

# Люминесцентные характеристики эксимерных молекул $\text{Xe}_2\text{Cl}$ при накачке импульсным электронным пучком плотных газовых смесей $\text{Xe}-\text{CCl}_4$

А.И.Миськевич, Го Цзиньбо

Измерены спектрально-временные характеристики люминесценции плотных газовых смесей  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  различного состава, возбуждаемых импульсным пучком электронов длительностью 5 нс. Энергия электронов составляла 150 кэВ, амплитуда импульса тока пучка электронов – 5 А. Использовались газовые смеси, содержащие  $\text{Xe}$  (38–700 Тор) и  $\text{CCl}_4$  (0.03–0.3 Тор). Исследования проводились в диапазоне длин волн 200–1200 нм с использованием дифракционного спектрометра MAYA-2000Pro и быстрого цифрового осциллографа RIGOL DS 5022 ME. Измерены времена высвечивания эксимерных молекул  $\text{XeCl}^*$  (полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) и  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  (полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 486$  нм), а также константы тушения молекул  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  компонентами газовой смеси. Предложена модель плазмохимических процессов для плотных газовых смесей  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  с очень низким содержанием донора  $\text{CCl}_4$ . Показано, что в таких «бедных» средах образование молекул  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  происходит преимущественно в результате рекомбинации ионов  $\text{Xe}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

**Ключевые слова:** активная среда, эксимер, люминесценция,  $\text{Xe}_2\text{Cl}$ .

## 1. Введение

Плотные смеси инертных газов с галогенами ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) или галогенсодержащими химическими соединениями ( $\text{NF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ , фреон и др.) обладают высокой конверсионной эффективностью преобразования энергии заряженных частиц в световое излучение, достигающей 30% и более [1, 2] за счет образования двух- и трехатомных эксимерных молекул. Использование двухатомных эксимерных молекул галогенидов инертных газов ( $\text{XeF}$ ,  $\text{XeCl}$ ,  $\text{XeBr}$ ,  $\text{KrCl}$  и др.) позволяет достичь высокого КПД генерации излучения УФ диапазона при накачке электронным пучком [1, 3, 4], электрическим разрядом [5–7] и оптическим излучением [8–11]. Использование трехатомных молекул галогенидов ( $\text{Xe}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Xe}_2\text{F}$ ,  $\text{Kr}_2\text{Cl}$  и др.) перспективно для получения эффективной генерации в видимом диапазоне длин волн с возможностью плавной перестройки длины волны генерации в интервале шириной 1000 Å и более [12, 13].

В настоящее время имеющиеся в литературе экспериментальные данные по излучательным характеристикам газовых сред, в которых образуются трехатомные эксимерные (триплексные) молекулы, получены для сред с высоким парциальным давлением галогенсодержащей примеси – обычно не менее 1 Тор [14, 15]. На наш взгляд, такие давления являются избыточными для эффективного создания трехатомных эксимерных молекул и не способствуют получению максимального выхода излучения в данной газовой смеси. В качестве примера на рис.1 приведены спектры люминесценции газовых смесей  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  с высоким и низким содержанием  $\text{CCl}_4$ . Видно, что выход излучения в полосе  $4^2\text{G}-1^2\text{G}$  молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  ( $\lambda = 420-650$  нм)

очень сильно зависит от давления галогенсодержащей примеси и при парциальном давлении  $\text{CCl}_4$  в смеси 0.03 Тор более чем в 10 раз превышает выход излучения в смеси с высоким ( $\sim 0.5$  Тор и более) давлением этой примеси.

В настоящей работе рассматриваются излучательные характеристики плотных ксеноновых смесей  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  с минимальным количеством галогенсодержащей примеси  $\text{CCl}_4$ . Экспериментальные исследования спектральных

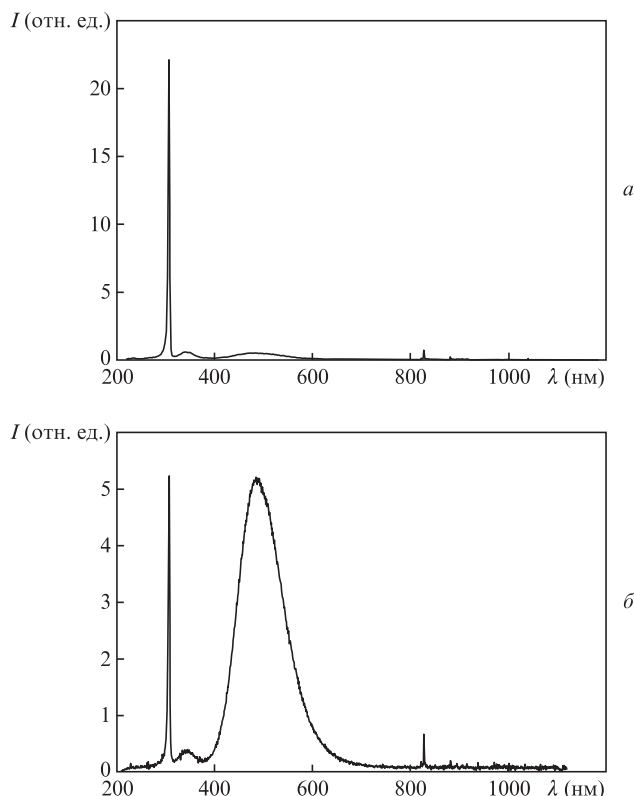


Рис.1. Спектры люминесценции газовых смесей  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  с  $p_{\text{CCl}_4} = 0.43$  (а) и 0.03 Тор (б) и  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор при их возбуждении импульсным электронным пучком.

А.И.Миськевич, Го Цзиньбо. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: miskev@mail.ru

Поступила в редакцию 5 октября 2012 г, после доработки – 7 декабря 2012 г.

и временных характеристик люминесценции были выполнены для смесей, содержащих  $\text{CCl}_4$  при давлении  $p_{\text{CCl}_4} = 0.03\text{--}0.3$  Тор и Хе при давлении  $p_{\text{Хе}} = 38\text{--}700$  Тор.

