

02; 07

© 1990 г.

КОНСТАНТА СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ СОСТОЯНИЙ $^3\Sigma_u^+$ И $^1\Sigma_u^+$ ЭКСИМЕРА Ar_2^* ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Н. Н. Устиновский, И. В. Холин

Методом абсорбционного зондирования проведено измерение скоростей процессов дезактивации эксимера Ar_2^* ($^3\Sigma$) при возбуждении Ar и Ar—Xe смесей высокого давления пучком быстрых электронов. Впервые измерена константа скорости перемешивания триплетных и синглетных состояний Ar_2^* вторичными электронами с $T_e \sim 1$ эВ ($4.8 \cdot 10^{-8}$ см³/с). Получены также константа скорости столкновительной передачи возбуждения с Ar_2^* на Xe (5.7×10^{-10} см³/с) и радиационное время жизни триплетта Ar_2^* (3.1 мкс).

Введение

При возбуждении лазерных сред высокого давления на основе чистых инертных газов или их смесей рекомбинационные и релаксационные процессы с высокой эффективностью приводят к образованию гомоядерных эксимеров инертных газов в нижних возбужденных состояниях $^3\Sigma_u^+$ ($1_u, 0_u^-$) и $^1\Sigma_u^+$ (0_u^+) [1, 2]. Для всех инертных газов радиационное время жизни триплетта $^3\Sigma$ намного превышает соответствующее значение для синглета $^1\Sigma$. Таким образом, заметное влияние на суммарную скорость дезактивации эксимерных состояний в основное состояние оказывают процессы перемешивания этих состояний в столкновениях с атомами и электронами. Последний процесс оказывается существенным при накачке активных сред в условиях достаточно высокой электронной плотности N_e , характерной для случаев электронно-пучкового [3] и электроионизационного [4, 5] методов возбуждения. При этом если мощность накачки достаточно высока для полного перемешивания электронами состояний $^3\Sigma$ и $^1\Sigma$ (ситуация, характерная для эксимерных ВУФ лазеров на переходах $1_u, ^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_u, ^1\Sigma_u^+$), то относительная роль радиационного распада в дезактивационном балансе эксимеров будет максимальной. В противоположном случае невысоких значений N_e в активной среде формируется значительная концентрация долгоживущих триплетов $^3\Sigma$ и повышается относительная роль столкновительного тушения эксимеров в основное состояние. В промежуточном случае для анализа кинетических процессов необходимо знание точных значений констант скоростей перемешивания эксимерных состояний электронами.

В настоящей работе впервые экспериментально измерены константы скорости перемешивания эксимерных состояний Ar_2^* ($^3\Sigma$) и Ar_2^* ($^1\Sigma$) электронами с температурой $T_e \sim 1$ эВ. В эксперименте использована методика, основанная на анализе временного хода концентрации эксимера Ar_2^* ($^3\Sigma$), измеряемой методом абсорбционного зондирования, при электронно-пучковом возбуждении Ar импульсами п-образной формы. Используемая методика позволила также определить радиационное время жизни эксимера Ar_2^* ($^3\Sigma$) и константу скорости дезактивации Ar_2^* ($^3\Sigma$) при соударениях с атомами Xe.

Методика измерений

Экспериментальная установка. Эксперименты проводились на импульсной лазерной установке «Тандем» [6, 7] с апертурой 10×10 см

и длиной активной области $L=100$ см. В качестве источника быстрых электронов применялась пушка с нагревным вольфрамовым катодом [8]. Импульс высоковольтного напряжения подавался на катод пушки от генератора Аркадьева—Маркса. П-образная форма импульса обеспечивалась за счет отсечки заднего фронта с помощью высоковольтного управляемого разрядника [9]. Электронный пучок (ЭП) сечением 10×100 см с энергией электронов до 300 кэВ вводился в активную область перпендикулярно оптической оси через разделительную титановую фольгу толщиной 20 мкм. Величина электронного тока могла плавно регулироваться путем изменения мощности накала катода. Непосредственно за разделительной фольгой электронной пушки максимальная плотность электронного тока достигала значения $j=0.4$ А/см². Длительность импульса возбуждения регулировалась в диапазоне $3 \leq \tau \leq 10$ мкс. При необходимости продольный размер ЭП и соответственно длина активной области L уменьшались при помощи металлических экранов, помещаемых между фольгой и сетчатым анодом электронной пушки.

