [3/2] ₂ ^o	881.9

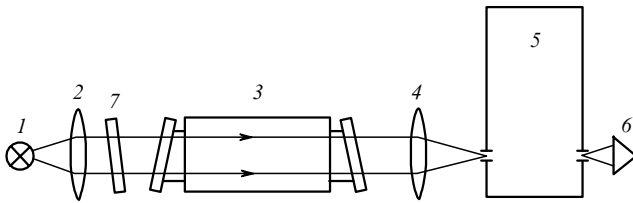


Рис.2. Оптическая схема абсорбционных измерений:

1 – импульсный источник света ИСИ-1; 2 – коллимирующая линза; 3 – измерительная камера; 4 – фокусирующая линза; 5 – светосильный монохроматор МДР-2; 6 – фотоприемник ФД-10ГА; 7 – светофильтр КС-18.

пергирующего элемента. Излучение, прошедшее через настроенный на исследуемую длину волны монохроматор, регистрировалось с помощью скоростного германиевого фотодиода δ и запоминающего осциллографа С8-13. Для отстройки от излучения во втором порядке дифракции устанавливался светофильтр 7. Временное разрешение системы регистрации было не хуже 100 нс.

Большая часть экспериментов проводилась на лазере с нагревным катодом электронной пушки импульсной лазерной установки «Тандем» (подробнее см. в [1]). Питание электронной пушки осуществлялось импульсами напряжения П-образной формы. Электронный пучок сечением 10×100 см с длительностью импульса 3–10 мкс и энергией электронов ~ 250 кэВ вводился в измерительную камеру перпендикулярно ее оптической оси через титановую фольгу толщиной 20 мкм. Плотность электронного тока j регулировалась и могла достигать 400 мА/см². При необходимости (например, при чрезмерном поглощении зондирующего импульса в исследуемой среде) продольный размер электронного пучка и соответственно длина активной области L могли быть уменьшены с помощью металлических экранов, устанавливаемых внутри электронной пушки на пути распространения электронов. Часть экспериментов была проведена на лазере с холодным катодом электронной пушки. В этом случае импульс тока имел колоколообразную форму с длительностью ~ 2.5 мкс по основанию.

Измерительная камера была выполнена из нержавеющей стали. Перед напуском исследуемых газов она откачивалась через азотную ловушку до вакуума $\sim 10^{-5}$ Тор; натекание в камеру не превышало 10^{-3} Тор/ч. Исследовалась смесь аргона марки ВЧ (чистота 99.998 %) или гелия марки А (чистота 99.995 %) с небольшим количеством ксенона марки ВЧ (чистота 99.9992 %).

На рис.3 приведена одна из осциллограмм импульса поглощения зондирующего излучения, полученная при работе на установке с нагревным катодом. Каждая такая осциллограмма формировалась путем наложения на экране запоминающего осциллографа С8-13 трех сигналов от фотоприемника. Сигнал 1, регистрируемый при выключенном источнике зондирующего излучения, представляет собой линию развертки (нулевое пропускание сигнала), сигнал 2, полученный при включенном источнике зондирующего излучения и выключенной электронной пушке, соответствует стопроцентному пропусканию излучения, сигнал 3, полученный при включенном источнике и включенной электронной пушке, показывает уровень пропускания излучения в возбужденной среде. При этом сравнение амплитуд сигналов 2 и 3, соответствующих сигналам на входе и на выходе из возбужденной

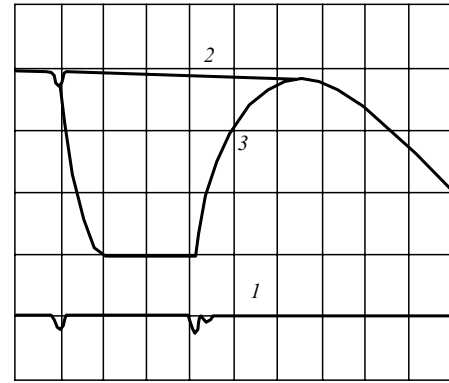


Рис.3. Осциллограмма импульса поглощения излучения с $\lambda = 828$ нм в смеси Ar : Xe = 99 : 1 с давлением $p = 3$ атм при плотности электронного тока $j = 400$ мА/см² (развертка 2 мкс/дел.).

активной среды, позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания на длине волны настройки монохроматора.

