

Деактивация атомов криптона в метастабильном состоянии $5s(3P_2)$ при столкновениях с атомами криптона и аргона

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин

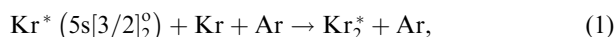
Методом абсорбционного зондирования исследованы процессы столкнательной деактивации метастабильного состояния $5s[3/2]_2^0(3P_2)$ атома криптона в возбуждаемых электронным пучком Ar–Kr-смесьях высокого давления с низким содержанием криптона. Впервые измерены константы скоростей плазмохимических реакций $Kr^* + Kr + Ar \rightarrow Kr_2^* + Ar$ ($(4.1 \pm 0.4) \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$), $Kr^* + 2Ar \rightarrow ArKr^* + Ar$ (менее $10^{-35} \text{ см}^6/\text{с}$) и уточнена константа скорости реакции $Kr^* + Ar \rightarrow \text{продукты} + Ar$ ($(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$).

Ключевые слова: инертные газы, криптон, аргон, деактивация, абсорбционная спектроскопия.

1. Введение

Работа посвящена экспериментальному изучению малоисследованных процессов деактивации возбужденных атомов криптона в нижнем метастабильном состоянии $5s[3/2]_2^0(3P_2)$ при столкновениях с атомами аргона и самого криптона. Такие процессы играют весьма важную роль в формировании инверсии населенностей в лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов [1], мощных эксимерных криптон-фторовых лазерах [2] и лазерах на димерах криптона [3]. Знание констант скоростей исследуемых в работе плазмохимических реакций необходимо и для других приложений, в частности для повышения эффективности активно разрабатываемых в настоящее время компактных эксимерных источников УФ излучения [4] и телевизионных плазменных панелей [5].

Исследовались практически важные Ar–Kr-смеси высокого давления с малым содержанием криптона, возбуждаемые пучком быстрых электронов. В таких смесьях деактивация нижних возбужденных уровней атома Kr осуществляется в двух- и трехчастичных столкнательных реакциях



При определении константы скорости реакции (3) следует иметь в виду, что получаемое в эксперименте значение будет являться оценкой сверху, поскольку нужно также учитывать реакции возбужденного криптона с атомами и молекулами примесей М в аргоне:



Концентрации различных примесей в очищенном аргоне невысоки (см. ниже), однако из-за больших сечений вклад подобных реакций может быть существенным.

Измерения констант скоростей реакций выполнялись методом абсорбционного зондирования [6, 7] по зависимостям времен распада состояния $5s[3/2]_2^0$ от давления и соотношения концентраций компонентов рабочего и буферного газов. Для этого в послесвечении мощного пучка быстрых электронов исследовалась динамика поглощения «просвечивающего» импульса излучения на длине волны $\lambda = 0.8929 \text{ мкм}$, соответствующей оптическому переходу с большой силой осциллятора между метастабильным уровнем $5s[3/2]_2^0$ и вышележащим уровнем $5p[1/2]_1$ (рис.1).

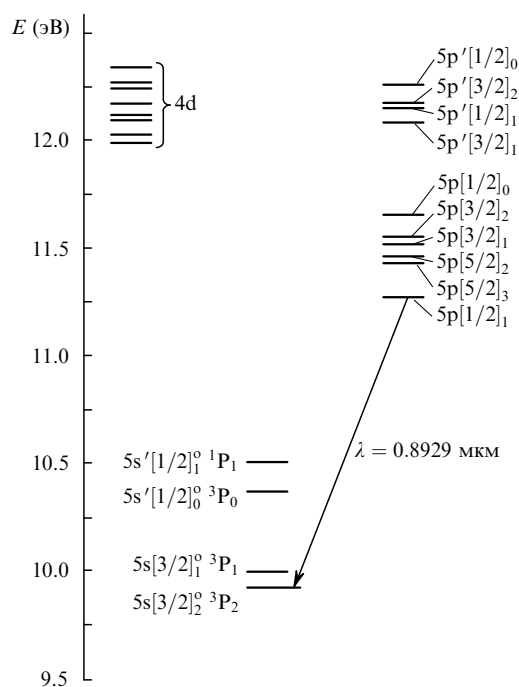


Рис.1. Структура возбужденных уровней атома криптона.