Перед напуском исследуемых газов рабочая камера откачивалась до вакуума $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.; натекание в камеру не превышало $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст./ч. В экспериментах использовались Ag и Xe марки ВЧ без дальнейшей очистки. Чистота газов по паспорту составляла 99.998 (см. табл. 1) и 99.9992 об. % для Ag и Xe соответственно.

Т а б л и ц а 1

Скорость тушения Ag_2^+ на примесях (реакция 11 из табл. 2)

Примесь M_i	Содержание примеси M_i , объемные % (не более)	Константа скорости тушения $k_{M_i} \cdot 10^{-11}$, см ³ /с	Литература	Скорость тушения на единицу давления Ag, $k_{M_i} [M_i] \times 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
O ₂	0.0002	26	[10]	≤ 13
N ₂	0.001	0.33	[10]	≤ 0.8
H ₂	0.0002	7.6	[10]	≤ 3.8
CH ₄	0.0001	63	[10]	≤ 16
CO ₂	0.00002	68	[10]	≤ 3.4
H ₂ O	0.0003	140	[11]	≤ 105

Примечание. $\sum_i k_{M_i} [M_i] \leq 14.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

М е т о д и к а а б с о р б ц и о н н о г о з о н д и р о в а н и я. Используемая в настоящих экспериментах методика абсорбционного зондирования подробно описана в работе [12], посвященной исследованию динамики населенности эксимеров Xe₂⁺ в плазме электроионизационного разряда. Суть этой методики заключается в измерении временной зависимости коэффициента пропускания зондирующего импульса излучения в полосе поглощения исследуемого эксимерного состояния. В данной работе измерения проводились на длине волны $\lambda=988$ нм, соответствующей переходу между эксимерными состояниями аргона $4s^3 \Sigma_u^+(v=0)$ и $4p^3 \Pi_g(v=0)$ [13]. В качестве источника зондирующего сигнала использовался широкополосный импульсный источник излучения ИСИ-1. Излучение от источника коллимировалось с помощью линзы в параллельный пучок диаметром ~ 5 см и направлялось вдоль оптической оси рабочей камеры на расстоянии ~ 5 см от разделительной фольги. После прохождения камеры зондирующее излучение фокусировалось с помощью второй линзы на входную щель светосильного монохроматора МДР-2. В данных экспериментах спектральная ширина щели составляла $\Delta\lambda=1$ нм. Регистрация сигнала на выходе монохроматора осуществлялась с помощью фотоприемника ФД-10 ГА и запоминающего осциллографа С8-13. Постоянная времени фотоприемной системы не превышала 100 нс.

Характерные осциллограммы, использовавшиеся для определения временного хода коэффициента пропускания зондирующего сигнала, представлены на рис. 1, а, б. Каждая получена путем наложения на экране осциллографа

трех осциллографических сигналов. «Нижний» сигнал соответствует уровню нулевого пропускания (источник ИСИ-1 выключен), «верхний» сигнал — уровню 100%-го пропускания (выключена электронная пушка), «средний» сигнал — уровню пропускания излучения ИСИ-1 в возбужденной среде. Время начала и окончания П-образного импульса ЭП соответствует импульсам наводки на «нижнем» сигнале. Длительность импульса возбуждения выбиралась достаточной для выхода коэффициента пропускания $T(t)$ на стационарное значение $T^{ст}$.

