

Тушение атомов криптона в резонансном состоянии $5s\ (^3P_1)$ при столкновениях с атомами криптона и гелия

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин

Методом абсорбционного зондирования исследованы процессы столкновительного тушения резонансного состояния $5s[3/2]_1^{\circ} (^3P_1)$ атома криптона в возбуждаемых электронным пучком He–Kr-смесьях высокого давления с низким содержанием криптона. Впервые измерены константы скоростей плазмохимических реакций $Kr^* + Kr + He \rightarrow Kr_2^* + He$ ($(4.21 \pm 0.42) \times 10^{-33}$ см⁶/с), $Kr^* + 2He \rightarrow HeKr^* + He$ ($(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-36}$ см⁶/с) и $Kr^* + He \rightarrow \text{продукты} + He$ ($(2.21 \pm 0.22) \times 10^{-15}$ см³/с). Уточнены константы скоростей аналогичных реакций для криптона в резонансном состоянии $5s[3/2]_2^{\circ} (^3P_2)$.

Ключевые слова: инертные газы, криптон, гелий, аргон, резонансное состояние, столкновительное тушение, плазмохимия, абсорбционная спектроскопия.

1. Введение

В настоящей работе продолжено экспериментальное исследование плазмохимических реакций столкновительного тушения возбужденных $5s$ -состояний атомов криптона в He–Kr-смесьях высокого давления. Сами 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] и ссылки в них, а также более поздние публикации [3–6]).

Настоящая работа посвящена измерению констант скоростей тушения атомов Kr, находящихся в резонансном состоянии $5s[3/2]_1^{\circ} (^3P_1)$ (рис.1), в плотных смесьях Kr с буферным газом He. Исследовались практически важные смеси высокого давления с малыми относительными концентрациями Kr, возбуждаемые пучком быстрых электронов.

К настоящему моменту 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 [7, 8] и в лазерах на димерах криптона [9].

При высоких давлениях ($p = 1–4$ атм) тушение исследуемого уровня осуществляется в следующих трех- и двух-частичных столкновительных реакциях:

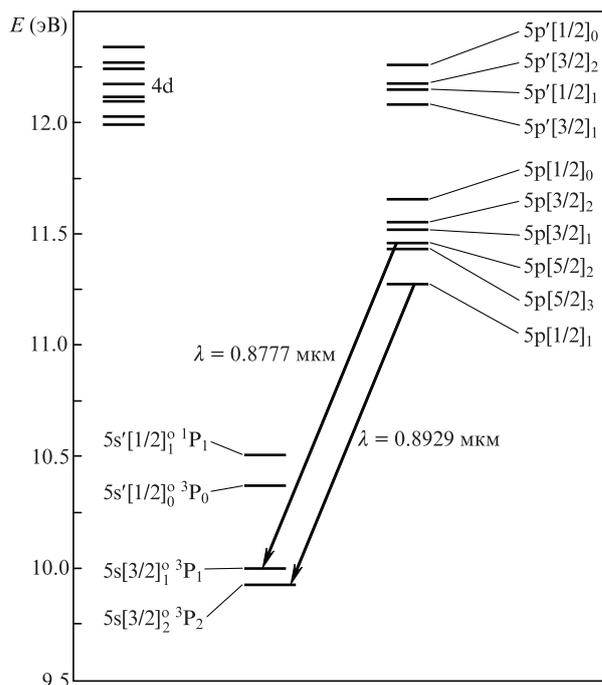
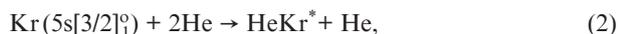


Рис.1. Структура возбужденных уровней атома криптона.

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 М в исследуемой газовой смеси (в основном в He):

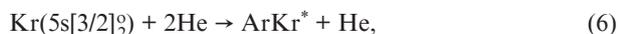


Относительные концентрации m различных примесей М в очищенном He невысоки [6], однако из-за больших сечений подобных реакций их вклад может быть значительным.

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 23 декабря 2013 г., после доработки – 20 января 2014 г.

