

Тушение резонансного состояния $5s({}^3P_1)$ атома криптона при столкновениях с атомами криптона и аргона

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин

Методом абсорбционного зондирования исследованы процессы столкновительного тушения резонансного состояния $5s[3/2]_1^o({}^3P_1)$ атома криптона в возбуждаемых электронным пучком Ar–Kr-смесьях высокого давления с низким содержанием криптона. Впервые измерены константы скоростей плазмохимических реакций $Kr^* + Kr + Ar \rightarrow Kr_2^* + Ar$ ($(4.40 \pm 0.44) \times 10^{-33}$ см⁶/с), $Kr^* + 2Ar \rightarrow ArKr^* + Ar$ ($(3.5 \pm 0.9) \times 10^{-36}$ см⁶/с) и $Kr^* + Ar \rightarrow \text{продукты} + Ar$ ($(3.84 \pm 0.38) \times 10^{-15}$ см³/с). Уточнены константы скоростей аналогичных реакций для метастабильного состояния $5s[3/2]_2^o({}^3P_2)$.

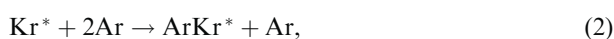
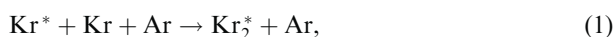
Ключевые слова: инертные газы, криптон, аргон, плазмохимия, тушение, абсорбционная спектроскопия.

1. Введение

Настоящая работа продолжает экспериментальное исследование процессов столкновительного тушения возбужденных $5s$ -состояний атомов криптона в Ar–Kr-смесьях высокого давления, начатое в [1]. Количественные данные о таких процессах в настоящее время в литературе практически отсутствуют несмотря на то, что эти процессы играют важную роль как в формировании инверсии населенности в лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов [2], мощных эксимерных криптон-фторовых лазерах [3] и лазерах на димерах криптона [4], так и в других важных приложениях, связанных с созданием мощных компактных эксимерных источников УФ излучения [5] и телевизионных плазменных панелей [6].

Данная статья посвящена измерению констант скоростей столкновительного тушения атомов Kr, находящихся в двух самых нижних возбужденных состояниях – резонансном состоянии $5s[3/2]_1^o({}^3P_1)$ и метастабильном состоянии $5s[3/2]_2^o({}^3P_2)$ (рис.1) – в плотных смесьях Kr с буферным газом Ar. Исследовались практически важные Ar–Kr-смеси высокого давления с малыми относительными концентрациями Kr, возбуждаемые пучком быстрых электронов.

При высоких давлениях резонансный уровень атома Kr также может считаться метастабильным вследствие эффекта пленения излучения. В этих условиях тушение исследуемых уровней осуществляется в следующих трех- и двухчастичных столкновительных 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 столкновения возбужденного криптона с атомами и молекулами примесей M в исследуемой газовой смеси (в основном в Ar):



Относительные концентрации m различных примесей в очищенном Ar невысоки (см. ниже), однако из-за больших сечений вклад подобных реакций может быть значительным.

Измерение констант скоростей реакций выполнялось методом абсорбционного зондирования [7, 8] по зависи-

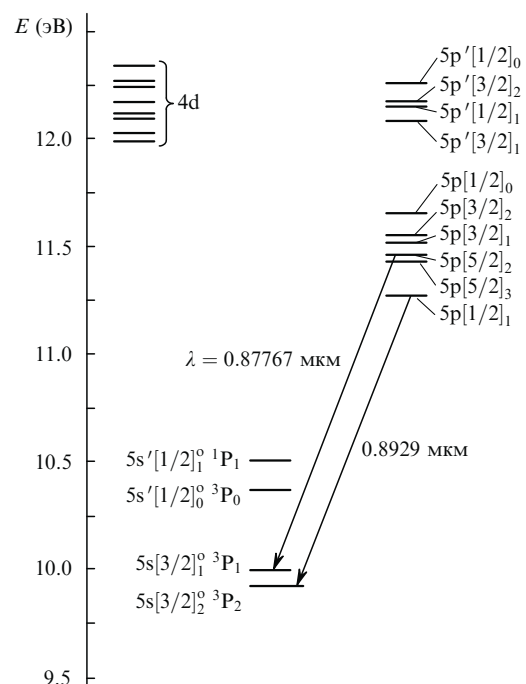


Рис.1. Структура возбужденных уровней атома криптона.