## 2. Экспериментальная установка

Блок-схема экспериментальной установки для измерения спектрально-временных характеристик люминесценции газовых смесей при возбуждении импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 кэВ и  $\alpha$ -частицами  $^{238}\text{Pu}$  с энергией 5 МэВ показана на рис.2. Длительность и амплитуда электронного импульса накачки были соответственно равны 5 нс и 5 А. В отличие от описанной в работе [16] установки, в конструкции данной установки была добавлена камера 14 с изотопным источником  $\alpha$ -частиц 15, активность которых составляет 5 мКи ( $\sim 2 \times 10^8$  расп./с.), что позволило одновременно проводить измерения спектров люминесценции при импульсном возбуждении газовой смеси электронным пучком и осуществлять непрерывный контроль чистоты ее состава при возбуждении  $\alpha$ -частицами. Обе камеры были соединены последовательно и вместе с прокачным насосом и очистным титановым фильтром представляли собой единый газовый объем. Тщательная очистка Хе (и смеси Аг–Хе) от молекулярных примесей проводилась непосредственно передпуском галогенсодержащей смеси  $\text{CCl}_4$  путем непрерывной прокачки газа через фильтр 11, содержащий разогретую до 700 °С титановую губку. Эта процедура является крайне важной, т. к. наличие в смеси даже малых количеств молекулярных газов вызывает сильное тушение эксимерной люминесценции. Эффективность работы системы очистки газа проверялась путем наблюдения люминесценции примесного азота ( $\lambda = 337.1$  нм) при возбуждении очищаемой газовой смеси  $\alpha$ -частицами

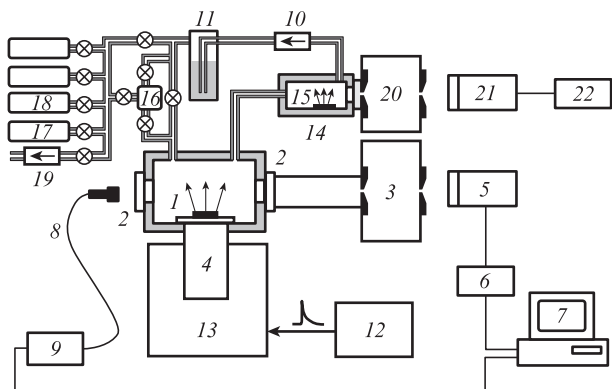


Рис.2. Блок-схема экспериментальной установки для измерения спектрально-временных характеристик люминесценции газовых смесей Хе– $\text{CCl}_4$  при возбуждении импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 кэВ и  $\alpha$ -частицами  $^{238}\text{Pu}$  с энергией 5 МэВ:

1 – камера; 2 – кварцевое окно; 3 – монохроматор МДР-23; 4 – ускоритель электронов «Арина-2»; 5 – фотоумножитель; 6 – цифровой осциллограф Rigol DS 5022; 7 – персональный компьютер; 8 – волоконный световод; 9 – спектрометр МАУА-2000Pro; 10 – циркуляционный насос; 11 – титановый фильтр; 12 – блок синхронизации и запуска ускорителя; 13 – высоковольтный блок питания ускорителя; 14 – дополнительная камера с двумя кварцевыми окнами; 15 – источник  $\alpha$ -частиц  $^{238}\text{Pu}$ ; 16 – мерная трубка; 17 – баллон с газообразным Хе; 18 – емкость с жидким  $\text{CCl}_4$ ; 19 – форвакуумный насос с азотной ловушкой; 20 – дифракционный спектрометр МДР-23; 21 – счетчик одноэлектронных импульсов на основе фотоумножителя ФЭУ-100; 22 – частотомер ЧЗ-34А.

изотопного источника  $^{238}\text{Pu}$ . Полный цикл очистки газа продолжался 8–10 мин, после чего содержание остаточных молекулярных газов в очищаемом газе обычно не превышало  $10^{-4}\%$ .

Для приготовления смесей с малым содержанием  $\text{CCl}_4$  применялся метод мерного объема, в котором использовалась трубка 16. Отношение объема мерной трубки 16 к общему объему всех коммуникаций равнялось 0.01, что позволяло получать давление примесных газов в смеси  $\sim 0.05$  Тор и ниже с высокой точностью. Смешивание газов из мерного и основного объемов осуществлялось циркуляционным насосом 10 при отключенном фильтре 11 после завершения процедуры очистки основного газа.

## 3. Результаты измерений

В смесях инертных газов с галогенами при их возбуждении частицами с высокой энергией эффективно образуются моногалогидные соединения, представляющие собой двух- и трехатомные эксимерные молекулы. Потенциальные кривые таких молекул показаны на рис.3.

Согласно работе [1] основное состояние двухатомной молекулы ХеСl имеет ковалентную связь и при бесконечно большом межъядерном расстоянии коррелирует с основным состоянием  $^1\text{S}_0$  атома инертного газа и основным Р-состоянием атома галогена, состоящим из двух близких подуровней  $-^2\text{P}_{3/2}$ , обладающего наименьшей энергией,

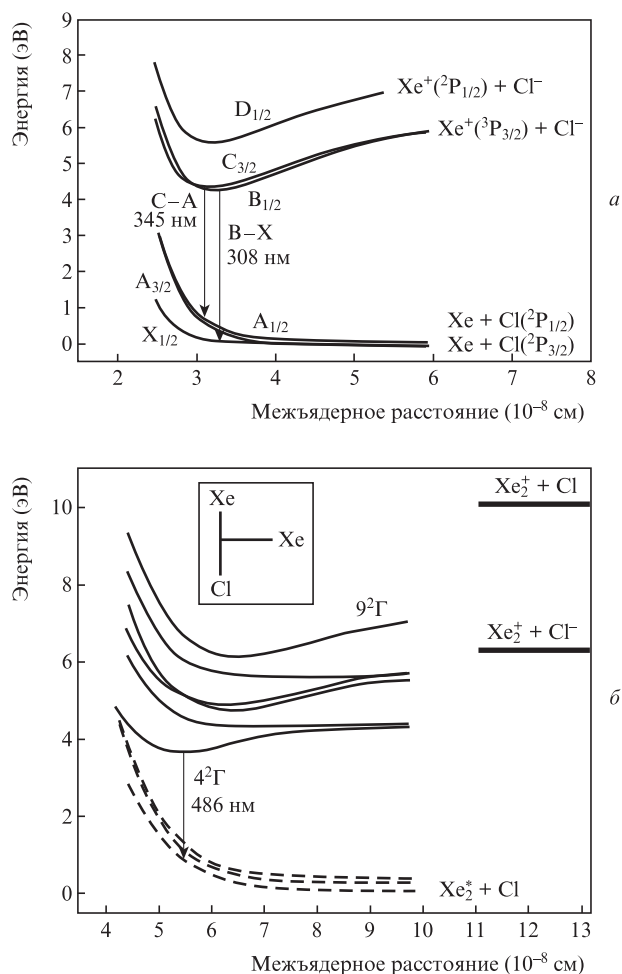


Рис.3. Потенциальные кривые моногалогидных эксимерных молекул ХеСl (а) и Хе<sub>2</sub>Сl (б) (по данным работ [17–19]). На вставке – структура молекулы Хе<sub>2</sub>Сl, использованная при расчете.