Применимость метода абсорбционного зондирования в значительной степени определяется соотношением между спектральной шириной зондируемого перехода и шириной аппаратной функции спектрального прибора. В нашем случае при размерах входной и выходной щелей монохроматора ~ 0.1 мм, обеспечивающих удовлетворительное отношение сигнал/шум в измерительном тракте, спектральное разрешение в исследуемом диапазоне давлений оказывалось соизмеримым с полушириной оптического перехода. В этой ситуации закон Бугера – Ламберта – Бера, вообще говоря, не выполняется. Однако известно, что в случае только инструментальных искажений оказывается возможным использовать эмпирическую (так называемую модифицированную) форму закона Ламберта – Бера [34, 35], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с коэффициентом поглощения k_{ab} , пропорциональным концентрации исследуемого состояния, соотношением

$$\ln T^{-1} = (k_{ab}L)^\gamma, \quad (30)$$

где безразмерный фактор γ в зависимости от отношения полуширин линии поглощения к аппаратной функции монохроматора может принимать значения от 1 до 0.5.

Для каждого из исследуемых переходов фактор γ определялся экспериментально. При фиксированных параметрах газовой смеси и уровня накачки в некоторый заданный момент времени t_0 относительно начала импульса электронного тока (коэффициент k_{ab} фиксирован) закон Ламберта – Бера может быть записан в виде зависимости коэффициента пропускания зондирующего сигнала T_0 от длины активной области L :

$$\ln \ln T_0^{-1} = \text{const} + \gamma \ln L. \quad (31)$$

На всех переходах из табл.3 в диапазоне $T_0 = 0.15 - 0.85$ для всех таких зависимостей экспериментальные точки с удовлетворительной точностью ложились на прямые, что указывало на справедливость представления (31) и позволяло по наклону этих прямых вычислять конкретные значения γ (в большинстве случаев коэффициент γ оказывался близким к 0.5).

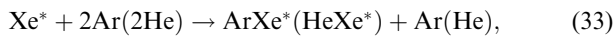
4. Эксперимент

Из четырех исследуемых в данной работе $6s$ - и $6s'$ -уровней атома Хе (см. рис.1) два являются метастабильными и два – резонансными. Однако при высоких давлениях ксенонсодержащих газовых сред спонтанное ВУФ излучение возбужденных резонансных уровней оказывается полностью пленным, и они также могут считаться метастабильными. В результате расселение рассматриваемых возбужденных состояний полностью определяется процессами столкновительной дезактивации при взаимодействии Xe^* с невозбужденными атомами Хе, Не и Аг.

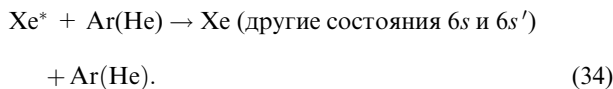
В рабочих смесях Аг–Хе- и Не–Хе-лазеров, характеризующихся достаточно малыми относительными концентрациями ксенона (менее 1/50), влиянием реакций типа



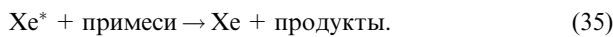
и (28) на дезактивацию можно пренебречь. Тогда после окончания импульса накачки и завершения рекомбинационных и релаксационных процессов, заселяющих $6s$ - и $6s'$ -состояния, скорости их дезактивации будут определяться трехчастичными столкновениями с атомами аргона, гелия и ксенона в квадратичных по давлению реакциях (29) и



а также в линейных по давлению реакциях



Однако при определении констант скоростей реакций (34) следует иметь в виду, что получаемые в эксперименте константы являются, вообще говоря, оценкой сверху, поскольку нужно также учитывать реакции столкновения возбужденного ксенона с атомами и молекулами примесей



Концентрации примесей в используемых нами газах были, как мы видели, невысоки, однако при работе установки воздействие электронного пучка может приводить к неконтролируемому загрязнению рабочего объема молекулами, адсорбированными на внутренних поверхностях измерительной камеры. Причем из-за больших сечений взаимодействия даже при невысоких концентрациях этих неконтролируемых молекулярных добавок вклад реакций (35), в принципе, может быть весьма заметным.

Таким образом, концентрации возбужденных состояний атома Хе после завершения процессов рекомбинации и релаксации описываются дифференциальным уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Xe}^*]}{dt} = & -(k_{34} + k_m M)[\text{Ar}][(\text{He})][\text{Xe}^*] \\ & - k_{29}[\text{Xe}][\text{Ar}][(\text{He})][\text{Xe}^*] - k_{33}[\text{Ar}]^2[(\text{He})^2][\text{Xe}^*], \end{aligned} \quad (36)$$

а временной ход населенностей каждого из этих состояний может быть представлен в виде

$$[\text{Xe}^*](t) = N_0 \exp(-t/\tau_d), \quad (37)$$

где

$$\begin{aligned} \tau_d^{-1} = & (k_{34} + k_m M)[\text{Ar}][(\text{He})] + k_{29}[\text{Xe}][\text{Ar}][(\text{He})] \\ & + k_{33}[\text{Ar}]^2[(\text{He})^2] \end{aligned} \quad (38)$$

– скорость дезактивации рассматриваемого состояния; k_{29} и k_{33} – константы скоростей эксимеризации в реакциях (29) и (33) соответственно; k_{34} – константа скорости двухчастичной релаксации (34); k_m – константа скорости реакции тушения на примесях в реакции (35); M – относительное содержание примеси в исследуемой смеси. При этом логарифмирование соотношения (30) с учетом экспоненциальной зависимости (37) для $[\text{Xe}^*](t)$ приводит к простому выражению

$$\ln \ln T^{-1} = \text{const} - \gamma t / \tau_d \quad (39)$$

для временного хода коэффициента пропускания зондирующего сигнала T в послесвечении.