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

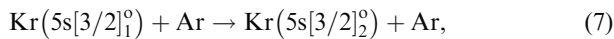
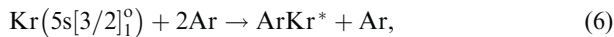
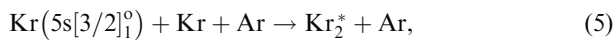
Поступила в редакцию 14 октября 2009 г.

ностям времен распада исследуемых состояний от давления и соотношения концентраций компонентов рабочего и буферного газов. Для этого в послесвечении мощного пучка быстрых электронов исследовалась динамика поглощения просвечиваемого исследуемый объем светового импульса на длинах волн $\lambda = 0.8929$ и 0.87767 мкм, соответствующих оптическим переходам с достаточно большой силой осциллятора между исследуемыми $5s$ -уровнями Кг и вышележащими $5p$ -уровнями (табл.1 и рис.1).

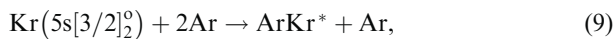
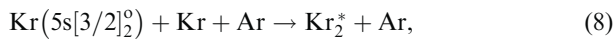
Табл.1. Исследуемые переходы в атоме Кг.

Переход	λ (мкм)
$5p[5/2]_2 - 5s[3/2]_1^0$	0.87767
$5p[1/2]_1 - 5s[3/2]_2^0$	0.8929

Основной целью исследования в данной работе являлось измерение констант скоростей столкновительного тушения резонансного уровня $5s[3/2]_1^0$ (табл.2) в реакциях



данные о которых в литературе отсутствуют. Кроме того, за счет улучшения статистики были уточнены измеренные нами ранее в [1] для метастабильного уровня $5s[3/2]_2^0$ константы скоростей реакций

Табл.2. Константы скоростей столкновительного тушения состояний $5s[3/2]_1^0$ и $5s[3/2]_2^0$ атома Кг в Аг–Кг-смеси.

Реакция	Константа скорости	Литература
(5)	$(4.40 \pm 0.44) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	Настоящая работа
(6)	$(3.5 \pm 0.9) \times 10^{-36}$ см ⁶ /с	Настоящая работа
(7)	$(3.84 \pm 0.38) \times 10^{-15}$ см ³ /с	Настоящая работа
(8)	$(4.10 \pm 0.25) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	[1]
	$(3.56 \pm 0.36) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	Настоящая работа
(9)	$(1.0 \pm 0.04) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	[12]
	$< 10^{-35}$ см ⁶ /с	[1]
	$(5.9 \pm 0.8) \times 10^{-36}$ см ⁶ /с	Настоящая работа
(10)	$(0.69 \pm 0.06) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[12]
	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[13]
	$(3.78 \pm 0.23) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[1]
	$(3.26 \pm 0.33) \times 10^{-15}$ см ³ /с	Настоящая работа

2. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на импульсной лазерной установке «Тандем» с холодным катодом электронной пушки [1, 2, 7, 8]. Импульсный электронный пучок сече-

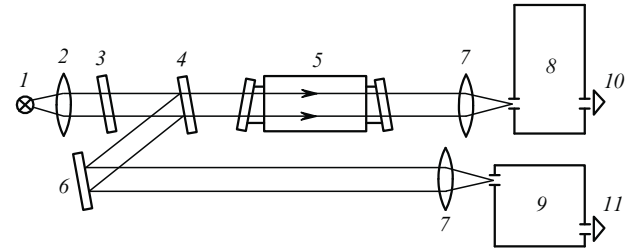
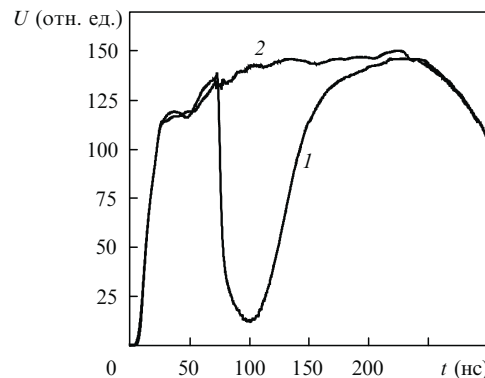


Рис.2. Оптическая схема абсорбционных измерений:

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.

нием 5×100 см с колоколообразной огибающей тока длительностью ~ 2.5 мкс по основанию и энергией электронов ~ 250 кэВ вводился в измерительную камеру перпендикулярно ее оптической оси через титановую фольгу толщиной 20 мкм. Плотность электронного тока 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 остаточного давления $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.; натекание в камеру не превышало 10^{-3} мм рт. ст./ч. Исследовались смеси аргона марки ВЧ (чистота 99.998 %) с криптоном марки ВЧ (чистота 99.9992 %) с соотношением компонентов Аг:Кг = 200:1, 100:1 и 50:1 при давлении 1.75–4.0 атм.