и  $^2P_{1/2}$ , лежащего выше на 0.11 эВ [20]. Вследствие этого основное состояние молекулы XeCl также состоит из слабосвязанного X-состояния, образованного из атомов Xe ( $^1S_0$ ) и Cl ( $^2P_{3/2}$ ), и разлетного A-состояния, образованного атомами Xe ( $^1S_0$ ) и Cl ( $^2P_{1/2}$ ) (рис.3,а).

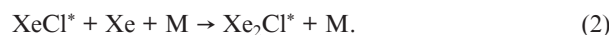
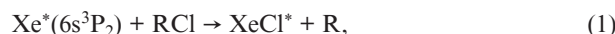
Возбужденные состояния молекулы XeCl\* характеризуются ионной связью с переносом заряда и коррелируют при бесконечно большом межъядерном расстоянии с состояниями  $^2P_{1/2, 3/2}$  положительного иона Xe<sup>+</sup> инертного газа и  $^1S_0$  отрицательного иона галогена Cl<sup>-</sup> [1]. На рис.3,а показаны обычно наблюдаемые переходы молекулы XeCl\*: интенсивная узкая полоса В–Х с  $\lambda_{\max} \sim 308$  нм и широкая более слабая полоса С–А с  $\lambda_{\max} \sim 345$  нм.

Трехатомная молекула Xe<sub>2</sub>Cl имеет широкую полосу излучения в диапазоне длин волн 420–650 нм с максимумом при  $\lambda_{\max} = 500$  нм. Согласно [13] это излучение обусловлено переходами между сильно связанными ионным верхним состоянием молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\*, образованным из ионов Xe<sub>2</sub><sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, и нижним разлетным состоянием, образованным возбужденной молекулой Xe<sub>2</sub>\* и атомом Cl в основном состоянии (рис.3,б). В табл.1 приведены энергетические характеристики некоторых компонентов плазмы смеси Xe–CCl<sub>4</sub>, участвующих в образовании эксимерных молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\*.

На рис.1,б показан типичный спектр люминесценции газовой смеси Xe–CCl<sub>4</sub> с малым содержанием CCl<sub>4</sub>, возбуждаемой пучком быстрых электронов с энергией 150 кэВ. Спектр состоит из полос эксимерной молекулы XeCl\*: интенсивной полосы с максимумом при  $\lambda_{\max} = 308$  нм (переход В–Х), более слабой полосы с  $\lambda_{\max} = 345$  нм (переход С–А) и широкой очень интенсивной полосы в области длин волн 400–650 нм трехатомной эксимерной молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* (переход  $4^2G-1^2G$ ). В длинноволновой области спектра ( $\lambda > 800$  нм) наблюдаются слабые линии бр–6s-перехода в атомарном ксеноне, интенсивность которых уменьшается с увеличением концентрации CCl<sub>4</sub>.

Наибольшая интенсивность полос с  $\lambda_{\max} = 308$  и 345 нм молекулы XeCl\* достигается в газовых смесях Xe–CCl<sub>4</sub> и Ar–Xe–CCl<sub>4</sub> при атмосферном давлении и концентрациях CCl<sub>4</sub> в них  $\sim 0.01\%$ . Для полосы  $4^2G-1^2G$  молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* ( $\lambda_{\max} = 486$  нм) оптимальная концентрация CCl<sub>4</sub> составляет  $\sim 5 \times 10^{-3}\%$ , и превышение этого значения приводит к

сильному тушению люминесценции (рис.1,а). Очень важным является тот факт, что в смесях оптимального состава суммарная интенсивность излучения молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* в диапазоне 400–650 нм (переход  $4^2G-1^2G$ ), более чем в пять раз превышает интенсивность излучения молекулы XeCl\* в полосе с  $\lambda_{\max} = 308$  нм (рис.1). Ранее в работах [13, 18] отмечалось, что образование молекул Xe<sub>2</sub>Cl\* в ксенонсодержащих средах происходит в двухступенчатом процессе с участием молекул XeCl\*:



Здесь RCl и R – донорная хлорсодержащая молекула и радикал донорной молекулы; M – атом буферного газа. Приведенные на рис.1 спектры люминесценции в полосах В–Х и  $4^2G-1^2G$  молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\* с учетом большого различия времен высвечивания (33 и 150 нс соответственно) указывают на иной, независимый механизм заселения  $4^2G$ -уровней молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\*, не связанный с каналом образования «промежуточных» молекул XeCl\*. Таким образом, полученные нами экспериментальные данные по спектрам люминесценции плотных газовых смесей Xe–CCl<sub>4</sub> и Ar–Xe–CCl<sub>4</sub> оптимального состава, а также выполненные измерения времен высвечивания молекулярных полос  $4^2G-1^2G$  (Xe<sub>2</sub>Cl\*) и В–Х (XeCl\*) подтверждают необходимость пересмотра существующих представлений о действующих механизмах образования молекул Xe<sub>2</sub>Cl\* в этих средах.