На рис.4 представлены характерные экспериментальные зависимости $\ln \ln T^{-1}$ от времени, полученные в смеси Не:Хе = 75:1 для уровня 3P_2 при обработке по точкам задних фронтов осциллограмм импульсов поглощения зондирующего излучения с $\lambda = 881.9$ нм (время отсчитывается от момента окончания импульса электронного пучка). Видно, что через ~ 1 мкс после прекращения электронного тока экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на прямые. Это обстоятельство подтверждает применимость в данном случае модифицированного закона Ламберта–Бера и правильность используемой кинетической модели. Аналогичные зависимости были сняты для всех исследуемых уровней ксенона в Аг–Хе- и Не–Хе-смесях с соотношением компонентов от 50:1 до 1000:1 в диапазоне давлений p от 1 до 3–4 атм. При этом в соответствии с (39) тангенс угла наклона полученных прямых с учетом фактора γ задавал скорость дезактивации исследуемого состояния τ_d^{-1} для соответствующих экспериментальных условий.

Для определения вклада той или иной плазмохимической реакции в скорость дезактивации для каждой Аг–Хе- и Не–Хе-смеси получаемые таким образом экспери-

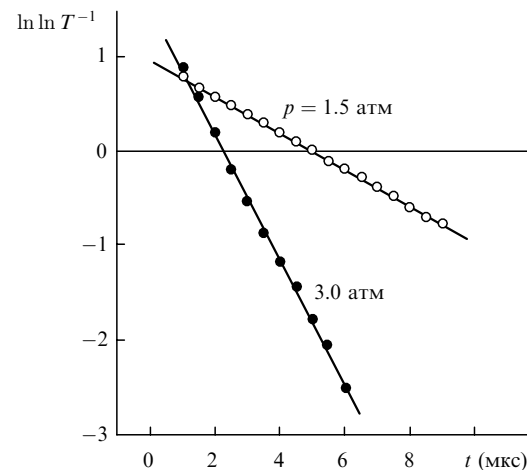


Рис.4. Временные зависимости $\ln \ln T^{-1}$ для уровня $6s[3/2]_2$ ($\lambda = 881.9$ нм) на заднем фронте импульса поглощения в смеси Не:Хе = 75:1 при разных давлениях.

ментальные значения τ_d^{-1} удобно представить в виде зависимости от концентрации буферного газа величины τ_d^{-1} [буферный газ] $^{-1}$, т. е. в виде скорости деактивации, приведенной к концентрации аргона или гелия (для случая тушения уровня 3P_2 в гелиевых смесях характерные зависимости такого вида показаны на рис.5). При этом в соответствии с ожидаемым согласно выражению (38) линейным характером зависимостей

$$\tau_d^{-1}[\text{Ar}]^{-1}([\text{He}]^{-1}) = (\delta k_{29} + k_{33})[\text{Ar}][\text{He}] + (k_{34} + k_m M) \quad (40)$$

($\delta = [\text{Xe}]/([\text{Xe}] + [\text{Ar}][\text{He}])$ – относительное содержание ксенона в смеси) экспериментальные точки оказались лежащими на прямых. Точки пересечения этих прямых с осью ординат дают константы скоростей линейных по концентрации буферного газа реакций (34) (реакции (11)–(14) в табл.1 и реакции (23)–(26) в табл.2), а тангенсы угла наклона – численные значения для выражения

$$\delta k_{29} + k_{33}, \quad (41)$$

являющегося суперпозицией констант скоростей трехчастичных реакций (29) и (33).

Как мы уже говорили, полученные значения констант скоростей реакций (34) являются, вообще говоря, оценками сверху с точностью до неизвестной нам величины $k_m M$. Именно так следует интерпретировать результаты, полученные в наших первых работах из цикла публикаций на данную тему [16, 17]. Однако в дальнейшем чистоте эксперимента уделялось особое внимание: всегда использовались чистые газы, перед каждым опытом производилась откачка измерительной камеры через азотную ловушку до вакуума $\sim 10^{-5}$ Тор. Главное, набирая необходимую статистику, мы внимательно следили, чтобы количество «выстрелов» в каждой экспериментальной серии было минимальным и воздействие электронного пучка не приводило к сколько-нибудь заметной наработке в активной среде посторонних примесей. По этой причине авторы считают, что константы скоростей реакций, представленные в данной работе, близки к своим истинным значениям.

