

Тушение атомов криптона в метастабильном состоянии $5s(^3P_2)$ при столкновениях с атомами криптона и гелия

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин

Методом абсорбционного зондирования исследованы процессы столкновительного тушения метастабильного состояния $5s[3/2]_2(^3P_2)$ атома криптона в возбуждаемых электронным пучком He–Kr-смесьях высокого давления с низким содержанием криптона. Впервые измерены константы скоростей плазмохимических реакций $Kr^* + Kr + He \rightarrow Kr_2^* + He$ ($(2.88 \pm 0.29) \times 10^{-33}$ см⁶/с), $Kr^* + 2He \rightarrow HeKr^* + He$ ($(4.6 \pm 1.3) \times 10^{-36}$ см⁶/с) и $Kr^* + He \rightarrow \text{продукты} + He$ ($(1.51 \pm 0.15) \times 10^{-15}$ см³/с). Уточнены константы скоростей аналогичных реакций в Ar–Kr-смеси.

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

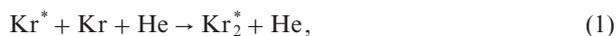
1. Введение

В настоящей работе начато экспериментальное исследование плазмохимических реакций столкновительного тушения возбужденных $5s$ -состояний атомов криптона в He–Kr-смесьях высокого давления. Эти эксперименты, в свою очередь, продолжают цикл наших исследований процессов тушения нижних s -состояний тяжелых инертных газов – ксенона, неона и криптона – в их смесьях высокого давления ($p > 1$ атм) с более легкими инертными буферными газами (см. обзоры [1, 2] с цитируемыми в них работами и более поздние публикации [3–5]).

Представленная статья посвящена измерению констант скоростей тушения атомов Kr, находящихся в самом нижнем из возбужденных состояний – метастабильном состоянии $5s[3/2]_2(^3P_2)$ (см. рис. 1) – в плотных смесьях Kr с буферным газом He. Исследовались практически важные He–Kr-смеси высокого давления с малыми относительными концентрациями Kr, возбуждаемые пучком быстрых электронов.

В настоящее время в литературе количественные данные о таких процессах полностью отсутствуют, несмотря на то что они играют важную роль в формировании инверсии населенности в лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов [6, 7] и в лазерах на димерах криптона [8].

При высоких давлениях ($p = 1–4$ атм) тушение атомов в исследуемом низколежащем состоянии осуществляется в следующих трех- и двухчастичных столкновительных реакциях:



Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kholin@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 17 января 2013 г., после доработки – 21 марта 2013 г.



При определении константы скорости реакции (3) следует иметь в виду, что получаемое в эксперименте значение является оценкой сверху, поскольку нужно также учитывать реакции возбужденного криптона с атомами и молекулами примесей M в исследуемой газовой смеси (в основном в He):



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

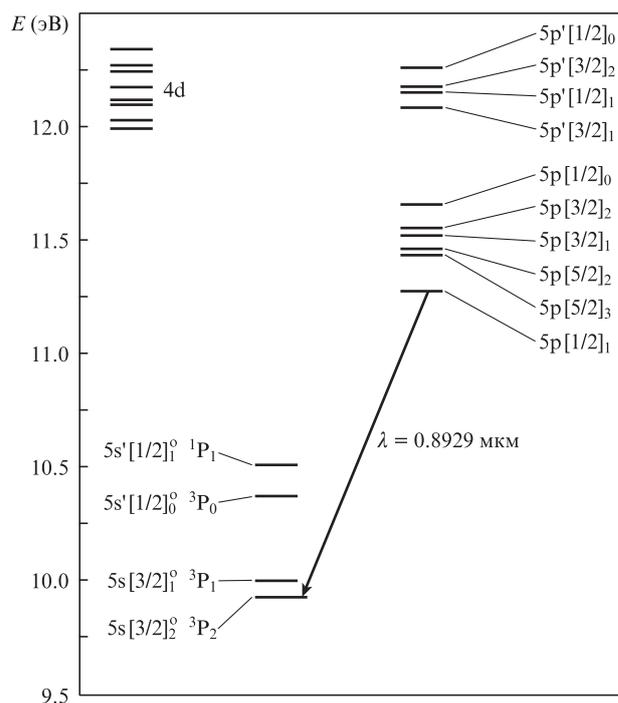
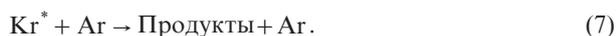
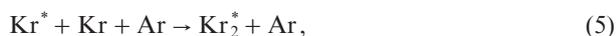


Рис. 1. Структура возбужденных уровней атома криптона.