Измерения временных характеристик люминесценции проводились для смесей, содержащих CCl<sub>4</sub> ( $p_{\text{CCl}_4} = 0.03-0.3$  Тор) и Xe ( $p_{\text{Xe}} = 38-600$  Тор), и были выполнены для полос молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\* на длинах волн, соответствующих их максимальным интенсивностям: 308 нм (В–Х), 345 нм (С–А) и 486 нм ( $4^2G-1^2G$ ). В качестве примера на рис.4,а, б приведены временные зависимости интенсивности излучения в полосе В–Х молекулы XeCl\* ( $\lambda_{\max} = 308$  нм) и полосе  $4^2G-1^2G$  молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* ( $\lambda_{\max} = 486$  нм) в газовых смесях Xe–CCl<sub>4</sub> с высоким (500 Тор) и низким (152 Тор) давлением Xe при малом давлении CCl<sub>4</sub> (0.036 Тор). Для наглядности на рис.4,в показана осциллограмма импульса тока пучка электронов накачки. При высоком давлении Xe (рис.4,б) заселение В-состояния молекулы XeCl\* происходит практически сразу после импульса накачки, в то время как заселение  $4^2G$ -состояния молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* происходит с временной задержкой, достигающей  $\sim 50-70$  нс. В смесях с низким содержанием Xe (рис.4,а) наблюдается увеличение временной задержки импульсов излучения в полосе  $4^2G-1^2G$  молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* до 120–140 нс. Такое время задержки определяется временем образования молекулярного иона Xe<sub>2</sub><sup>+</sup>, а также процессом ион-ионной рекомбинации и амбиполярной диффузии ионов в Xe. Вклад реакций (1) и (2) в заселение  $4^2G$ -состояния молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* определяется площадью под пиком на переднем фронте импульса люминесценции с  $\lambda_{\max} = 486$  нм (рис.4,а), которая составляет незначительную долю от общей «площади» этого импульса.

Времена высвечивания полос В–Х и  $4^2G-1^2G$  молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\* зависят от содержания CCl<sub>4</sub> в смеси (рис.5). При этом наиболее сильные изменения наблюдаются для полосы  $4^2G-1^2G$  молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* (рис.5,б). Измерения временных зависимостей интенсивности излу-

Табл.1. Энергетические характеристики компонентов плазмы смеси Xe–CCl<sub>4</sub>, участвующих в образовании эксимерных молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\*.

Компонент плазмы	Параметр	Энергия (эВ)	Литература
Xe <sup>+</sup>	Потенциал ионизации	12.129 ( $^2P_{3/2}$ )	[20]
		13.43 ( $^2P_{1/2}$ )	[20]
Xe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Глубина потенциальной ямы	1.03	[18]
Xe* (5p <sup>5</sup> 6s)	Энергетический уровень	9.57 ( $^1P_1$ )	[20]
		9.44 ( $^3P_0$ )	[20]
		8.43 ( $^3P_1$ )	[20]
		8.31 ( $^3P_2$ )	[20]
CCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Потенциал ионизации	11.1–1.47	[21]
		7.92	[21]
		13.1	[21]
		12.9	[21]
CCl <sub>4</sub>	Энергия разрыва связи	2.9–2.916 (CCl <sub>3</sub> + Cl)	[17, 21]
		2.8 (C + Cl)	[21]
CCl <sub>3</sub>	Энергия сродства к электрону	> 2.10 ± 0.35 (CCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	[21]
		3.82 (Cl <sup>-</sup> )	[21]

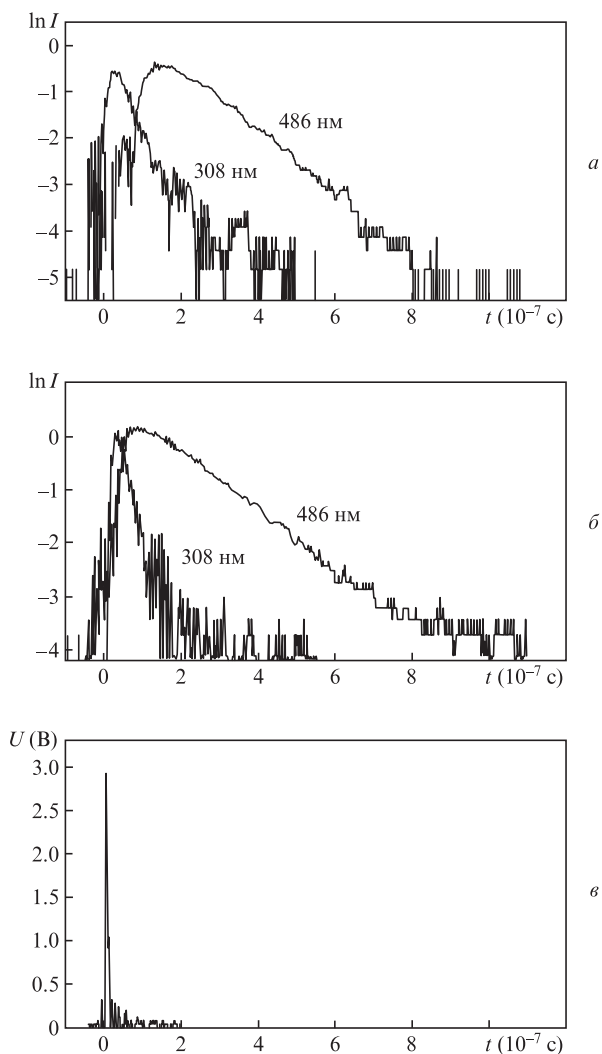


Рис.4. Интенсивности люминесценции (в отн. ед.) в полосах В-Х молекулы  $\text{XeCl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) и  $4^2\text{Г}-1^2\text{Г}$  молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 486$  нм) в газовых смесях  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  при  $p_{\text{Xe}} = 152$  Тор,  $p_{\text{CCl}_4} = 0.036$  Тор (а) и  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор,  $p_{\text{CCl}_4} = 0.036$  Тор (б), а также импульс тока электронов накачки (в).

чения в молекулярных полосах для смесей различного состава позволяют определить константы тушения атомами Xe и молекулами  $\text{CCl}_4$  возбужденных состояний В и  $4^2\text{Г}$ .

На рис.6 приведены результаты, полученные для полосы В-Х молекулы  $\text{XeCl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) и полосы  $4^2\text{Г}-1^2\text{Г}$  молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 486$  нм). Константы тушения молекулами  $\text{CCl}_4$  и времена высвечивания определялись из зависимостей  $1/\tau$  от парциального давления  $p_{\text{CCl}_4}$  (рис.6) и оказались соответственно равными  $1.98 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$  и 33 нс (при  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор) для В-состояния молекулы  $\text{XeCl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) и  $2.29 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$  и 147 нс (при  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор) для  $4^2\text{Г}$ -состояния молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 486$  нм).