Разделение констант скоростей трехчастичных, квадратичных по давлению, процессов проводилось в три этапа. На первом этапе для каждого исследуемого уров-

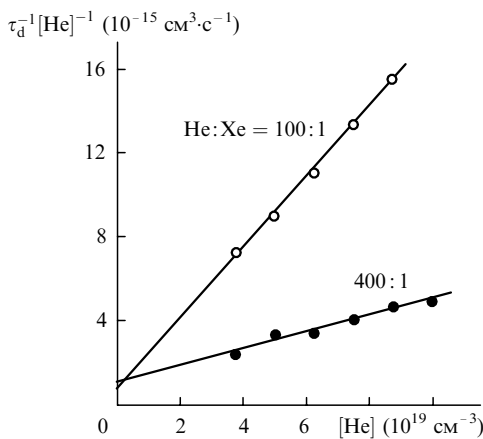


Рис.5. Зависимости приведенных скоростей деактивации $\tau_d^{-1}[\text{He}]^{-1}$ для уровня $6s[3/2]_2^0$ от концентрации гелия в смесях He–Xe разного состава.

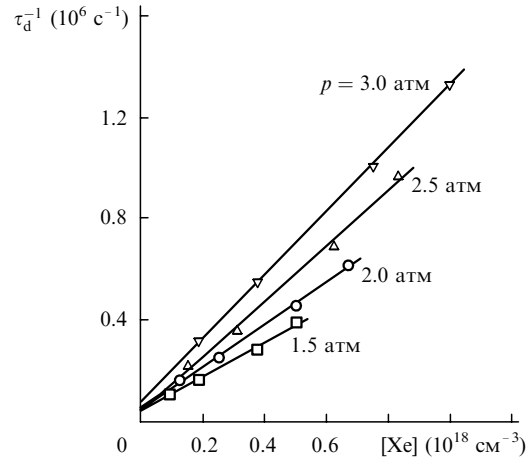


Рис.6. Зависимости скорости деактивации τ_d^{-1} уровня $6s[3/2]_2^0$ в He–Xe-смеси от концентрации ксенона для разных давлений.

ня ксенона по результатам измерений величин τ_d^{-1} в смесях разного состава для нескольких фиксированных давлений (т. е. фиксированных концентраций буферного газа, поскольку в исследовавшихся смесях с малым относительным содержанием ксенона парциальное давление аргона (или гелия) практически совпадает с полным давлением смеси) были построены зависимости скоростей деактивации от концентрации ксенона (рис.6). При этом, как и следует из выражения (38), экспериментальные точки с хорошей точностью ложились на прямые, тангенс угла наклона которых для каждой концентрации буферного газа определяет величину произведения $k_{29}[\text{Ar}]$ (или $k_{29}[\text{He}]$).

На втором этапе было выполнено построение зависимостей найденных таким образом произведений от концентрации буферного газа (рис.7). Построение показало, что полученные точки хорошо ложатся на прямые, выходящие из начала координат. Вычисление тангенса угла наклона этих прямых позволило определить константы k_{29} для реакций (3)–(6) в табл.1 и реакций (15)–(18) в табл.2.

На третьем этапе для каждой исследовавшейся смеси из суперпозиции (41) вычиталось произведение δk_{29} , что позволяло вычленить константы скоростей k_{33} для реакций (7)–(10) в табл.1 и реакций (19)–(22) в табл.2. Поскольку во всех случаях полученные в результате этой

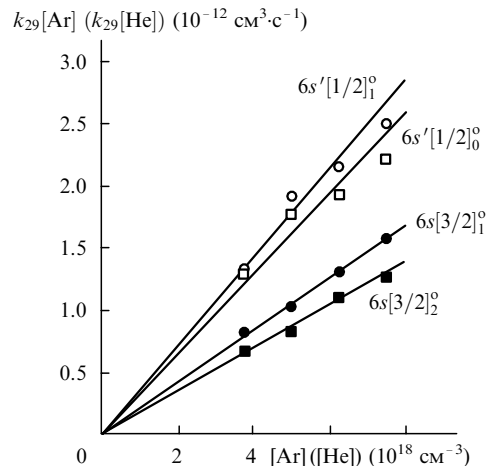


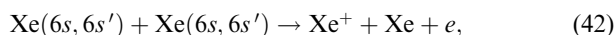
Рис.7. Зависимости k_{29} от концентрации аргона (светлые точки) или гелия (темные точки) для разных уровней ксенона.

процедуры значения в пределах экспериментальной точности измерений (в нашем случае $(1 - 2) \times 10^{-35} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) оказались равными нулю, представленные в табл.1, 2 константы скоростей для k_{33} являются, естественно, оценками сверху.