В данной серии экспериментов для контроля проводились также измерения констант скоростей аналогичных реакций для метастабильного уровня $5s[3/2]_2^0$, исследованных нами в предыдущей работе [6]:



Измерения констант скоростей реакций 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 $\lambda = 0.8777$ мкм, соответствующей оптическому переходу (с достаточно большой силой осциллятора) между одним из вышележащих уровней криптона ($5p[5/2]_2$) и исследуемым резонансным уровнем $5s[3/2]_1^0$ (см. рис.1). Как и в более ранней работе [6], для исследования реакций Кг в метастабильном состоянии использовался переход с $\lambda = 0.8929$ мкм ($5p[1/2]_1 - 5s[3/2]_2^0$).

2. Эксперимент

Эксперименты (см. также [6]) проводились на импульсной лазерной установке «Тандем» с электронной пушкой с холодным катодом [10]. 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 с активным объемом $5 \times 5 \times 100$ см перпендикулярно ее оптической оси. Плотность электронного тока составляла 1.5 А/см². Источником зондирующего сигнала служил широкополосный источник света ИСИ-1 с длительностью импульса излучения ~ 30 мкс (рис.2, кривая B). На выходе из источника излучение коллимировалось в пу-

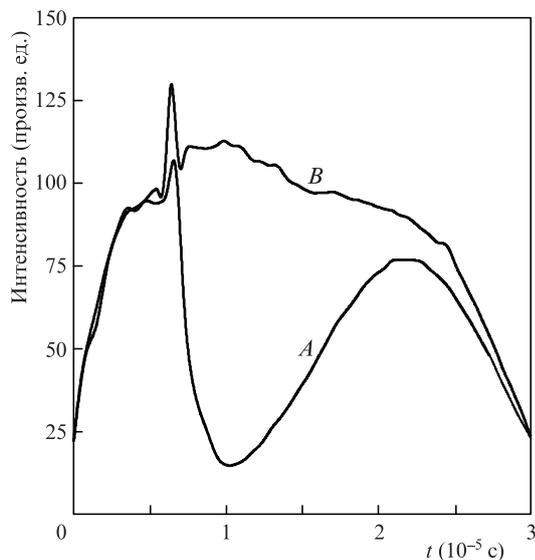


Рис.2. Временной ход интенсивности зондирующего сигнала на длине волны 0.8777 мкм, прошедшего через (A) и в обход (B) возбужденного объема (для смеси He : Кг = 100 : 1 при давлении 3.25 атм).

чок диаметром 5 см и после прохождения через измерительную камеру с исследуемой смесью и монохроматор, настроенный на исследуемую длину волны λ , регистрировалось с помощью скоростного фотоприемника и цифрового осциллографа. Часть излучения направлялась, минуя измерительную камеру, на второй монохроматор.

В послесвечении импульса электронного пучка по мере завершения процессов рекомбинации и релаксации концентрация исследуемых $5s$ -состояний должна определяться в основном процессами их распада в реакциях (1)–(4) [6]

$$\frac{d[\text{Kr}^*]}{dt} = -k_1[\text{Kr}][\text{He}][\text{Kr}^*] - k_2[\text{He}]^2[\text{Kr}^*] - (k_3 + k_4m)[\text{He}][\text{Kr}^*] \quad (8)$$

со скоростью

$$k_d = k_1[\text{Kr}][\text{He}] + k_2[\text{He}]^2 + (k_3 + k_4m)[\text{He}]. \quad (9)$$

Здесь 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 исследуемых состояний может быть представлен в виде экспоненциальной зависимости:

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

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

$$k(t) \sim [\text{Kr}^*](t). \quad (11)$$

В нашем случае при ширинах входной и выходной щелей монохроматора ~ 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 [11, 12], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с показателем поглощения k соотношением

$$\ln(1/T) = (kL)^\gamma. \quad (12)$$

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

$$\ln \ln[1/T(L)] = \text{const} + \gamma \ln L \quad (13)$$

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

делить величину безразмерного фактора γ , равного в наших экспериментальных условиях 0.5 (подробнее см. [13]).