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kholin@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 6 ноября 2008 г., после доработки – 24 февраля 2009 г.

2. Экспериментальная установка

В экспериментах использовался лазер с холодным катодом электронной пушки импульсной лазерной установки «Тандем» [1, 6, 7]. Электронный пучок сечением 5×100 см с импульсом тока колоколообразной формы длительностью ~ 2.5 мкс по основанию и с энергией электронов ~ 250 кэВ вводился в измерительную камеру перпендикулярно ее оптической оси через титановую фольгу толщиной 20 мкм. Плотность электронного тока j составляла 1.5 А/см². Измерительная камера с активным объемом 5 л была выполнена из нержавеющей стали. Перед напуском исследуемых газов она откачивалась через азотную ловушку до давления $\sim 10^{-5}$ Тор; натекание в камеру не превышало 10^{-3} Тор/ч. Исследовались смеси аргона марки ВЧ (чистота 99.998 %) и криптона марки ВЧ (чистота 99.9992 %) с соотношением компонентов Ar:Kr = 200:1, 100:1 и 50:1 при давлениях 1.75–4 атм.

Оптическая схема измерений приведена на рис.2. Источником зондирующего сигнала служил широкополосный источник света ИСИ-1 1 с длительностью импульса излучения ~ 30 мкс. На выходе из источника излучение коллимировалось в пучок диаметром 5 см и после прохождения через измерительную камеру 5 с исследуемой смесью собиралось на входную щель светосильного монохроматора МДР-2 8 с дифракционной решеткой (600 штр./мм) в качестве диспергирующего элемента. Излучение, прошедшее через монохроматор, настроенный на исследуемую длину волны 0.8929 мкм, фокусировалось на фотоприемник 10, состоящий из скоростного pin-фотодиода ВРW34 фирмы Infinion и широкополосного операционного усилителя AD8055 фирмы Analog Devices, размещенных в металлическом корпусе с двойной экранировкой. Для подавления излучения во втором порядке дифракции на выходе источника света ИСИ-1 устанавливался светофильтр КС-10 3. Часть излучения, отраженного от плоскопараллельной стеклянной пластины 4, установленной перед входом измерительной камеры, направлялась, минуя камеру, на входную щель монохроматора ДМР-4 9, а затем на второй фотоприемник 11. Сигналы от фотоприемников регистрировались двухканальным цифровым осциллографом-приставкой DSO-2010 фирмы Link Instruments, подключенным к компьютеру.

Таким образом, измерительная схема позволяла регистрировать форму и амплитуду просвечивающего импульса одновременно до и после поглощающей среды с временным разрешением не хуже 100 нс.

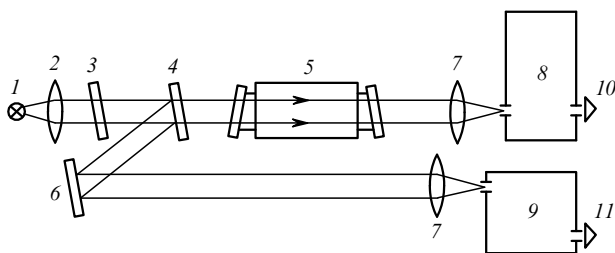
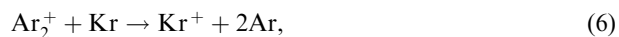


Рис.2. Оптическая схема абсорбционных измерений: 1 – импульсный источник света ИСИ-1; 2 – коллимирующая линза; 3 – светофильтр КС-10; 4 – светоделительная пластина; 5 – измерительная камера; 6 – поворотное зеркало; 7 – фокусирующие линзы; 8 – светосильный монохроматор МДР-2; 9 – монохроматор ДМР-4; 10, 11 – фотоприемники.

3. Эксперимент

Возбуждение исследуемых Ar–Kr-смесей пучком быстрых электронов приводит к ионизации и возбуждению атомов (в основном буферного газа Ar). При высоких давлениях в цепочках плазмохимических реакций типа



происходит передача возбуждения на молекулярные ионы криптона. Диссоциативная рекомбинация этих ионов с электронами



приводит к образованию атомов криптона в различных высоковозбужденных состояниях, быстро релаксирующих затем за счет соударений с тяжелыми частицами и электронами, а также за счет радиационного распада в нижние возбужденные состояния 5s атома Kr.