5. Обсуждение результатов измерений

При анализе осциллограмм импульсов поглощения предполагалось, что обработка «хвостов» осциллограмм производится после завершения всех рекомбинационных и релаксационных процессов, за счет которых и происходит первоначальное заселение исследуемого уровня из вышележащих состояний. Вместе с тем следует иметь в виду, что если характерное время дезактивации какого-либо из таких вышележащих состояний окажется больше времени дезактивации исследуемого уровня, то независимо от используемой методики проводимые измерения будут относиться к самому медленному из обсуждаемых процессов. Однако, поскольку как в $\text{Ag}-\text{Xe}$, так и в $\text{He}-\text{Xe}$ -смесях (табл.1 и 2 соответственно) измеряемые нами скорости столкновительной дезактивации $6s$ - и $6s'$ -состояний, во-первых, возрастают по мере увеличения энергии уровня и, во вторых, значительно уступают известным из литературы скоростям столкновительной дезактивации $6r$ -состояний, можно сделать вывод о справедливости рассматриваемой выше кинетической модели и о корректности проведенного исследования.

К затягиванию наблюдаемых времен дезактивации могут приводить процессы ассоциативной ионизации



влиянием которых мы объясняли сам факт существования в активной среде $\text{Ag}-\text{Xe}$ -лазера при $p \sim 1$ атм достаточно высоких коэффициентов усиления слабого сигнала уже после окончания импульса накачки [36]. В описываемых здесь экспериментах это выражалось в том, что при малых давлениях смесей на графиках для приведенных скоростей дезактивации (типа рис.5) экспериментальные точки ложились ниже прямых, проведенных по большинству точек для более высоких давлений. Результаты измерений для таких экспериментальных условий при построении обсуждавшихся в разд.4 зависимостей и определении констант скоростей реакций, естественно, не учитывались.

Приступая к сравнению полученных нами экспериментальных результатов с данными других авторов, которое мы начнем с менее изученной $\text{He}-\text{Xe}$ -смеси, отметим еще раз, что в тех случаях, когда в какой-либо работе не указывается конкретное состояние атома ксенона, представленное значение константы скорости соответствующей реакции разумно приписать нижнему метастабильному состоянию 3P_2 . Полученное нами для этого уровня значение константы скорости трехчастичной реакции эксимеризации (18) в $\text{He}-\text{Xe}$ -смеси (табл.2) вполне удовлетворительно согласуется с таким «приписанным» значением этой константы из работы [20]. Для остальных состояний константы скоростей подобных реакций в $\text{He}-\text{Xe}$ -смеси измерены, по-видимому, впервые (реакции (15)–(17)). При этом, как мы уже отмечали, наблюдается монотонный рост измеренных значений по мере увеличения энергии исследуемого уровня.

Также впервые в настоящей работе оценены константы скоростей реакций эксимеризации (19)–(22), причем приведенные в табл.2 аномально малые значения этих констант ($(1 - 2) \times 10^{-35} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) определяются, как мы уже говорили, величинами экспериментальных ошибок и фактически являются оценками сверху.

В настоящее время в литературе данные по константам скоростей для реакций (25) и (26) отсутствуют. В то же время мы видим (табл.2), что известные значения для реакций (23) и (24) из работы [15] оказываются почти на два порядка большими, чем в настоящей работе. Такие значения констант скоростей, полученные косвенным образом при анализе дезактивационных процессов $6r$ -уровней, никоим образом не могут считаться достоверными. Действительно, сопоставим численные оценки характерных времен релаксации, выполненные по данным работы [15], с нашими экспериментальными значениями.

Поскольку при уменьшении полного давления смеси и относительного содержания в ней Xe относительный вклад обсуждаемых двухчастичных реакций (23), (24) в дезактивацию конкретного уровня увеличивается, сопоставление мы проведем для смеси $\text{He} : \text{Xe} = 1000 : 1$ (наименьшее содержание Xe) с давлением $p = 1.5$ атм (наименьшее давление в данной серии наших экспериментов). По нашим измерениям в этих условиях времена жизни резонансного (1P_1) и метастабильного (3P_0) состояний τ_d составляют ~ 8 и 10 мкс соответственно. В то же время расчет по данным работы [15] дает $\tau_d = 0.2$ и 0.05 мкс. Такое различие слишком велико и не может быть объяснено возможными неточностями наших измерений. Таким образом, мы можем претендовать на то, что константы скоростей реакций (23) и (24) впервые измерены также в настоящей работе.