Из выражения (12) с учетом соотношения (11) и ожидаемой согласно (10) временной зависимости $[K_r^*](t)$ следует, что задний фронт «импульса поглощения» $\ln(1/T)$ должен иметь чисто экспоненциальный характер:

$$\ln[1/T(t)] \sim \exp(-\gamma k_d t). \quad (14)$$

Логарифмирование же выражения (14) должно приводить к следующему линейному выражению для временных зависимостей коэффициента пропускания T в послесвечении:

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

На рис.2 приведены характерные осциллограммы зондирующего импульса излучения источника ИСИ-1, полученные для смеси He : Kr = 100 : 1 при давлении 3.25 атм на длине волны перехода $5p[5/2]_2 - 5s[3/2]_1^o$. Сравнение амплитуд сигналов на входе (B) и на выходе (A) возбужденной активной среды позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания T среды на исследуемой длине волны. На рис.3 приведен временной ход «импульса поглощения» $\ln(1/T)$ в возбужденной He-Kr-смеси, соответствующий осциллограммам на рис.2.

На рис.4 представлен временной ход $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта «импульса поглощения», соответствующий осциллограммам на рис.2. Видно, что аппроксимация представленной зависимости линейной функцией вида

$$\ln \ln(1/T) = r - \gamma k_d t \quad (16)$$

(прямая A) не приводит к удовлетворительным результатам. Это связано с тем [3, 4, 6], что из-за малых скоростей процессов столкновительного тушения исследуемых уровней 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» $\ln(1/T)$ на рис.3 и, соответственно, в отличном от (16) нелинейном характере временной зависимости функции $\ln \ln(1/T)$ на рис.4.

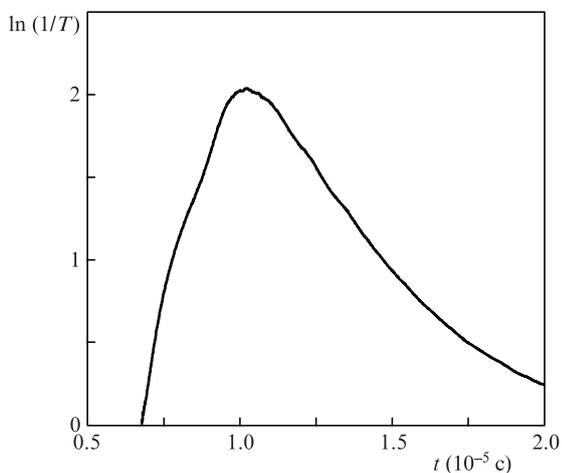


Рис.3. Временная зависимость «импульса поглощения» $\ln(1/T)$ для сигналов на рис.2.

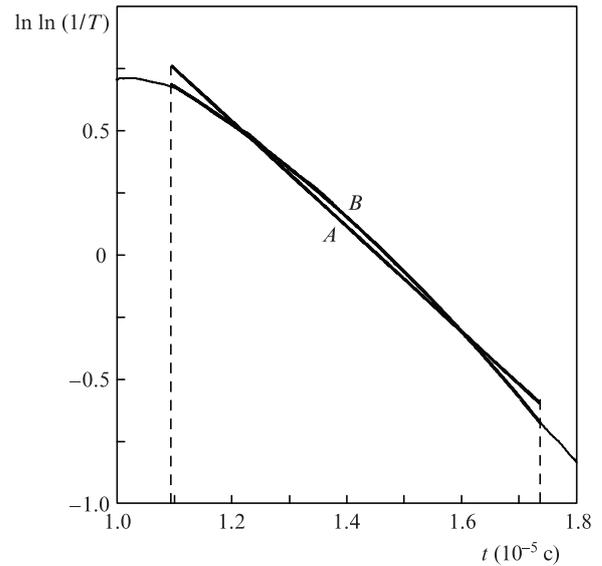


Рис.4. Временная зависимость функции $\ln \ln(1/T)$ для сигналов на рис.2 и ее аппроксимации (жирные линии) прямой (A) и кривой второго порядка (B).