В послесвечении импульса электронного пучка по мере завершения процессов рекомбинации и релаксации концентрация исследуемого в настоящей работе метастабильного состояния $5s[3/2]_2^0$ должна определяться в основном процессами его распада в реакциях (1)–(4):

$$\frac{d[\text{Kr}^*]}{dt} = -k_1[\text{Kr}][\text{Ar}][\text{Kr}^*] - k_2[\text{Ar}]^2[\text{Kr}^*] - (k_3 + k_4m)[\text{Ar}][\text{Kr}^*], \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей эксимеризации в реакциях (1) и (2) соответственно; k_3 – константа скорости двухчастичной релаксации (3); k_4 – константа скорости реакции тушения на примесях в реакции (4); m – относительное содержание примеси в исследуемой смеси.

При этом временной ход населенностей этого состояния может быть представлен в виде экспоненциальной зависимости

$$[\text{Kr}^*](t) = N_0 \exp(-t/\tau_d) \quad (10)$$

со скоростью дезактивации

$$\tau_d^{-1} = k_1[\text{Kr}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + (k_3 + k_4m)[\text{Ar}]. \quad (11)$$

При просвечивании возбужденной среды монохроматическим излучением на длине волны перехода из высоковозбужденного в исследуемое состояние коэффициент поглощения k должен быть пропорционален концентрации атомов в этом состоянии:

$$k(t) \sim [\text{Kr}^*](t). \quad (12)$$

В нашем случае при ширинах входной и выходной щелей монохроматора МДР-2 (~ 0.2 мм), обеспечивающих удовлетворительное соотношение сигнал/шум в измерительном тракте, ширина аппаратной функции монохроматора в исследуемом диапазоне давлений (1.75–4.0 атм) значительно превышает ширину линии наблюдае-

мого оптического перехода. В этой ситуации закон Бугера – Ламберта – Бера, вообще говоря, не выполняется и приходится использовать его эмпирическую, или так называемую модифицированную форму [8, 9], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с коэффициентом поглощения k соотношением

$$\ln(1/T) = (kL)^\gamma. \quad (13)$$

Здесь L – длина возбуждаемой электронным пучком поглощающей среды, а γ – безразмерный фактор, зависящий от соотношения ширины линии поглощения и аппаратной функции монохроматора. Исследование экспериментальных зависимостей

$$\ln \ln(1/T) = \text{const} + \gamma \ln L. \quad (14)$$

подтвердило применимость в наших условиях модифицированного закона Бугера – Ламберта – Бера и позволило определить безразмерный фактор γ , который в данной серии экспериментов составил 0.5 (подробнее см. в [10]).

Логарифмирование выражения (13) с учетом соотношения (12) и ожидаемой согласно (10) временной зависимости $[\text{Kr}^*(5s[3/2]_2^0)](t)$ приводит к следующему выражению для временной зависимости коэффициента пропускания T в послесвечении:

$$\ln \ln[1/T(t)] = \text{const} - \gamma t/\tau_d. \quad (15)$$

На рис.3 приведена одна из осциллограмм импульса зондирующего излучения. Сравнение амплитуд сигналов на входе (рис.3, кривая 2) и на выходе (кривая 1) возбужденной активной среды позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания T исследуемой среды на выбранной длине волны. На рис.4 представлен соответствующий осциллограмме на рис.3 временной ход величины $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта импульса поглощения.

Прежде всего отметим, что характерные времена жизни исследуемого метастабильного уровня криптона оказались в несколько раз больше измеренных нами ранее в аналогичных условиях [7] времен жизни метастабильного уровня $\text{Xe}^*(6s[3/2]_2^0)$ в Ar – Xe-смесях. Важным

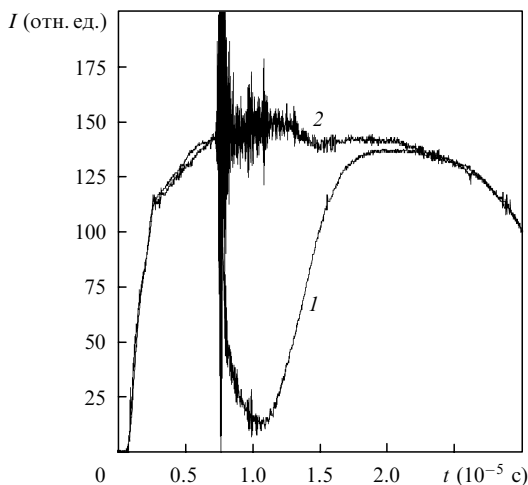


Рис.3. Временной ход интенсивности излучения на длине волны 0.8929 мкм, прошедшего через возбужденную среду (1) и в обход ее (2), для смеси Ar:Kr = 100:1 при давлении 3.5 атм.