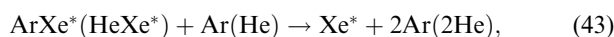
В более изученных $\text{Ag}-\text{Xe}$ -смесях в настоящей работе впервые была измерена константа скорости реакции (4) и получены оценки сверху для констант скоростей реакций (7)–(9). По-видимому, можно считать первыми и наши измерения констант скоростей реакций (10) и (11), поскольку различие наших данных с результатами работы [23] для реакции (10) и работ [15, 32] для реакции (11) слишком велико. Как и в случае реакций (23) и (24) в $\text{He}-\text{Xe}$ -смеси, такое различие не может быть объяснено возможными неточностями наших измерений и ставит под сомнение корректность используемых в [15, 32] косвенных методов извлечения констант скоростей реакций из массива экспериментальных данных.

Среди других реакций отметим удовлетворительное согласие полученных нами данных с результатами работы [31] для реакции (5), работ [20, 21, 31] для реакции (6), работ [23, 33] для реакции (14) и несколько худшее согласие с результатами работ [30, 31] для реакции (3).

Заметим, что, как правило, представленные нами значения констант скоростей реакций оказывались наименьшими. Рассматривая это обстоятельство, следует иметь в виду, что по своей природе измерения скоростей процессов дезактивации являются оценками сверху, поскольку любые неконтролируемые процессы, как, например, наработка в процессе эксперимента нежелательных примесей, могут лишь уменьшить, но никак не увеличить время жизни исследуемого состояния. По это причине обычно наиболее достоверным является наименьшее из измеренных значений.

Завершая обсуждение табл.1 и 2, остановимся на возможной причине аномально малых значений констант

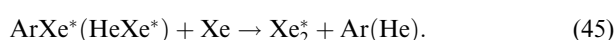
скоростей реакций эксимеризации типа (33). Следует иметь в виду, что из-за небольшой глубины потенциальной ямы гетероядерных эксимеров HeXe^* и ArXe^* (~ 0.07 эВ для ArXe^* [23] и еще меньше для HeXe^*) в смесях с высоким содержанием гелия либо аргона существенное влияние на населенность Xe^* -состояний должны оказывать реакции



обратные реакциям (33). Помимо реакций (43), разрушение эксимеров HeXe^* и ArXe^* может также происходить вследствие самопроизвольного радиационного распада



и при столкновениях с атомами ксенона в реакциях



В этом случае населенности возбужденного Xe и гетероядерных эксимеров описываются (на примере «гелиевых» смесей) следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Xe}^*]}{dt} &= -k_{34}[\text{He}][\text{Xe}^*] - k_{29}[\text{Xe}][\text{He}][\text{Xe}^*] \\ &\quad - k_{33}[\text{He}]^2[\text{Xe}^*] + k_{43}[\text{He}][\text{HeXe}^*], \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HeXe}^*]}{dt} &= -k_{43}[\text{He}][\text{HeXe}^*] - k_{45}[\text{Xe}][\text{HeXe}^*] \\ &\quad - \frac{1}{\tau_{44}}[\text{HeXe}^*] + k_{33}[\text{He}]^2[\text{Xe}^*]. \end{aligned} \quad (47)$$

В условиях, когда характерные скорости образования эксимеров существенно превышают скорости остальных реакций, в активных средах устанавливается квазистационарное соотношение концентраций Xe^* и HeXe^* ,

$$\frac{[\text{HeXe}^*]}{[\text{Xe}^*]} = \frac{k_{33}}{k_{43}[\text{He}] + k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}} [\text{He}]^2, \quad (48)$$

и для концентрации возбужденного Xe справедливо дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Xe}^*]}{dt} &= -(k_{34}[\text{He}] + k_{29}[\text{Xe}][\text{He}]) \\ &\quad + \frac{k_{33}k_{45}[\text{Xe}] + k_{33}1/\tau_{44}}{k_{43}[\text{He}] + k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}} [\text{He}]^2 [\text{Xe}^*] \end{aligned} \quad (49)$$

с характерной скоростью дезактивации

$$\begin{aligned} \tau_d^{-1} &= k_{34}[\text{He}] + k_{29}[\text{Xe}][\text{He}] \\ &\quad + k_{33} \frac{k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}}{k_{43}[\text{He}] + k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}} [\text{He}]^2. \end{aligned} \quad (50)$$

В случае большой глубины потенциальной ямы эксимера, когда

$$k_{43}[\text{He}] \ll k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}, \quad (51)$$

в выражении для скорости дезактивации будут присутствовать три составляющие, соответствующие реакциям (34), (29) и (33):

$$\tau_d^{-1} = k_{34}[\text{He}] + k_{29}[\text{Xe}][\text{He}] + k_{33}[\text{He}]^2. \quad (52)$$

Однако в естественном предположении, что при малой глубине потенциальной ямы эксимера HeXe^* скорость реакции (43) значительно превышает скорости реакций (45) и (44),

$$k_{43}[\text{He}] \gg k_{45}[\text{Xe}] + 1/\tau_{44}, \quad (53)$$

выражение для скорости дезактивации принимает вид

$$\tau_d^{-1} = \left(k_{34} + \frac{k_{33}}{k_{43}\tau_{44}} \right) [\text{He}] + \left(k_{29} + \frac{k_{33}k_{45}}{k_{43}} \right) [\text{Xe}][\text{He}]. \quad (54)$$

Таким образом, если для комплекса HeXe^* вероятность распада в реакции (43) на исходные составляющие Xe^* и He значительно превышает вероятность релаксации в нижерасположенные состояния в реакциях (45) и (44), то в выражении для скорости дезактивации компоненты, пропорциональные квадрату концентрации буферного газа, действительно должны отсутствовать.