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

$$\ln \ln(1/T) = r - (\gamma g)^2(t - t_0)^2 - \gamma k_d(t - t_0), \quad (17)$$

где r , g , k_d – параметры аппроксимации; время t_0 отсчитывается от окончания импульса накачки. Линейная часть в (17) определяет искомую величину k_d (скорость столкновительного тушения исследуемого уровня), а малая квадратичная поправка – динамику заселения уровня.

Вычисления скоростей тушения по временным экспериментальным зависимостям $\ln \ln(1/T)$ выполнялись методом наименьших квадратов при варьировании параметров r , g и k_d с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта [14]. Обсчитывался набор экспериментальных данных для смесей с соотношением компонентов He : Kr = 25 : 1, 50 : 1 и 100 : 1 и давлением $p = 1.75 - 4.0$ атм с шагом 0.25 атм.

В координатах рис.3 функции (17) соответствует функция

$$\ln(1/T) = \exp r \exp[-(\gamma g)^2(t - t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t - t_0)], \quad (18)$$

которая представляет собой суперпозицию экспоненциальной функции, описывающей процессы столкновительного тушения, и гауссовой предэкспоненты, дающей поправку на рекомбинационные и релаксационные процессы. Определение реальной формы предэкспоненты в аналитической форме вряд ли возможно из-за многообразия и сложности определяющих ее реакций, зависящих, в частности, от изменяющихся во времени температуры и концентрации вторичных электронов. Однако на практике такое «мнемоническое» описание в динамическом диапазоне изменений коэффициента пропускания $T = 0.1 - 0.9$ (см. рис.2) дает вполне удовлетворительные результаты. Так, на рис.5 для каждой He-Kr-смеси представлены зависимости величины $k_d[\text{He}]^{-1}$, т. е. скорости тушения, приведенной к концентрации He, от концентрации самого бу-

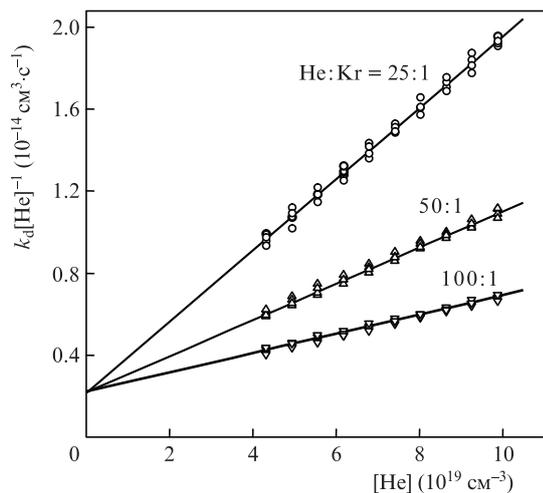


Рис.5. Зависимости приведенных скоростей тушения $k_d[\text{He}]^{-1}$ от концентрации гелия в различных He–Kr-смесях.

ферного газа. При этом в соответствии с ожидаемым, согласно выражению (9), линейным характером зависимостей

$$k_d[\text{He}]^{-1} = (\delta k_1 + k_2)[\text{He}] + (k_3 + k_4 m) \quad (19)$$

($\delta = [\text{Kr}]/[\text{He}]$ – относительное содержание криптона в смеси) экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на прямые, исходящие из общей точки на оси ординат, что указывает на адекватность представления (18) и корректность всей процедуры обработки полученных экспериментальных данных.

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

$$k_d^i = k_{1(5)}[\text{Kr}][\text{He}] + k_{2(6)}[\text{He}]^2 + k_{3(7)}[\text{He}] \quad (20)$$

Табл.1. Оценки сверху k_i^{upp} и измеренные значения k_i констант скоростей реакций столкнвительного тушения состояния $5s[3/2]_0^0$ атома Kr в He–Kr-смеси.