В условиях, характерных для настоящего эксперимента, когда спектральное разрешение аппаратуры соизмеримо с шириной полосы поглощения исследуемого эксимерного состояния [13], обработка осциллограмм должна производиться с использованием модифицированной формы закона Ламберта—Бэра,

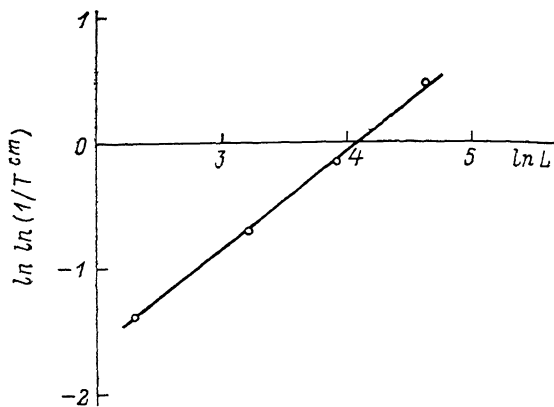
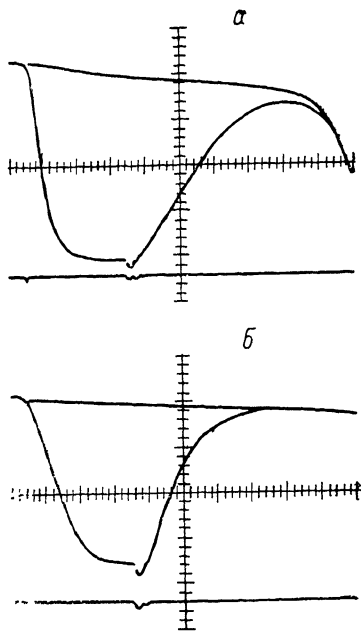


Рис. 2. Зависимость величины $\ln \ln (1/T^{ст})$ от логарифма длины активной области.

$$p=1.1 \text{ атм, } j=3 \text{ мА/см}^2.$$

←

Рис. 1. Осциллограммы импульсов поглощения в чистом Ar (а) и смеси Ar : Хе=30 000 : 1 (б).

$$p=3 \text{ атм, } j=10 \text{ мА/см}^2, L=3 \text{ см, чувствительность } 10 \text{ мВ/дел., развертка } 2 \text{ (а) и } 1 \text{ мкс/дел. (б)}.$$

связывающего измеренный коэффициент пропускания T с погонным коэффициентом поглощения k соотношением

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

В этом выражении γ является безразмерным фактором, который в зависимости от соотношения ширин линий поглощения и аппаратной функции монохроматора может принимать то или иное конкретное значение, лежащее в интервале 0.5—1.0 [14, 15].

Коэффициент поглощения k является произведением концентрации эксимера Ar в состоянии $^3\Sigma$ и усредненного по λ сечения поглощения σ . При неизменном соотношении ширин линий поглощения и аппаратной функции монохроматора σ постоянна и в каждый момент времени для концентрации эксимера справедливо соотношение

$$[Ar_2(^3\Sigma)] = \frac{k}{\sigma} = \frac{[\ln (1/T)]^{1/\gamma}}{\sigma L}. \quad (2)$$

В настоящей работе величина фактора γ определялась эмпирически путем измерения зависимости установившегося значения коэффициента пропускания $T^{ст}$ от длины активной области L при неизменной величине коэффициента поглощения k (фиксированных значениях плотности тока ЭП и давления). При этих условиях закон Ламберта—Бэра (1) может быть представлен в виде

$$\ln \ln (1/T^{ст}) = \text{const} + \gamma \ln L. \quad (3)$$

Характерная экспериментальная зависимость $\ln \ln (1/T^{\text{от}})$ от $\ln L$, полученная при возбуждении чистого Ag давлением $p=1.1$ атм импульсами электронного тока с $j=3$ мА/см², представлена на рис. 2. В данном случае экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на прямую с наклоном, соответствующим значению $\gamma=0.79$. Усреднение γ по результатам нескольких экспериментов, проведенных для различных значений p и j , а также для Ag—Xe смесей, дает значение $\gamma=0.8 \pm 0.1$.

Кинетическая модель

В настоящей работе измерение константы скорости перемешивания триплетного и синглетного состояний эксимеров Ag основано на сопоставлении характерных времен установления стационарной концентрации $\text{Ag}_2^*(^3\Sigma)$ и переднем фронте импульса возбуждения и распада этого состояния в послесвечении (рис. 1, а). Для проведения такого анализа необходимо рассмотреть процессы миграции энергии возбуждения по ионизованным и возбужденным состояниям Ag в цепочке соответствующих плазмохимических реакций.