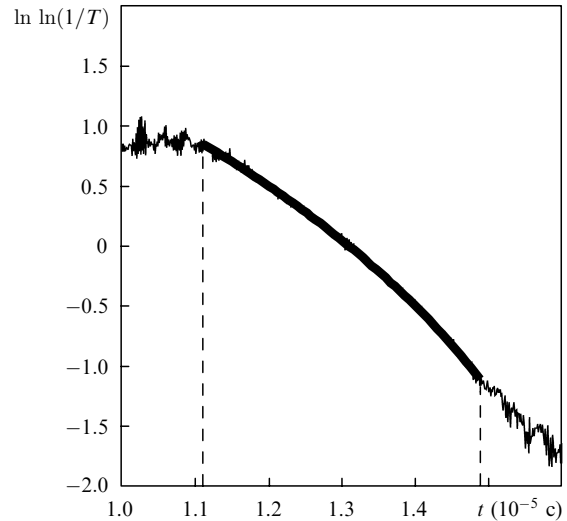


Рис.4. Временная зависимость величины $\ln \ln(1/T)$, соответствующая сигналам на рис.3. Жирная кривая – результат аппроксимации зависимости кривой второго порядка.

следствием этого является необходимость учета влияния на населенность исследуемого уровня даже «слабых» рекомбинационных потоков, продолжающих заселять исследуемый уровень и в послесвечении, по окончании действия электронного импульса накачки.

Влияние рекомбинации наглядно проявляется в отличном от (15) нелинейном характере экспериментальной зависимости величины $\ln \ln(1/T)$ от времени. По этой причине для численного определения скоростей дезактивации обработка зависимостей типа приведенной на рис.4 проводилась путем аппроксимации кривых квадратичным полиномом, в котором малая квадратичная поправка связана с рекомбинационными и релаксационными процессами, ответственными за заселение уровня, а линейная часть определяет искомую величину γ/τ_d . Коэффициенты вычислялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта. Обработывался набор экспериментальных данных для смесей с соотношением компонентов Ar:Kr = 50:1, 100:1 и 200:1 и давлением 1.75–4 атм с шагом 0.25 атм.

Для определения вклада той или иной плазмохимической реакции в скорость дезактивации для каждой Ar – Kr-смеси получаемые таким образом экспериментальные значения τ_d^{-1} удобно представить в виде зависимости от концентрации буферного газа так называемой приведенной скорости дезактивации $\tau_d^{-1}[\text{Ar}]^{-1}$ (рис.5). При этом в соответствии с ожидаемым согласно выражению (11) линейным характером зависимостей

$$\tau_d^{-1}[\text{Ar}]^{-1} = (\delta k_1 + k_2)[\text{Ar}] + (k_3 + k_4 m) \quad (16)$$

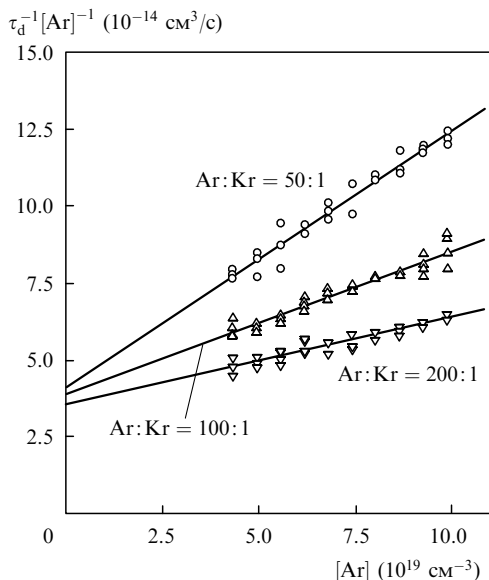
($\delta = [\text{Kr}]/[\text{Ar}]$ – относительное содержание криптона в смеси) экспериментальные точки оказались лежащими на прямых, что указывает на корректность процедуры обработки экспериментальных данных.