Для сравнения в данной серии экспериментов проводились также измерения констант скоростей аналогичных реакций в Ar–Kr-смесьях, изучавшихся нами ранее в работах [3, 4],



Измерения констант скоростей выполнялись методом абсорбционного зондирования [1, 2] по зависимостям 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 просвечивающего светового импульса на длине волны $\lambda = 0.8929$ мкм, соответствующей оптическому переходу с достаточно большой силой осциллятора между одним из вышележащих ($5p[1/2]_1$) уровней криптона и исследуемым метастабильным уровнем $5s[3/2]_2^0$ (см. рис.1).

2. Экспериментальная установка

В экспериментах использовался лазер с холодным катодом электронной пушки импульсной лазерной установки «Тандем» [9]. Электронный пучок сечением 5×100 см с импульсом тока колоколообразной формы 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 изготовлена 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 гелия марки А (чистота 99.995%) с криптоном марки ВЧ (чистота 99.9992%) с соотношением концентраций He:Kr = 50:1, 40:1 и 25:1 при давлениях в диапазоне 1.75–4.0 атм. Для сравнения исследовались смеси Ar:Kr = 200:1, 100:1 и 50:1 (подробнее см. [3, 4]).

Оптическая схема измерений приведена на рис.2. Источником зондирующего излучения служил широкополосный источник ИСИ-1 1 с длительностью импульса излучения ~ 30 мкс (рис.3, кривая 2). На выходе из источника

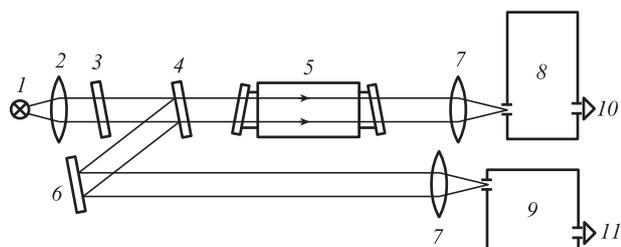


Рис.2. Оптическая схема абсорбционных измерений:

1 – импульсный источник излучения 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.

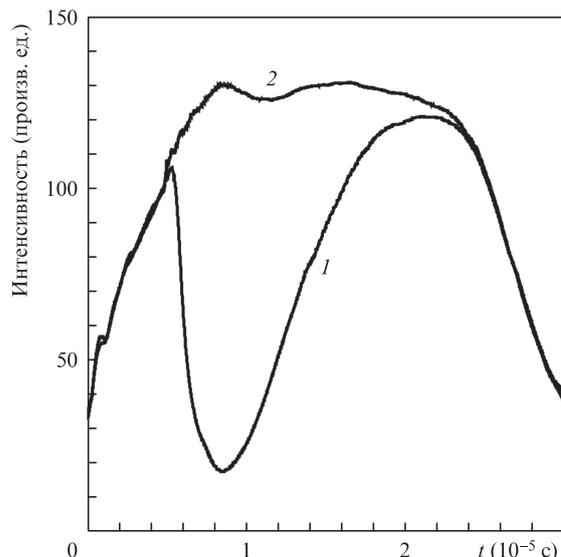


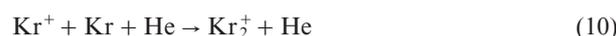
Рис.3. Временной ход интенсивности излучения источника ИСИ-1 на длине волны 0.893 мкм, прошедшего через измерительную камеру (1) и в обход ее (2). Смесь He:Kr = 50:1 при давлении 2.5 атм.

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 штрих./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 (Infinion) и широкополосного операционного усилителя AD8055 (Analog Devices), размещенных в металлическом корпусе с двойной экранировкой. Для подавления коротковолнового излучения во втором порядке дифракции в пучке зондирующего излучения от источника света ИСИ-1 устанавливался светофильтр КС-10 3. Часть излучения, отраженная от плоскопараллельной стеклянной пластины 4, установленной перед входом измерительной камеры, направлялась, минуя измерительную камеру, на монохроматор ДМР-4 9 и второй фотоприемник 11. Сигналы фотоприемников регистрировались двухканальным цифровым осциллографом-приставкой DSO-2010 (Link Instruments), подключенным к компьютеру.