В чистом Ag под воздействием пучка быстрых электронов происходит наработка ионов Ag^+ и вторичных электронов с частотой q_1 , пропорциональной плотности электронного тока j и давлению рабочего газа p , и

$$q_1 = \frac{j \cdot \frac{\Delta E}{\Delta x} \cdot p}{eE} \quad (4)$$

Здесь e — заряд электрона; $(\Delta E)/(\Delta x)=8$ кэВ·см⁻¹·атм⁻¹ [16] — энергетические потери при прохождении быстрым электроном одного сантиметра Ag при давлении $p=1$ атм; $E=26.2$ эВ [17] — энергия, расходуемая на рождение в Ag одной электрон-ионной пары. Кроме того, взаимодействие ЭП с атомами рабочего газа приводит к прямому возбуждению атомов Ag с частотой [17]

$$q_2 = 0.28 \cdot q_1 \quad (5)$$

Рекомбинация ионов Ag^+ в исследуемом диапазоне плотностей тока ЭП происходит в двухстадийном процессе, включающем в себя быструю реакцию (6) (см. табл. 2), приводящую к образованию димерных ионов Ag_2^+ , и сравнительно медленную реакцию диссоциативной рекомбинации этих комплексов с электронами (7) с образованием возбужденных атомов Ag^* . Дальнейшая миграция

Таблица 2

Номер реакции	Реакция	Константа	Литература
6	$\text{Ag}^+ + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2^+ + \text{Ag}$	$2.3 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[18]
7	$\text{Ag}_2^+ + e \rightarrow \text{Ag}^* + \text{Ag}$	$9.1 \cdot 10^{-7} (T_e/300 \text{ K})^{-0.61} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[18]
8	$\text{Ag}^* + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2^+ + \text{Ag}$	$1.0 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[10]
9	$\text{Ag}_2^*(^3\Sigma) \rightarrow 2\text{Ag} + h\nu$	$3.17 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ $3.2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	[20]
10	$\text{Ag}_2^*(^1\Sigma) \rightarrow 2\text{Ag} + h\nu$	$2.4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	Настоящая работа [21]
11	$\text{Ag}_2^+ + M_i \rightarrow 2\text{Ag} + M_i^+$ (или продукты)	см. табл. 1	
12	$\text{Ag}_2^+ + e \rightarrow 2\text{Ag} + e$	$1.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[22]
13	$\text{Ag}_2^*(^3\Sigma) + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2^*(^1\Sigma) + \text{Ag}$	$< 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[20]
14	$\text{Ag}_2^*(^1\Sigma) + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2^*(^3\Sigma) + \text{Ag}$	$< 1.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[20]
15	$\text{Ag}_2^*(^3\Sigma) + e \rightarrow \text{Ag}_2^*(^1\Sigma) + e$	$(0.2 - 1.0) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[11, 23]
16	$\text{Ag}_2^*(^1\Sigma) + e \rightarrow \text{Ag}_2^*(^3\Sigma) + e$	$1.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Настоящая работа
17	$\text{Ag}_2^+ + e \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Ag} + e$	$\sim 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Настоящая работа [24, 25]
18	$\text{Ag}_2^+ + e \rightarrow \text{Ag}^* + \text{Ag} + e$	$< 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[24, 25]
19	$\text{Ag}_2^+ + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^+ + 2\text{Ag}$	$2.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[26]
20	$\text{Ag}_2^+ + \text{Xe} \rightarrow \text{AgXe}^+ + \text{Ag}$	$2.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[27]
21	$\text{Ag}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^* + \text{Ag}$	$2.4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[28]
22	$\text{Ag}_2^+ + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^* + 2\text{Ag}$	$5.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ $5.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	[10] Настоящая работа

вниз по энергетическим состояниям осуществляется в трехчастичной реакции (8), приводящей к образованию эксимеров Ag_2^* в триплетном и синглетном состояниях. Коэффициенты ветвления реакции (8) точно неизвестны, однако вслед за авторами работы [23] можно принять следующие значения этих коэффициентов: $\alpha_1=1/4$ для синглета, $\alpha_3=3/4$ для триплета.