Оптическая схема измерений приведена на рис.2. Источником зондирующего излучения служил широкополосный источник света ИСИ-1 1 с длительностью импульса ~ 30 мкс (рис.3, кривая 2). 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 λ , фокусировалось на фотоприемник 10, состоящий из скоростного рп-фотодиода BPW34 фирмы Infinion и широкополосного операционного усилителя AD8055 фирмы Analog Devices, размещенных в металлическом корпусе с двойной экранировкой. Для подавления коротковолнового излучения во втором порядке дифракции в потоке зондиру-

Рис.3. Временной ход сигнала от ИСИ-1 на $\lambda = 0.87767$ мкм (для уровня $5s[3/2]_1^0$), прошедшего через возбужденный объем (1) и в обход него (2). Смесь Аг:Кг = 100:1 при давлении 3.0 атм.

щего излучения от источника света ИСИ-1 устанавливался светофильтр КС-10 3. Часть излучения, отраженная от плоскопараллельной стеклянной пластины 4, расположенной перед входом в измерительную камеру, направлялась, минуя измерительную камеру, на монохроматор ДМР-4 9 и второй фотоприемник 11. Сигналы от фотоприемников регистрировались двухканальным цифровым осциллографом-приставкой DSO-2010 фирмы Link Instruments, подключенным к компьютеру.

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

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 вторичными электронами, а также радиационного распада) в нижние возбужденные 5s-состояния атома Kr.

В послесвечении электронного пучка по завершении процессов рекомбинации и релаксации концентрации исследуемых в настоящей работе состояний должна определяться в основном процессами их распада в реакциях (1)–(4):

$$\frac{d[\text{Kr}^*]}{dt} = -k_1[\text{Kr}][\text{Ar}][\text{Kr}^*] - k_2[\text{Ar}]^2[\text{Kr}^*] - (k_3 + k_4m)[\text{Ar}][\text{Kr}^*], \quad (15)$$

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).

При этом временной ход населенностей возбужденного состояния Kr^* может быть представлен в виде экспоненциальной зависимости

$$[\text{Kr}^*](t) = N_0 \exp(-t/\tau_d) \quad (16)$$

со скоростью распада

$$\tau_d^{-1} = k_1[\text{Kr}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + (k_3 + k_4m)[\text{Ar}]. \quad (17)$$

При просвечивании возбужденной среды монохроматическим излучением на длине волны перехода из высоко-

возбужденного в исследуемое состояние погонный коэффициент поглощения k должен быть пропорционален концентрации атомов в этом состоянии:

$$k(t) \sim [\text{Kr}^*](t). \quad (18)$$

В нашем случае при размерах входной и выходной щелей монохроматора МДР-2 (~0.2 мм), обеспечивающих удовлетворительное отношение сигнал/шум в измерительном тракте, ширина аппаратной функции монохроматора в исследуемом диапазоне давлений 1.75–4.0 атм значительно превышает ширину линии наблюдаемого оптического перехода. В этой ситуации закон Бугера–Ламберта–Бера, вообще говоря, не выполняется и приходится использовать его эмпирическую или так называемую модифицированную форму [9, 10], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с коэффициентом поглощения k соотношением

$$\ln(1/T) = (kL)^\gamma. \quad (19)$$

Здесь L – длина возбуждаемой электронным пучком поглощающей среды, а γ – безразмерный фактор, зависящий от соотношения ширин линии поглощения и аппаратной функции монохроматора. Исследование [1] экспериментальных зависимостей

$$\ln \ln(1/T) = \text{const} - \gamma \ln L \quad (20)$$

указало на применимость в наших условиях модифицированного закона Бугера–Ламберта–Бера и позволило оценить в данной серии экспериментов безразмерный фактор γ как 0.5 (подробнее см. в [1]).

Таким образом, из выражения (19) с учетом соотношения (18) и ожидаемой согласно (16) временной зависимости $[\text{Kr}^*](t)$ следует, что задний фронт «импульса поглощения» должен иметь чисто экспоненциальный характер:

$$\ln[1/T(t)] \sim \exp(-\gamma t/\tau_d). \quad (21)$$

Логарифмирование же выражения (21) приводит к следующему линейному выражению для временных зависимостей коэффициента пропускания T на заднем фронте:

$$\ln \ln[1/T(t)] = \text{const} - \gamma t/\tau_d. \quad (22)$$

На практике дело обстоит несколько сложнее [1].