Атомы Xe также могут вызывать тушение молекул  $\text{XeCl}^*$ , однако их вклад проявляется значительно слабее, чем вклад молекул  $\text{CCl}_4$ . По нашим оценкам, константы столкновительного тушения атомами ксенона В-состояния молекулы  $\text{XeCl}^*$  составляют менее  $4 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Следует отметить, что измеренное время высвечивания полосы В-Х ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) молекулы  $\text{XeCl}^*$  существенно больше радиационного времени жизни В-состояния, составляющего 11 нс по данным [1]. Это можно объ-

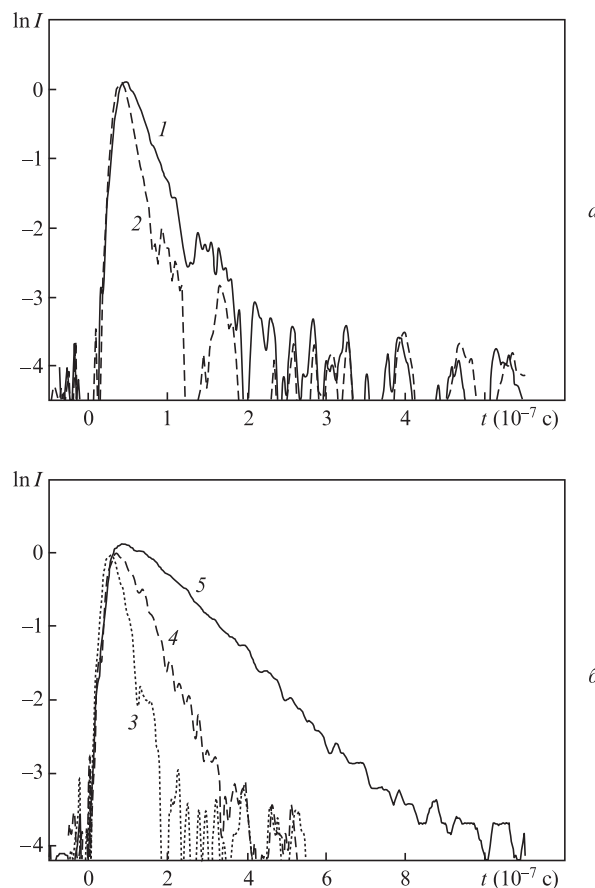


Рис.5. Интенсивности люминесценции (в отн. ед.) в полосах В-Х молекулы  $\text{XeCl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  нм) (а) и  $4^2\text{Г}-1^2\text{Г}$  молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 486$  нм) (б) в газовых смесях  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  при  $p_{\text{CCl}_4} = 0.036$  (1,5), 0.324 (2,3) и 0.072 Тор (4),  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор.

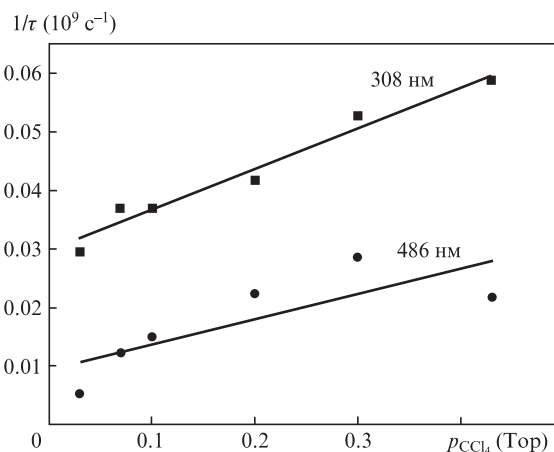


Рис.6. Обратное время высвечивания полос В-Х и  $4^2\text{Г}-1^2\text{Г}$  молекул  $\text{XeCl}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  в зависимости от парциального давления  $\text{CCl}_4$  в газовой смеси  $\text{Xe}-\text{CCl}_4$  при  $p_{\text{Xe}} = 500$  Тор. Возбуждение смеси проводилось импульсом электронов с энергией 150 кэВ и длительностью 5 нс.

яснить только существованием менее эффективного (по сравнению с радиационным распадом) канала заселения данного состояния. Действительно, для населенности верхнего уровня  $N(t)$  в момент времени  $t$  в общем случае можно записать выражение

$$dN(t)/dt = R(t) - N(t)A, \tag{3}$$

где  $A$  – коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого перехода;  $R(t)$  – функция, описывающая процесс заселения верхнего уровня, в том числе и за счет более медленных (по сравнению с накачкой) плазмохимических процессов. В данном случае слагаемое  $R(t)$  учитывает все возможные плазмохимические процессы заселения и деактивации уровня, кроме радиационного распада. Очевидно, что время высвечивания уровня будет совпадать с радиационным временем жизни  $\tau = 1/A$  только при условии  $R(t) = 0$ .

Вид функции  $R(t)$  можно определить из измеренных временных зависимостей интенсивности люминесценции в полосе В–Х молекулы XeCl\*. Поскольку интенсивность  $I(t) = N(t)A$ , то с учетом (3) получаем

$$R(t) = (1/A)dI(t)/dt + I(t). \quad (4)$$

На рис.7 показаны функции  $R(t)$ , рассчитанные по формуле (3) с использованием полученных осциллограмм. Видно, что заселение В-состояния молекулы XeCl\* происходит преимущественно быстро, в то время как заселение 4<sup>2</sup>Г-состояния молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* – гораздо более медленный процесс. Следует, однако, отметить, что на начальном этапе возбуждения газовой смеси ~5%–10% молекул Xe<sub>2</sub>Cl\* образуется за счет реакций (1) и (2) (рис.7, б, з).

Очевидно, что эти особенности возбуждения В- и 4<sup>2</sup>Г-состояний эксимерных молекул XeCl\* и Xe<sub>2</sub>Cl\* в газовых смесях Хе–ССl<sub>4</sub> высокой плотности отражают характер действующих механизмов заселения (см. табл.2). Быстрая заряженная частица с высокой энергией (в нашем случае электрон с энергией 150 кэВ) при прохождении через газовую среду Хе–ССl<sub>4</sub> с низкой концентрацией галогенсодержащей примеси передает всю свою энергию атомам ксенона, образуя ионы Хе<sup>+</sup>, возбужденные атомы Хе\* и вторичные электроны ионизационного каскада (реакция 1). При высоком давлении буферного газа (~1 атм) вследствие тройных соударений атомарные ионы Хе<sup>+</sup> за время порядка нескольких наносекунд превращаются в молекулярные ионы Хе<sub>2</sub><sup>+</sup>, а возбужденные атомы Хе\* – в возбужденные молекулы Хе<sub>2</sub>\* (реакции 2 и 3). Электроны ионизационного каскада термализуются, теряя свою энергию при неупругих и упругих соударениях с атомами Хе. Согласно [22] времена термализации электрона пучка с энергией 150 кэВ и быстрого δ-электрона в ксеноне атмосферного давления составляют менее 1 нс.