Реакция	k_i^{upp}	k_i	Литература
(1)	$5.3 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	$(4.21 \pm 0.42) \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	Настоящая работа
(2)	–	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-36} \text{ см}^6/\text{с}$	Настоящая работа
(3)	$5.6 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	$(2.21 \pm 0.22) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	Настоящая работа

Табл.2. То же, что и в табл.1, для состояния $5s[3/2]_1^0$.

Реакция	k_i^{upp}	k_i	Литература
(5)	$3.1 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	$(2.88 \pm 0.29) \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	[6]
	$3.8 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	$(2.88 \pm 0.29) \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	Настоящая работа
(6)	–	$(4.6 \pm 1.3) \times 10^{-36} \text{ см}^6/\text{с}$	[6]
	–	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-36} \text{ см}^6/\text{с}$	Настоящая работа
(7)	$4.7 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	$(1.51 \pm 0.15) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	[6]
	$2.7 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	$(1.55 \pm 0.16) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	Настоящая работа

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

$$S([\text{Kr}], [\text{He}]) = k_{1(5)}[\text{Kr}][\text{He}] + k_{2(6)}[\text{He}]^2 + k_{3(7)}[\text{He}], \quad (21)$$

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

Отметим, что обработка экспериментальных зависимостей $\ln \ln[1/T(t)]$ с использованием более простой линейной аппроксимации (16) показывает, что такое представление плохо соответствует экспериментальной ситуации. Проведенные вычисления дают возможность определить значения констант скоростей реакций (1), (5) и (3), (7) с весьма ограниченной точностью, что позволяет интерпретировать их лишь как оценки сверху $k_1^{\text{upp}}, k_3^{\text{upp}}$ (табл.1) и $k_5^{\text{upp}}, k_7^{\text{upp}}$ (табл.2) и не дает возможности получить численные значения для констант скоростей реакций (2) и (6).

Полученные в работе данные (см. также [6]) показывают, что в наших экспериментальных условиях столкнвительное тушение $5s$ -состояний атома Kr в He–Kr-смеси происходит в трехчастичном процессе с образованием гомоядерного димера Kr_2^* (1) и двухчастичных реакциях (3), (4). В то же время трехчастичная реакция (2) с образованием гетероядерного димера HeKr^* в столкнвительном тушении Kr^* практически не участвует. Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что получаемый в результате реакции (2) гетероядерный димер оказывается неустойчивым из-за своей малой энергии связи [15] и активно распадается в обратных столкнвительных реакциях на исходные составляющие. При этом измеряемая нами эффективная константа скорости образования димера HeKr^* оказывается близкой к нулю.

3. Заключение

В настоящей работе впервые исследованы процессы дезактивации метастабильного состояния $\text{Kr}(5s[3/2]_1^0)$ в He–Kr-смесях, близких по составу и давлению к применяемым в эксимерных лазерах и лазерах высокого давления на атомных переходах инертных газов. Показано, что основными каналами дезактивации этого состояния являются процессы эксимеризации с образованием димера Kr_2^* с константой скорости $4.21 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ и тушения

буферным газом с константой скорости $2.21 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$. В то же время реакции с образованием гетероядерных димеров практически никакой роли не играют.

В работе уточнены константы скоростей аналогичных реакций для метастабильного уровня $5s[3/2]_2^0$, которые в пределах точности измерений соответствуют значениям, полученным нами впервые в работе [6].

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), 128 (2011).
6. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **43** (8), 720 (2013).
7. Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
8. Дудин А.Ю., Заярный Д.А., Семенова Л.В., Устиновский Н.Н., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **18** (8), 921 (1991).
9. Зверева Г.Н., Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **102** (1), 36 (2007).
10. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *ПТЭ*, № 4, 102 (2010).
11. Ока Т. *Res. Rep. Nagaoka Thsh. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
12. Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **18**, 151 (1977).
13. Заярный Д.А., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **22** (3), 233 (1995).
14. Демиденко Е.З. *Оптимизация и регрессия* (М.: Наука, 1989).
15. Nowak G., Fricke J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**, 1355 (1985).