На рис.3 приведены характерные осциллограммы зондирующего импульса излучения от источника ИСИ-1, полученные для резонансного уровня на длине волны перехода $5p[5/2]_2 - 5s[3/2]_1^0$. Сравнение амплитуд сигналов на входе (кривая 2) и на выходе (кривая 1) возбужденной активной среды, позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания T этой среды на длине волны, на которую настроен монохроматор. На рис.4 для осциллограмм рис.3 представлены временные зависимости поглощения и величины $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта этого импульса.

Как нами уже отмечалось в предыдущей публикации [1], из-за больших характерных времен τ_d процессов столкновительного тушения исследуемых уровней $\text{Kr}^*(6s)$ оказывается необходимым учитывать влияние на их населенности даже слабых рекомбинационных потоков,

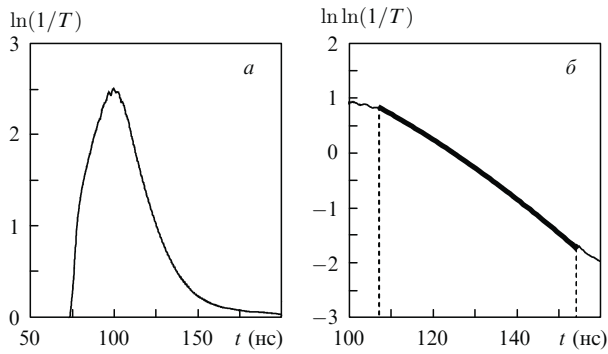


Рис.4. Временные зависимости поглощения (*a*) и величины $\ln \ln(1/T)$, аппроксимированной кривой второго порядка (жирная линия) (*b*), для сигналов на рис.3.

продолжающих заселять эти уровни и в послесвечении, по окончании действия электронного импульса накачки. В эксперименте влияние эффекта рекомбинации проявляется в небольшом отклонении от экспоненциального временного хода заднего фронта импульса поглощения на рис.4,*a* и, следовательно, в отличии от (22) нелинейном характере временной зависимости величины $\ln \ln(1/T)$ (рис.4,*b*).

Для «вычленения» экспоненциальной составляющей заднего фронта импульса поглощения численная обработка полученных временных зависимостей проводилась путем аппроксимации кривых на рис.4,*b* квадратичным полиномом:

$$\ln \ln(1/T) = p - g^2(t - t_0)^2 - k_d(t - t_0) \quad (23)$$

(p , g , k_d – параметры аппроксимации), в котором его линейная часть определяет искомую скорость столкновительного тушения исследуемого уровня $k_d = \gamma/\tau_d$, а малая квадратичная поправка – динамику его заселения.

Вычисления скоростей тушения по экспериментальным зависимостям (23) проводились методом наименьших квадратов при варьировании коэффициентов p , k_d и t_0 с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта. При этом наилучший результат был получен при соотношении скоростных коэффициентов $g = 0.6k_d$. Обсчитывался набор экспериментальных данных для смесей с соотношением компонентов Ar:Kr = 50:1, 100:1 и 200:1 при давлении 2.0–4.0 атм для уровня $5s[3/2]_1^0$ и 1.75–4.0 атм для уровня $5s[3/2]_2^0$ с шагом 0.25 атм.

В координатах рис.4,*a* функции (23) соответствует функция

$$\ln(1/T) = (\exp p) \exp[-g^2(t - t_0)^2] \times \exp[-k_d(t - t_0)], \quad (24)$$

представляющая собой суперпозицию экспоненциальной функции, описывающей процессы столкновительного тушения, и гауссовой «предэкспоненты», дающей поправку на рекомбинационные и релаксационные процессы. Определение реальной формы «предэкспоненты» в аналитическом виде вряд ли возможно из-за многообразия и сложности определяющих ее реакций, зависящих, в частности, от меняющихся во времени температуры и плотности вторичных электронов. Однако на практике такое «мнемоническое» описание в динамическом диапазоне изменений коэффициента пропускания $T = 0.1 - 0.9$ (см. рис.3) дает вполне удовлетворительные результаты.