Термализованные электроны активно участвуют в диссоциативной рекомбинации молекулярного иона Хе<sub>2</sub><sup>+</sup> (реакция 4) и в образовании отрицательных ионов (ССl<sub>4</sub><sup>-</sup>) за счет прилипания к электроотрицательной примеси (реакция 5). Анализ кривых высвечивания полосы В–Х молекулы XeCl\* ( $\lambda_{\max} = 308$  нм) и полосы 4<sup>2</sup>Г–1<sup>2</sup>Г молекулы Xe<sub>2</sub>Cl\* ( $\lambda_{\max} = 486$  нм) (см. рис.4 и 5) показывает, что основными каналами образования двухатомных эксимерных молекул являются соударения возбужденных атомов и молекул ксенона с молекулами ССl<sub>4</sub> (реакции 8 и 9), а трехатомных эксимерных молекул – реакции ион-ионной рекомбинации положительных ионов Хе<sub>2</sub><sup>+</sup> с отрицательными ионами Сl<sup>-</sup> (реакция 7). Возбужденные молекулы Хе<sub>2</sub>\* и моногалогидные эксимерные молекулы ХеCl\* и Хе<sub>2</sub>Cl\* распадаются радиационно (реакции 11, 12 и 14). При этом молекулы ХеCl\* и Хе<sub>2</sub>Cl\* дополнительно испытывают столкновительное тушение при соударениях с атомами Хе и молекулами ССl<sub>4</sub>.

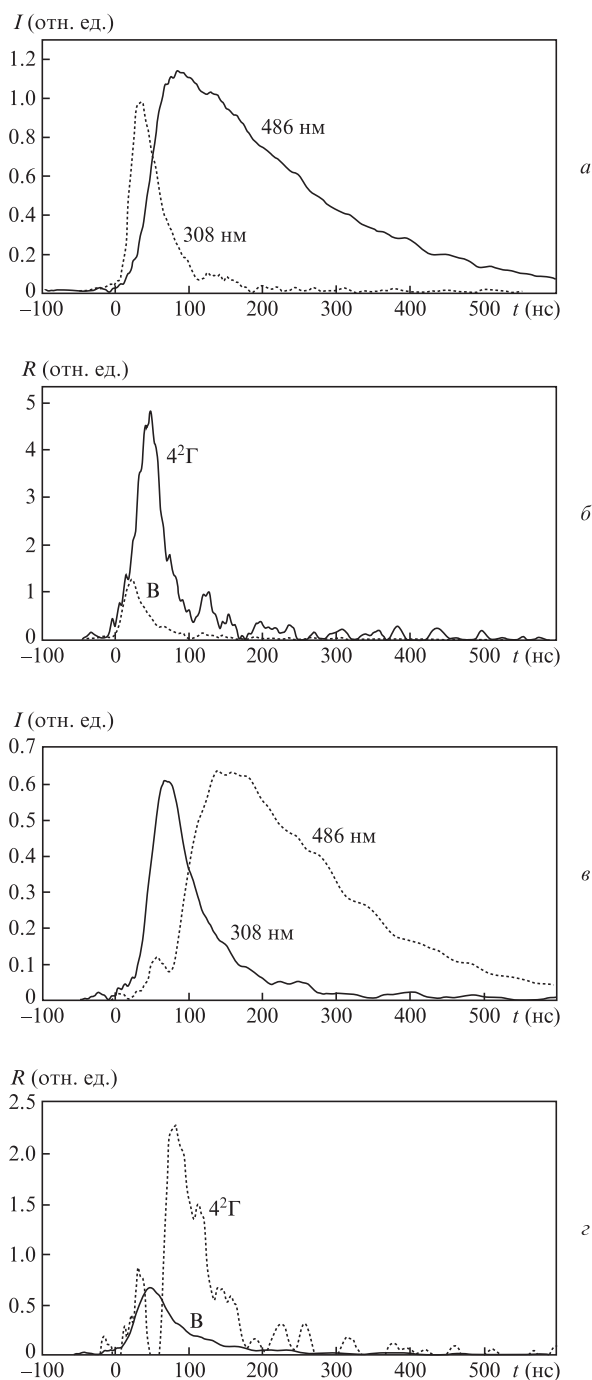


Рис.7. Временные зависимости интенсивности люминесценции в полосах В–Х и 4<sup>2</sup>Г–1<sup>2</sup>Г (а, в) и функции  $R(t)$  для состояний В и 4<sup>2</sup>Г (б, з) для газовых смесей Хе–ССl<sub>4</sub> при  $p_{\text{Хе}} = 500$  Тор,  $p_{\text{ССl}_4} = 0.036$  Тор (а, б) и  $p_{\text{Хе}} = 152$  Тор,  $p_{\text{ССl}_4} = 0.036$  Тор (в, з).

Выход люминесценции в смеси Хе–ССl<sub>4</sub> можно оценить по площади под пиками полос люминесценции

$$S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda,$$

регистрируемой с помощью спектрометра МАУА-2000Pro (здесь  $I(\lambda)$  – интегральная по времени интенсивность люминесценции на длине волны  $\lambda$ ). На рис.8 показаны площади  $S$  полосы В–Х молекул ХеCl\* ( $\lambda_{\max} = 308$  нм,  $\Delta\lambda = 290$ –315 нм) и полосы 4<sup>2</sup>Г–1<sup>2</sup>Г молекул Хе<sub>2</sub>Cl\* ( $\lambda_{\max} = 486$  нм,  $\Delta\lambda = 400$ –650 нм) для смеси, содержащей ССl<sub>4</sub> при

Табл.2. Характеристики основных плазмохимических процессов, сопровождающих возбуждение плотной газовой смеси Хе–ССl<sub>4</sub> заряженными частицами высокой энергии.