В общем случае (50) выражение для приведенной скорости дезактивации $\tau_d^{-1}[\text{He}]^{-1}$ не является линейным относительно концентрации буферного газа, что противоречит полученным нами экспериментальным данным. В случае же (54) выражение для приведенной скорости дезактивации становится, как это и наблюдается в эксперименте, линейным по концентрации гелия:

$$\tau_d^{-1}[\text{He}]^{-1} = \left(k_{34} + \frac{k_{33}}{k_{43}\tau_{44}} \right) + \delta \left(k_{29} + \frac{k_{33}k_{45}}{k_{43}} \right) [\text{He}]. \quad (55)$$

6. Заключение

В работе проведены измерения констант скоростей 24 плазмохимических реакций, ответственных за столкновительную дезактивацию $6s$ - и $6s'$ -состояний атома Xe и существенным образом участвующих в процессах формирования населенностей возбужденных состояний рабочего газа в активных средах $\text{Ar}-\text{Xe}$ -, $\text{He}-\text{Xe}$ - и $\text{He}-\text{Ar}-\text{Xe}$ -лазеров. К моменту постановки настоящей работы эти реакции были изучены недостаточно и требовали дополнительных исследований, а 17 из них были вообще исследованы нами впервые.

Измерения проводились методом абсорбционного зондирования при просвечивании изучаемых смесей, возбуждаемых пучком быстрых электронов, излучением широкополосного источника излучения ИСИ-1. С одной стороны, применение для возбуждения активных сред весьма протяженного электронного пучка (длина возбуждаемого объема $L = 1$ м) позволяло при умеренных уровнях накачки иметь необходимую оптическую толщину на анализируемых атомных переходах. Таким образом, после выключения электронного пучка через времена, заведомо достаточные для полного завершения процессов диссоциативной рекомбинации и последующей релаксации Xe в нижние возбужденные состояния,

был обеспечен необходимый динамический диапазон для уверенной регистрации временного хода коэффициента пропускания зондирующего сигнала. С другой стороны, использование созданного в России уникального по своей яркости источника ИСИ-1 [37], который исследователи обычно называют «источником Подмошенского», обеспечивало при работе на мощном высоковольтном оборудовании, характеризующимся весьма высоким уровнем электромагнитных наводок, вполне удовлетворительное отношение сигнал/шум в измерительном тракте установки.

При обработке полученных экспериментальных данных было обнаружено, что составляющие, пропорциональные квадрату концентрации буферного газа, в пределах точности проведенных измерений оказываются равными нулю, а выражение для скорости дезактивации может быть представлено в виде

$$\tau_d^{-1} = k_{db}[\text{He}] + k_{tr}[\text{Xe}][\text{He}]. \quad (56)$$

Анализ кинетических процессов показал, что полученный нами вид выражения для τ_d^{-1} отнюдь не указывает на малые скорости процессов типа (33) и может быть объяснен влиянием очень быстрых обратных реакций типа (43). При этом реакции (33), (43) и сопутствующие им реакции замещения (45) и радиационного распада гетероядерных эксимеров (44) могут давать определенный вклад в компоненты, пропорциональные первой степени концентрации буферного газа, а «эффективные» константы скоростей для таких двухчастичных и трехчастичных реакций дезактивации будут иметь следующий вид:

$$k_{db} = k_{34} + \frac{k_{33}}{k_{43}\tau_{44}}, \quad k_{tr} = k_{29} + \frac{k_{33}k_{45}}{k_{43}}. \quad (57)$$

Таким образом, представленные нами (как, впрочем, и другими авторами) константы скоростей реакций типа (29), (34) являются в действительности некоторыми оценками сверху с точностью до неизвестных произведений

$$\frac{k_{33}k_{45}}{k_{43}}, \quad \frac{k_{33}}{k_{43}\tau_{44}}. \quad (58)$$

Все применяемые в настоящее время методики измерений, основанные на анализе временного хода концентраций возбужденного Хе (как и на возможных, в принципе, измерениях временного хода концентраций гетероядерных эксимеров), не позволяют определить конкретный вклад в скорости дезактивации каждой из обсуждаемых здесь плазмохимических реакций. Однако на практике при моделировании кинетических процессов все они автоматически учитываются, если описывать концентрации возбужденного Хе феноменологическими уравнениями

$$\frac{d[\text{Xe}^*]}{dt} = -k_{db}[\text{He}][\text{Xe}^*] - k_{tr}[\text{Xe}][\text{He}][\text{Xe}^*] \quad (59)$$

и считать полученные в эксперименте константы характеристиками некоторых «обобщенных» двух- и трехчастичных процессов:

$$k_{29}^{\text{meas}} \Rightarrow k_{db}, \quad k_{34}^{\text{meas}} \Rightarrow k_{tr}. \quad (60)$$

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность Д.А.Заярному и А.Ю.Чугуну за повседневное сотрудничество и помощь в работе.

1. Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
2. *Экцимерные лазеры*. Под ред. Ч.Роддза (М.: Мир, 1981).
3. Дж.Х.Джакоб. *Лазеры на галогенидах инертных газов. – Газовые лазеры*. Под ред. И.Мак-Даниэля, У.Нигена (М.: Мир, 1986, с.332–382).
4. Держиев В.И., Жидков А.Г., Середа О.В., Яковленко В.И. *Труды ИОФАН*, **21**, 139 (1989).
5. Ohwa M., Moratz T., Kushner M.J. *J. Appl. Lett.*, **66** (11), 5131 (1989).
6. Клоповский К.С., Лукьянова А.В., Рахимов А.Т., Суетин Н.В. *Квантовая электроника*, **16** (2), 205 (1989).
7. Дудин А.Ю., Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **18** (8), 921 (1991).
8. Дудин А.Ю., Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **18** (11), 1290 (1991).
9. Alford W.J., Hays G.N. *J. Appl. Phys.*, **65** (10), 3760 (1989).
10. Patterson E.L., Samlin G.E., Brannov P.J., Hurst M.J. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (9), 1661 (1990).
11. Держиев В.И., Жидков А.Г., Середа О.В., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Феденев А.В., Яковленко С.И. *Квантовая электроника*, **17** (8), 985 (1990).
12. Беркелиев Б.М., Долгих В.А., Рудой И.Г., Сорока А.М. *Письма в ЖТФ*, **17** (21), 76 (1991).
13. Alford W.J., Hays G.N., Ohwa M., Kushner M.J. *J. Appl. Phys.*, **69** (4), 1843 (1991).
14. Lawton S.A., Richards J.B., Newman L.A., Specht L., DeTemple T.A. *J. Appl. Phys.*, **50** (6), 3888 (1979).
15. Alford W.J. *J. Chem. Phys.*, **96** (6), 4330 (1992).
16. Сажина Н.Н., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **18** (9), 1047 (1991).
17. Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **24** (11), 987 (1997).
18. Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **25** (3), 229 (1998).
19. Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **26** (2), 131 (1999).
20. Rice J.K., Johnson A.W. *J. Chem. Phys.*, **63** (12), 5235 (1975).
21. Gleason R.E., Bonifield T.D., Keto J.W., Walters G.K. *J. Chem. Phys.*, **66** (4), 1589 (1977).
22. Atzmon R., Cheshnovsky O., Raz V., Jortner J. *Chem. Phys. Lett.*, **29** (3), 310 (1974).
23. Kolts J.H., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **68** (11), 4848 (1978).
24. Tucker J.E., Wexler B.L. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (9), 1647 (1990).
25. Gielkens S.W.A., Wittman W.J., Tskhai V.N., Peters P.J.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34** (2), 250 (1998).
26. Kannari F., Suda A., Obara M., Fujioka T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **19** (10), 1587 (1983).
27. Nishida N., Takashima T., Tittel F.K., Kannari F., Obara M. *J. Appl. Phys.*, **67** (9), 3932 (1990).
28. Kolts J.H., Setser D.W. *VII Winter Colloq. High Power Visible Lasers* (Park City, Utah, 1977).
29. Lechner P.K., Palmer K.F., Cook J.D., Thieneman M. *Phys. Rev. A*, **13** (5), 1787 (1976).
30. Galy J., Aouame K., Birot A., Brunet H., Millet P. *J. Phys. B*, **26** (3), 477 (1993).
31. Brunet H., Birot A., Dijols H., Galy J., Millet P., Salamero Y. *J. Phys. B*, **15** (17), 2945 (1982).
32. Laporte P., Subtil J.L., Reininger R., Gurtler P. *Chem. Phys.*, **177** (1), 257 (1993).
33. Sewraj N., Gardou J. P., Salamero Y., Millet P. *Phys. Rev. A*, **62**, 052721 (2000).
34. Oka T. *Res. Rep. Nagaoka Thsh. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
35. Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **18**, 151 (1977).
36. Дудин А.Ю., Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **20** (7), 669 (1993).
37. Демидов М.И., Огурцова Н.Н., Подмошенский И.В. *ЖПС*, **12** (2), 365 (1970).