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

3. Эксперимент и обсуждение результатов

Возбуждение исследуемых He–Kr-смесей пучком быстрых электронов приводит к ионизации и возбуждению атомов (в основном буферного газа He). 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 в результате соударений с тяжелыми частицами и вторичными электронами, а также радиационного распада в нижние возбужденные состояния $5s$ атома Кр.

В послесвечении импульса электронного пучка по мере завершения процессов рекомбинации и релаксации концентрация Kr^* в исследуемом в настоящей работе состоянии должна определяться в основном процессами его распада в реакциях (1)–(4):

$$\frac{d[\text{Kr}^*]}{dt} = -k_1[\text{Kr}][\text{He}][\text{Kr}^*] - k_2[\text{He}]^2[\text{Kr}^*] - (k_3 + k_4m)[\text{He}][\text{Kr}^*]. \quad (12)$$

При этом временной ход концентрации Kr^* может быть представлен в виде экспоненциальной зависимости

$$[\text{Kr}^*](t) = N_0 \exp(-k_d t) \quad (13)$$

со скоростью распада

$$k_d = k_1[\text{Kr}][\text{He}] + k_2[\text{He}]^2 + (k_3 + k_4m)[\text{He}]. \quad (14)$$

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

$$k(t) \sim [\text{Kr}^*](t). \quad (15)$$

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 эмпирическую, или так называемую модифицированную, форму закона Бугера–Ламберта–Бера [10, 11], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с показателем поглощения k соотношением

$$\ln(1/T) = (kL)^\gamma. \quad (16)$$

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

$$\ln \ln[1/T(L)] = \text{const} + \gamma \ln L \quad (17)$$

указало на применимость в наших условиях модифицированного закона Бугера–Ламберта–Бера и позволило

определить безразмерный фактор γ , равный в наших экспериментальных условиях 0.5 (подробнее см. [12]).

Из выражения (16) с учетом соотношения (15) и ожидаемой согласно (13) временной зависимости $[\text{Kr}^*](t)$ следует, что задний фронт «импульса поглощения» $\ln(1/T)$ должен иметь чисто экспоненциальный характер:

$$\ln[1/T(t)] \sim \exp(-\gamma k_d t). \quad (18)$$

Логарифмирование же выражения (18) приводит к следующей временной зависимости коэффициента пропускания T в послесвечении:

$$\ln \ln[1/T(t)] = \text{const} - \gamma k_d t. \quad (19)$$

На рис.3 приведены характерные осциллограммы импульсов излучения источника ИСИ-1 на длине волны перехода $5p[1/2]_1 - 5s[3/2]_2^o$ на входе и выходе из измерительной камеры, заполненной смесью $\text{He}:\text{Kr} = 50:1$ при давлении 2.5 атм. Сравнение амплитуд сигналов на входе и на выходе из возбужденной активной среды позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания T исследуемой среды на длине волны, на которую настроен монохроматор. На рис.4 представлен временной ход импульса поглощения $\ln(1/T)$ в возбужденной $\text{He}-\text{Kr}$ -смеси, полученный по осциллограммам рис.3 (кривая 1). Для сравнения представлен также импульс $\ln(1/T)$ (кривая 2), полученный в аналогичных экспериментальных условиях для $\text{Ar}-\text{Kr}$ -смеси. Обращает на себя внимание удлинение заднего фронта импульса поглощения 1, указывающее на заметное замедление и так аномально медленных процессов столкновительного тушения при переходе от смеси $\text{Ar}-\text{Kr}$ [3, 4] к смеси $\text{He}-\text{Kr}$.