№	Реакции	Характеристики реакций	Литература
1	$\text{Xe} + \beta \rightarrow \text{Xe}^+ + e_\delta + \beta$ $\text{Xe} + \beta \rightarrow \text{Xe}^* + \beta$ $\text{Xe} + e_\delta \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e$	$w = E/N(\text{Xe}^+) = 1.7I_1 = 20.6 \text{ эВ}$ $N(\text{Xe}^*) = 0.4N(\text{Xe}^+)$ $E_1 = 0.31I_1 = 3.76 \text{ эВ}$	[22]
2	$\text{Xe}^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	$k_2 = (1.8-3.5) \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$	[22]
3	$\text{Xe}^* + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Xe}$	$k_3 = (2.5-8.5) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	[22]
4	$\text{Xe}_2^+ + e \rightarrow \text{Xe}^* + \text{Xe}$	$k_4 = 8.1 \times 10^{-5} (T_e/300 \text{ К})^{-0.6} \text{ см}^3/\text{с}$	[22]
5	$\text{CCl}_4 + e \rightarrow \text{CCl}_4^- \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}^-$ $\text{CCl}_4 + e \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}^-$	$k_5 = 7 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ (для $T_e = 0.25 \text{ эВ}$ )	[23] [26, 27]
6	$\text{Xe}^+ + \text{Cl}^- + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCl}^* + \text{Xe}$	$k_6 = 1.7 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$ при $N_{\text{Xe}} = 2.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	[25]
7	$\text{Xe}_2^+ + \text{Cl}^- + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2\text{Cl}^* + \text{Xe}$	$k_7 = 1.6 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$ при $N_{\text{Xe}} = 2.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	[25]
8	$\text{Xe}^{**} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{XeCl}^*(\text{B}, \text{C}) + \text{CCl}_3$		
9	$\text{Xe}^m + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{XeCl}^*(\text{B}) + \text{CCl}_3$		
10	$\text{Xe}_2^* + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{Xe}_2\text{Cl}^* + \text{CCl}_3$		
11	$\text{Xe}_2^* \rightarrow 2\text{Xe} + h\nu$ (172 нм)	$A = 2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ ( $\lambda = 172 \text{ нм}, 0_{\text{II}}^+$ ) $A = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ( $\lambda = 147 \text{ нм}, 1_{\text{II}}$ )	[25]
12	$\text{XeCl}^* \rightarrow \text{Xe} + \text{Cl} + h\nu$ (308 нм)	$A^{-1} = 11 \text{ нс}$ $A^{-1} = 33 \text{ нс}$	[1] Настоящая работа
13	$\text{XeCl}^*(\text{B}, \text{C}) + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2\text{Cl}^* + \text{Xe}$	$k_{13} = (0.8-1) \times 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$	[24]
14	$\text{Xe}_2\text{Cl}^* \rightarrow 2\text{Xe} + \text{Cl} + h\nu$ (486 нм)	$A^{-1} = 245 \text{ нс}$ $A^{-1} = 135 \text{ нс}$ $A^{-1} = 147 \text{ нс}$	[11] [14] Настоящая работа
15	$\text{Xe}_2\text{Cl}^* + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{продукты}$	$k_{15} = 2.29 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_{15} = (5-7) \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	Настоящая работа [14]
16	$\text{XeCl}^* + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{продукты}$	$k_{16} = 1.98 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$	Настоящая работа
17	$\text{XeCl}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{продукты}$	$k_{17} < 4 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Настоящая работа
18	$\text{Xe}_2\text{Cl}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{продукты}$	Тушение не обнаружено	Настоящая работа

Примечания:  $\beta$  – электроны накачки с энергией  $E = 150 \text{ кэВ}$ ;  $e_\delta$  –  $\delta$ -электроны с энергией  $E = 1-2 \text{ кэВ}$ ;  $e$  – электроны с энергией  $E \sim 1-2 \text{ эВ}$ ;  $I_1$  – потенциал ионизации атома Хе;  $w$  – энергия образования пары  $\text{Xe}^+ + e$ ;  $N(\text{Xe}^+)$  и  $N(\text{Xe}^*)$  – число ионов  $\text{Xe}^+$  и возбужденных атомов  $\text{Xe}^*$ ;  $E_1$  – средняя энергия вторичных электронов, образованных электроном накачки с энергией  $E$ ;  $T_e$  – температура термализованных электронов.

давлении 0.03 Тор, в зависимости от давления Хе. Видно, что с ростом давления ксенона наблюдается монотонный рост энергии, излучаемой в полосе молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$ . При давлении донора  $p_{\text{CCl}_4} = 0.036 \text{ Тор}$  эта зависимость описывается эмпирической формулой  $S = a(1 + bp_{\text{Xe}}^c)$ , где  $a =$

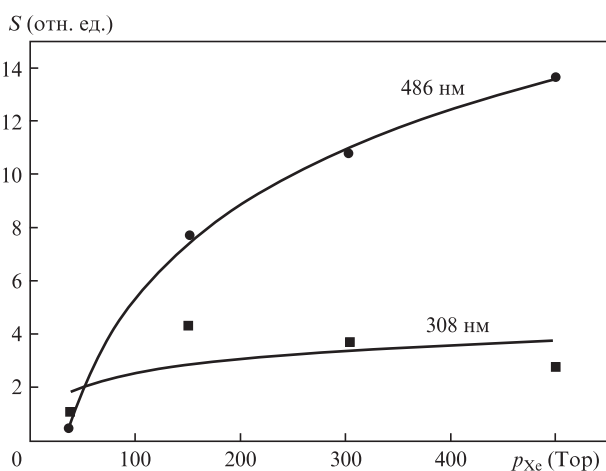
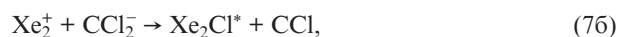
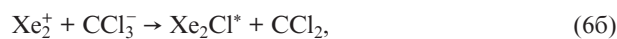
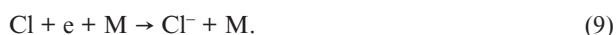


Рис.8. Площадь  $S$  эксимерных полос молекул  $\text{XeCl}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  в газовой смеси Хе–ССl<sub>4</sub> в зависимости от давления Хе при постоянном парциальном давлении ССl<sub>4</sub> ( $p_{\text{CCl}_4} = 0.036 \text{ Тор}$ ). Возбуждение смеси проводилось импульсом быстрых электронов с энергией 150 кэВ и длительностью 5 нс.