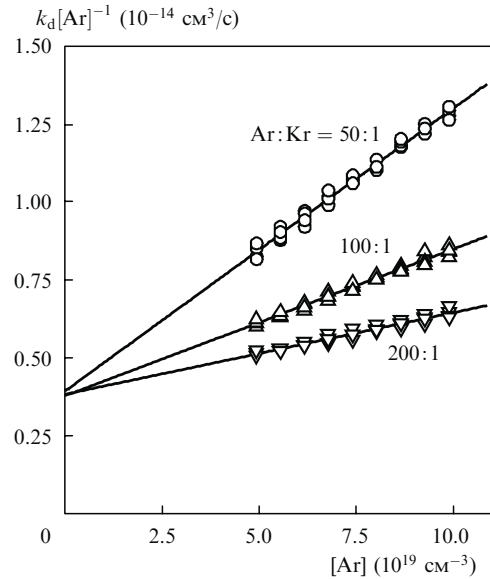


Рис.5. Зависимости приведенных скоростей тушения $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ уровня $5s[3/2]_1^0$ от концентрации аргона в различных Ar–Kr-смесях.

Так, на рис.5 для каждой Ar–Kr-смеси представлены зависимости величины $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ от концентрации буферного газа Ar. При этом в соответствии с ожидаемым согласно выражению (17) линейным характером зависимостей:

$$k_d[\text{Ar}]^{-1} = (\delta k_1 + k_2)[\text{Ar}] + (k_3 + k_4 m) \quad (25)$$

($\delta = [\text{Kr}]/[\text{Ar}]$), экспериментальные точки действительно с хорошей точностью лежат на прямых, исходящих из общей точки на оси ординат, что указывает на адекватность представления (24) и корректность всей процедуры обработки экспериментальных данных.

Полученный указанным выше способом массив экспериментальных значений $k_d^{(i)}([\text{Kr}], [\text{Ar}])$ был использован для определения констант скоростей плазмохимических реакций (1), (2) и оценки сверху с точностью до неизвестной величины $k_4 m$ скорости реакции (3). Представленные в табл.2 константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 вычислялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта при варьировании искомых констант в соотношениях

$$k_d^{(i)} = k_1[\text{Kr}]_i[\text{Ar}]_i + k_2[\text{Ar}]_i^2 + k_3[\text{Ar}]_i \quad (26)$$

одновременно для всего массива экспериментальных значений $k_d^{(i)}$. Суть процедуры сводилась к построению в координатах $[\text{Kr}], [\text{Ar}]$ криволинейной поверхности

$$S([\text{Kr}], [\text{Ar}]) = k_1[\text{Kr}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + k_3[\text{Ar}], \quad (27)$$

наименее отклоняющейся, в терминах этого метода, от массива экспериментальных точек.

Полученные данные подтверждают вывод работы [1] о том, что в наших экспериментальных условиях столкновительное тушение $5s$ -состояний атома Kr в Ar–Kr-смеси 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 получаемый в результате реакции (2) гетероядерный димер оказывается неустойчивым из-за малой энергией связи [14] и активно распадается в обратных столкновительных реакциях на исходные составляющие. При этом измеряемая нами эффективная константа скорости образования димера ArKr^* близка к нулю.

4. Заключение

В настоящей работе впервые исследованы процессы тушения метастабильного состояния $\text{Kr}^*(5s[3/2]_1^0)$ в смесях, близких по составу и давлению к применяемым в эксимерных лазерах и лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов. Показано, что основными каналами релаксации этого состояния являются процессы эксимеризации с образованием димера Kr_2^* с константой скорости 4.40×10^{-33} см⁶/с и тушения буферным газом с константой скорости 3.84×10^{-15} см³/с. В то же время реакции с образованием гетероядерных димеров практически никакой роли не играют.

За счет улучшения статистики уточнены константы скоростей аналогичных реакций для метастабильного состояния $\text{Kr}^*(5s[3/2]_2^0)$, которые, как и следовало ожидать, в пределах точности измерений соответствуют значениям, полученным нами впервые в работе [1].

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

1. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **39** (9), 821 (2009).
2. Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
3. Zvorykin V.D., Arlantsev 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).
4. Зверева Г.Н., Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **102** (1), 36 (2007).
5. Robert E., Sarroukh H., Cachoncinlle C., Viladrosa R., Hochet V., Eddaoui S., Pouvesle J.M. *Pure Appl. Chem.*, **77** (2), 463 (2005).
6. Tae-Won Kim, Soon-Up Kwon, Ho-Jung Hwang. *J. Korean Phys. Soc.*, **42**, S848 (2003).
7. Заярный Д.А., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (6), 474 (2003).
8. Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **34** (3), 189 (2004).
9. Ока Т. *Res. Rep. Nagaoka Tech. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
10. Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **18**, 151 (1977).
11. Заярный Д.А., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **22** (3), 233 (1995).
12. Kolts J.H., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **68** (11), 4848 (1978).
13. Sobczynski R., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **95** (5), 3310 (1991).
14. Nowak G., Fricke J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**, 1355 (1985).