Представленные в табл.1 константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 вычислялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта при варьировании искомых констант в соотношениях

$$\tau_d^{-1} = k_1[\text{Kr}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + k_3[\text{Ar}] \quad (17)$$

Табл.1. Константы скоростей столкновительной дезактивации состояния $5s[3/2]_2^0$ атома Кг в Аг–Кг-смеси.

k_1 (см ⁶ /с)	k_2 (см ⁶ /с)	k_3 (см ³ /с)	Литература
$(4.1 \pm 0.4) \times 10^{-33}$	менее 10^{-35}	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-15}$	настоящая работа
	$(1.0 \pm 0.04) \times 10^{-33}$	$(0.69 \pm 0.06) \times 10^{-15}$	[11]
		$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-15}$	[12]

Рис.5. Зависимости приведенных скоростей дезактивации $\tau_d^{-1}[\text{Ar}]^{-1}$ от концентрации аргона в различных Аг–Кг-смесях.

одновременно для всего массива экспериментальных значений τ_d^{-1} .

Полученные в работе данные позволяют сделать вывод о том, что в наших экспериментальных условиях распад метастабильного состояния $\text{Kr}^*(5s[3/2]_2^0)$ происходит в трехчастичном процессе с образованием гомоядерного димера Kr_2^* (1) и в двухчастичных реакциях (3), (4). В то же время трехчастичная реакция (2) с образованием гетероядерного димера ArKr^* в столкновительном тушении Kr^* практически не участвует. Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что образующийся в результате реакции (2) гетероядерный димер неустойчив из-за малой энергии связи (0.106 ± 0.02 эВ) [13] и быстро распадается на исходные составляющие. При этом измеряемая нами эффективная константа скорости образования димера ArKr^* оказывается близкой к нулю.

Необходимо отметить, что приведенное в [11] высокое значение константы скорости реакции (2), полученное ранее в экспериментах других авторов при малых давлениях исследуемых газов, не подтверждается в наших экспериментах, хотя бы по той причине, что при $k_2 \approx$

10^{-33} см⁶/с зарегистрированные в настоящей работе «хвосты» импульсов поглощения с характерным временем в несколько микросекунд (рис.3) вообще не должны были бы наблюдаться.

4. Заключение

В настоящей работе впервые исследованы процессы дезактивации метастабильного состояния $\text{Kr}^*(5s[3/2]_2^0)$ в смесях, близких по составу и давлению к применяемым в эксимерных лазерах и лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов смесям. Показано, что основным каналом дезактивации этого состояния является процесс эксимеризации с образованием димера Kr_2^* с константой скорости 4.1×10^{-33} см⁶/с, которая почти в пять раз меньше константы скорости дезактивации для аналогичного уровня $\text{Xe}^*(6s[3/2]_2^0)$. В то же время, как и для Xe^* , реакции с образованием гетероядерных димеров практически никакой роли в дезактивации не играют.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Н.Устиновскому за полезные обсуждения.

- Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
- Zvorykin V.D., Arlantssev S.V., Bakaev V.G., Gaynutdinov R.V., Levchenko A.O., Molchanov A.G., Sagitov S.I., Sergeev A.P., Sergeev P.B., Stavrovskii D.B., Ustinovskii N.N., Zayarnyi D.A. *J. Phys. IV*, **133**, 567 (2006).
- Зверева Г.Н., Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **102** (1), 36 (2007).
- Robert E., Sarroukh H., Cachoncinlle C., Viladrosa R., Hochet V., Eddaoui S., Pouvesle J.M. *Pure Appl. Chem.*, **77** (2), 463 (2005).
- Tae-Won Kim, Soon-Up Kwon, Ho-Jung Hwang. *J. Korean Phys. Soc.*, **42**, S848 (2003).
- Заярный Д.А., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (6), 474 (2003).
- Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **34** (3), 189 (2004).
- Oka T. *Res. Rep. Nagaoka Tech. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
- Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **18**, 151 (1977).
- Заярный Д.А., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **22** (3), 233 (1995).
- Kolts J.H., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **68** (11), 4848 (1978).
- Sobczynski R., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **95** (5), 3310 (1991).
- Nowak G., Fricke J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**, 1355 (1985).