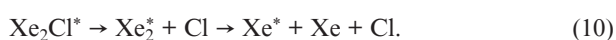
$-2.17623 \times 10^7$ ;  $b = -0.92349$ ;  $c = 0.02256$ ;  $p_{\text{Xe}}$  взято в торах. При давлениях ксенона, превышающих 150 Тор, выход люминесценции в полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ нм}$  можно оценить по формуле  $S = \text{const} \cdot (1 + p_{\text{Xe}}^{1/2})$ , а в полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ нм}$  – по формуле  $S = \text{const} \cdot (1 - 8 \times 10^{-4} p_{\text{Xe}})$ .

При малых концентрациях галогенсодержащей примеси ССl<sub>4</sub> очень важным является процесс восстановления состава смеси после выгорания этого компонента при накачке, происходящего за счет реакций 5, 8–10 (табл.2). Высокая эффективность преобразования энергии накачки в излучение молекулы  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  (полоса 430–650 нм), на наш взгляд, может быть связана с многократным использованием в процессе накачки как самой молекулы ССl<sub>4</sub>, так и всех образующих ее радикалов, включая атомарный Cl:





Это идеализированная расширенная схема плазмохимических реакций. В действительности она может включать в себя только некоторые из них. К сожалению, имеющаяся в литературе информация о механизмах образования и свойствах отрицательных ионов молекулы CCl<sub>4</sub> и образующих ее радикалах очень ограничена. Однако реакция (9) будет всегда присутствовать в плазмохимической модели и играть особую роль в увеличении эффективности образования молекул Xe<sub>2</sub>Cl<sup>\*</sup>, поскольку необходимый компонент для ее протекания, атомарный хлор, возникает при радиационном распаде этой молекулы:



Образовавшийся атомарный хлор может повторно участвовать в цепочке плазмохимических реакций (5)–(9).

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что восстановление состава смеси после импульса накачки происходит достаточно быстро и не сопровождается его значительной деградацией.

#### 4. Заключение

Исследования люминесценции плотных газовых смесей Xe–CCl<sub>4</sub> с низким содержанием галогенсодержащего донора CCl<sub>4</sub> (~5 × 10<sup>-3</sup>%) продемонстрировали anomalously высокий выход люминесценции в полосе 4<sup>2</sup>Г–1<sup>2</sup>Г молекулы Xe<sub>2</sub>Cl (λ = 430–650 нм), который более чем в пять раз превышает выход люминесценции для смеси с высоким содержанием CCl<sub>4</sub>. Установлено, что основным каналом образования молекул Xe<sub>2</sub>Cl в этом случае являются реакции ион-ионной рекомбинации положительных молекулярных ионов Xe<sub>2</sub><sup>+</sup> с отрицательными ионами CCl<sub>4</sub><sup>-</sup> и отрицательно заряженными радикалами, образующими молекулы CCl<sub>4</sub>. Измерения временных характеристик люминесценции показали, что молекулярные состояния 4<sup>2</sup>Г (Xe<sub>2</sub>Cl<sup>\*</sup>) и В (XeCl<sup>\*</sup>) испытывают сильное столкновительное тушение молекулами CCl<sub>4</sub> (константа скорости тушения ~2 × 10<sup>-9</sup> см<sup>3</sup>/с). Этот факт и объясняет повышенный выход люминесценции газовой смеси Xe–CCl<sub>4</sub> при низких концентрациях галогенсодержащего донора.

Авторы выражают глубокую благодарность Б.П. Меркулову (ООО «Плазма», Рязань) за техническую помощь и исключительно полезные консультации по работе импульсного ускорителя электронов.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00382-а).

1. *Эксимерные лазеры*. Под ред. Ч.Роудза (М.: Мир, 1981, с. 245).
2. Boody F.P. *PhD Thesis* (University of Missouri, Columbia, 1991, с. 200).
3. Бычков Ю.И., Лосев В.Ф., Месяц Г.А., Тарасенко В.Ф. *Письма в ЖТФ*, **3**, 1233 (1977).
4. Mandl A., Litzberger L.N. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1690 (1988).
5. Ищенко В.Р., Лисицын В.Н., Ражев А.М. *Письма в ЖТФ*, **2**, 839 (1976).
6. Кудрявцев Ю.А., Кузьмина Н.П. *Квантовая электроника*, **4**, 220 (1977).
7. Лисицын В.Н., Ражев А.М., Черненко А.А. *Квантовая электроника*, **5**, 424 (1978).
8. Басов Н.Г., Зуев В.С., Михеев Л.Д. и др. *Квантовая электроника*, **4**, 2453 (1977).
9. Басов Н.Г., Зуев В.С., Канаев А.В. и др. *Квантовая электроника*, **6**, 1074 (1979).
10. Басов Н.Г., Дацкевич И.С., Зуев В.С. и др. *Квантовая электроника*, **4**, 638 (1977).
11. Mikheev L.D., Shirokikh A.P., Startsev A.V., Zuev V.S. *Opt. Commun.*, **26**, 237 (1978).
12. Михеев Л.Д. *Квантовая электроника*, **35**, 984 (2005).
13. Tittel F.K., Wilson W.L., Stickel R.E., Marowsky G., Ernst W.E. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 405 (1980).
14. Marowsky G., Glass G.P., Tittel F.K., Wilson W.L. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1153 (1981).
15. Marowsky G., Sauerbrey R., Tittel F.K., Wilson W.L. *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 167 (1983).
16. Миськевич А.И., Го Цзиньбо *Оптика и спектроскопия*, **113** (6), 627 (2012).
17. Kolts J.H., Velazco J.E., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **71**, 1247 (1979).
18. Stevens W.J., Krauss M. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 301 (1982).
19. McCown A.W., Ediger M.N., Geohagan D.B., Eden J.G. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4862 (1985).
20. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. *Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов* (М.: Атомиздат, 1966, с. 899).
21. *Таблицы физических величин. Справочник*. Под ред. И.К.Кикоина. (М.: Атомиздат, 1976, с. 422, 426).
22. Мельников С.П., Сизов А.Н., Синянский А.А. *Лазеры с ядерной накачкой* (Саров, ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», 2008).
23. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда* (М.: Наука, ГИФМЛ, 1987, с. 146).
24. Wojciechowski K. *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 47 (1998).
25. *Таблицы физических величин. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 403).
26. Scheunemann H.-U., Illenberger E., Baumgurtel H. *Phys. Chem.*, **84**, 580 (1980).
27. Braun M., Marienfeld S., Ruf M.-W., Hotoz N. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 125202 (2009).