На рис.5 для осциллограмм рис.3 представлен временной ход функции $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта импульса поглощения. Видно, что аппроксимация представленной зависимости линейной функцией типа

$$\ln \ln(1/T) = p - \gamma k_d t \quad (20)$$

(прямая 1) не приводит к удовлетворительным результатам. Это связано с тем [3, 4], что из-за малых скоростей

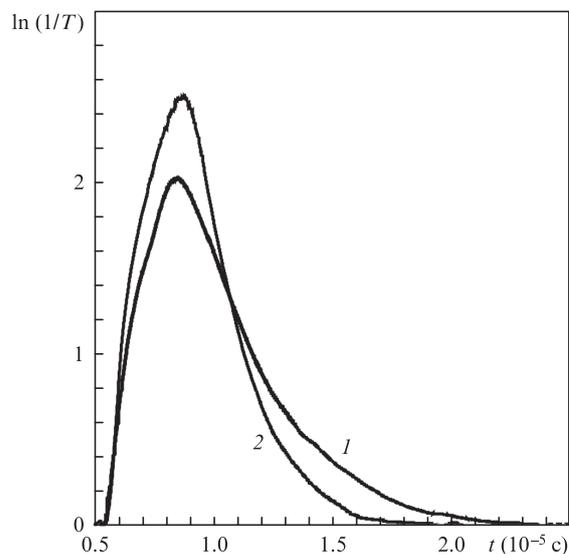


Рис.4. Временные зависимости импульсов поглощения $\ln(1/T)$ для смесей $\text{He}:\text{Kr} = 50:1$ (1) и $\text{Ar}:\text{Kr} = 50:1$ (2) при давлении 2.5 атм.

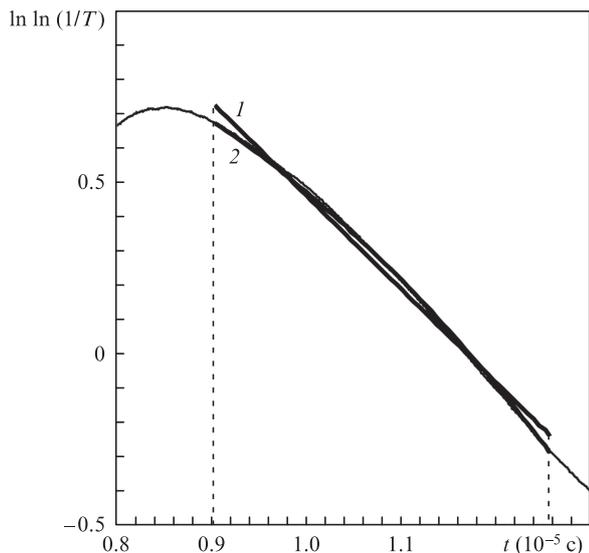


Рис.5. Временная зависимость функции $\ln \ln(1/T)$ для сигналов на рис.3, аппроксимированная (жирные линии) прямой (1) и кривой второго порядка (2).

процессов столкновительного тушения уровней Кг* (6s) необходимо учитывать влияние на их населенности даже слабых рекомбинационных потоков, продолжающих заселять исследуемый уровень и в послесвечении по окончании действия электронного импульса накачки. В эксперименте влияние эффекта рекомбинации проявляется в заметном отличии от экспоненциального временного хода задних фронтов импульса поглощения $\ln(1/T)$ (рис.4) и, соответственно, в отличном от (20) нелинейном характере временной зависимости $\ln \ln(1/T)$ на рис.5.

Для «вычленения» экспоненциальной составляющей заднего фронта импульса поглощения численная обработка полученных временных зависимостей проводилась путем их аппроксимации квадратичным полиномом

$$\ln \ln(1/T) = p - (\gamma g)^2(t - t_0)^2 - \gamma k_d t(t - t_0) \quad (21)$$

(p , g , k_d — параметры аппроксимации, время t_0 отсчитывается от окончания импульса накачки), в котором его линейная часть определяет искомую скорость столкновительного тушения k_d , а малая квадратичная поправка определяет динамику заселения исследуемого уровня.

Вычисления скоростей тушения по экспериментальным временным зависимостям $\ln \ln(1/T)$ выполнялись методом наименьших квадратов при варьировании коэффициентов p , g и k_d с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [13]. Обсчитывался набор экспериментальных данных для смесей с соотношением компонентов He:Kr = 25:1, 40:1, 50:1 и Ar:Kr = 50:1, 100:1, 200:1 и давлением $p = 1.75$ –4.0 атм с шагом 0.25 атм.

В координатах рис.4 функции (21) соответствует функция

$$\ln \ln(1/T) = \exp(p) \exp[-(\gamma g)^2(t - t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t - t_0)], \quad (22)$$

представляющая собой суперпозицию экспоненты, 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 опре-

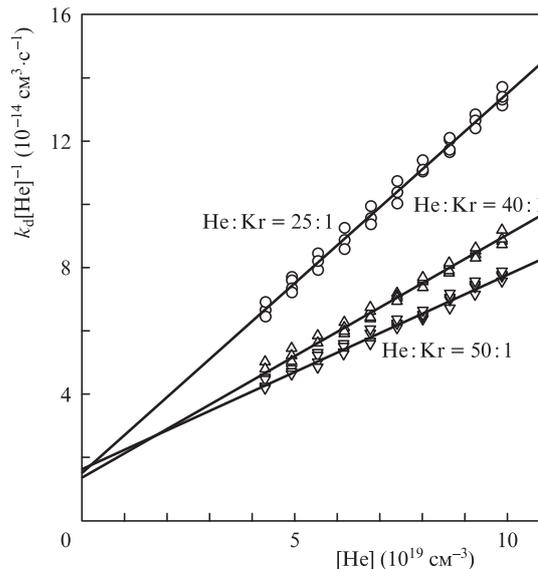


Рис.6. Зависимости приведенных скоростей тушения $k_d[\text{He}]^{-1}$ от концентрации гелия в различных He–Kr-смесях.

деляющих ее реакций, зависящих, в частности, от изменяющихся 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. Так, на рис.6 для каждой He–Kr-смеси представлены зависимости $k_d[\text{He}]^{-1}$, т.е. скорости тушения, приведенной к концентрации He, от концентрации самого этого буферного газа. При этом в соответствии с ожидаемым согласно выражению (14) линейным характером зависимостей

$$k_d[\text{He}]^{-1} = (\delta k_1 + k_2)[\text{He}] + (k_3 + k_4 m) \quad (23)$$

($\delta = [\text{Kr}]/[\text{He}]$ — относительное содержание криптона в смеси) экспериментальные точки с хорошей точностью оказываются лежащими на прямых, исходящих из общей точки на оси ординат, что указывает на адекватность представления (22) и корректность всей процедуры обработки экспериментальных данных.

Полученный вышеуказанным способом массив экспериментальных значений $k_d^i([\text{Kr}], [\text{He}(\text{Ar})])$ использовался для определения констант скоростей плазмохимических реакций (1), (2), (5), (6) и оценки сверху (с точностью до неизвестной величины $k_4 m$) скоростей реакций (3) и (7). Представленные в табл.1 и 2 значения констант скоростей k_1 , k_2 , k_3 и k_5 , k_6 , k_7 вычислялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта при варьировании искомых констант в соотношениях

$$k_d^i = k_{1(5)}[\text{Kr}][\text{He}(\text{Ar})] + k_{2(6)}[\text{He}(\text{Ar})]^2 + k_{3(7)}[\text{He}(\text{Ar})] \quad (24)$$

Табл.1. Оценки сверху k_i^{pp} и усредненные значения k_i констант скоростей реакций столкновительного тушения атома Кг в состоянии 5s [$3/2$]² для смеси He–Kr.

Реакция	k_i^{pp}	k_i	Литература
(1)	3.1×10^{-33} см ⁶ /с	$(2.88 \pm 0.29) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	Наст. работа
(2)	–	$(4.6 \pm 1.3) \times 10^{-36}$ см ⁶ /с	Наст. работа
(3)	4.7×10^{-15} см ³ /с	$(1.51 \pm 0.15) \times 10^{-15}$ см ³ /с	Наст. работа

Табл.2. То же, что и в табл.1, для смеси Ar–Kг.

Реакция	$k_i^{\text{чрр}}$	k_i	Литература
(5)	4.0×10^{-33} см ⁶ /с	$(4.10 \pm 0.25) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	[3]
		$(3.56 \pm 0.36) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	[4]
		$(3.48 \pm 0.35) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	Наст. работа
(6)	–	$(1.0 \pm 0.04) \times 10^{-33}$ см ⁶ /с	[14]
		$< 10^{-35}$ см ⁶ /с	[3]
		$(5.9 \pm 0.8) \times 10^{-36}$ см ⁶ /с	[4]
(7)	6.7×10^{-15} см ³ /с	$(5.7 \pm 0.9) \times 10^{-36}$ см ⁶ /с	Наст. работа
		$(0.69 \pm 0.06) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[14]
		$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[15]
		$(3.78 \pm 0.23) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[3]
		$(3.26 \pm 0.33) \times 10^{-15}$ см ³ /с	[4]
		$(3.17 \pm 0.32) \times 10^{-15}$ см ³ /с	Наст. работа

одновременно для всего массива (для данного буферного газа) экспериментальных значений k_d^i . Суть процедуры сводилась к построению в координатах ([Kr], [He(Ar)]) криволинейной поверхности

$$S([\text{Kr}], [\text{He}(\text{Ar})]) = k_{1(5)}[\text{Kr}][\text{He}(\text{Ar})] + k_{2(6)}[\text{He}(\text{Ar})]^2 + k_{3(7)}[\text{He}(\text{Ar})], \quad (25)$$

наименее отклоняющейся, в терминах этого метода, от массива экспериментальных точек (подробнее в [5]).

Отметим, что обработка экспериментальных зависимостей $\ln \ln[1/T(t)]$ с использованием более простой линейной аппроксимации (20) показывает, что такое представление плохо соответствует экспериментальной ситуации. Проведенные с использованием (20) расчеты позволили определить константы скоростей реакций (1), (5) и (3), (7) с весьма ограниченной точностью, и их можно рассматривать лишь как оценки сверху $k_{1(5)}^{\text{чрр}}$ и $k_{3(7)}^{\text{чрр}}$ (табл.1, 2), однако с помощью этих расчетов нельзя получить определенные количественные значения для констант скоростей реакций (2), (6).

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что в данных экспериментальных условиях, как и в условиях работ [3, 4], столкновительное тушение 5s-состояний атома Kг в He–Kг-смесьях, как и в смесьях Ar–Kг, происходит в трехчастичном процессе с образованием гомоядерного димера Kг_2^* (1) и двухчастичных реакциях (3), (4). В то же время трехчастичная реакция (2) с образованием гетероядерного димера HeKг^* в столкновительном тушении Kг^* практически не участвует. Последнее обстоятельство

можно объяснить тем, что получаемый в результате реакции (2) гетероядерный димер оказывается неустойчивым из-за своей малой энергии связи [16] и активно распадается в обратных столкновительных реакциях на исходные составляющие. При этом измеряемая нами эффективная константа скорости образования димера HeKг^* оказывается близкой к нулю.

4. Заключение

В настоящей работе впервые исследованы процессы деактивации метастабильного состояния $\text{Kг}^*(5s[3/2]_2^o)$ в He–Kг-смесьях, близких по составу и давлению к применяемым в эксимерных лазерах и лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов. Показано, что основными каналами деактивации этого состояния являются процессы эксимеризации с образованием димера Kг_2^* с константой скорости 2.88×10^{-33} см⁶/с и тушения буферным газом с константой скорости 1.51×10^{-15} см³/с. В то же время реакции с образованием гетероядерных димеров практически никакой роли не играют.

В работе за счет увеличения объема статистических данных уточнены константы скоростей аналогичных реакций для Ar–Kг-смеси, которые в пределах точности измерений соответствуют значениям, полученным нами впервые в работах [3, 4].

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

1. Заярный Д.А., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (6), 474 (2003).
2. Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **34** (3), 189 (2004).
3. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **39** (9), 821 (2009).
4. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **40** (2), 144 (2010).
5. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **41** (2), (2011).
6. Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
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. Зверева Г.Н., Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **102** (1), 36 (2007).
9. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *ИТЭ*, №4, 102 (2010).
10. Ока Т. *Res. Rep. Nagaoka Thsh. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
11. Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **18**, 151 (1977).
12. Заярный Д.А., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **22** (3), 233 (1995).
13. Демиденко Е.З. *Оптимизация и регрессия* (М.: Наука, 1989).
14. Kolts J.H., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **68** (11), 4848 (1978).
15. Sobczynski R., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **95** (5), 3310 (1991).
16. Nowak G., Fricke J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**, 1355 (1985).