В чистом Ag основным каналом дезактивации эксимеров Ag_2^* является их радиационный распад с испусканием квантов в ВУФ области спектра (реакции (9), (10)). Радиационные времена жизни эксимеров Ag_2^* различаются почти на три порядка и составляют $\tau_3=3.1$ мкс и $\tau_1=4.2$ нс для триплета и синглета соответственно. Тушение эксимеров возможно также при соударении с атомами примесей в реакциях (11) и с электронами в реакции (12). Триплетные и синглетные состояния Ag_2^* могут обмениваться энергией при соударениях с атомами Ag в реакциях (13), (14) и электронами в реакциях (15), (16). Последние две реакции являются основным предметом исследования в настоящей работе.

При количественном анализе переходных процессов в конкретных экспериментальных условиях рассмотренная кинетическая картина может быть существенно упрощена. Прежде всего следует учесть, что при относительно невысоких электронных концентрациях $N_e \leq 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³ (см. ниже) и относительно высоких давлениях $p \geq 1$ атм скорость диссоциативной рекомбинации комплекса Ag_2^* в реакции (7) существенно уступает скорости его наработки из иона Ag^+ в реакции (6). При этом величина ионной составляющей практически полностью определяется концентрацией Ag_2^* и справедливо соотношение

$$N_e \approx [Ag_2^*]. \quad (23)$$

В исследуемом диапазоне давлений характерные времена относительно быстрых реакций (6) и (8) даже с учетом обратных процессов (17), (18) практически не превышают постоянной времени используемой измерительной аппаратуры и без ущерба для точности могут быть приняты равными нулю. Кроме того, при анализе населенностей эксимерных состояний можно пренебречь влиянием реакций (12)—(14) и (16) из-за малости значений характерных скоростей этих реакций в сравнении со скоростями реакций радиационного распада исходных состояний.

С учетом всех этих соображений система дифференциальных уравнений, описывающих процессы формирования населенности эксимера Ag_2^* в состоянии $^3\Sigma$, принимает достаточно простой вид

$$\frac{dN_e}{dt} = q_1 - k_7 N_e^2, \quad (24)$$

$$\frac{d[Ag_2^*(^3\Sigma)]}{dt} = \alpha_3 (q_2 + k_7 N_e^2) - [Ag_2^*(^3\Sigma)] \left(\frac{1}{\tau_3} + k_{15} N_e + p \sum_i k_{M_i} [M_i] \right). \quad (25)$$

Ниже при анализе представленной системы уравнений учитывается также, что а) в течение действия импульса электронного тока электронная температура близка к значению $T_e=1$ эВ [1], б) после окончания импульса ЭП остывание электронов происходит быстрее их рекомбинации [29].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрение переходных процессов на переднем и заднем фронтах импульса возбуждения удобно начать с исследования характерных времен распада состояния $Ag_2^*(^3\Sigma)$ в послесвечении после окончания рекомбинационных процессов, т. е. в условиях близости к нулю электронной концентрации N_e .

Дезактивация эксимера $Ag_2^*(^3\Sigma)$ в послесвечении. Непосредственно после окончания действия тока ЭП в активной среде наблюдается некоторое увеличение концентрации эксимера $Ag_2^*(^3\Sigma)$ (рис. 1, а). Такое увеличение концентрации объясняется увеличением скорости диссоциативной рекомбинации димерного иона Ag_2^* с электронами (реакция (7)) за счет резкого увеличения константы скорости этой реакции при остывании электронов вплоть до комнатной температуры. Вторая причина, также связанная с остыванием

электронов и соответствующим уменьшением больцмановского фактора, заключается в релаксации верхних возбужденных состояний атома Ag в состояния 3P_1 и 3P_2 , являющиеся исходными для образования эксимерных состояний.

После окончания процессов рекомбинации и релаксации в активной среде устанавливается режим дезактивации эксимера, сопровождающийся соответствующим увеличением значения коэффициента пропускания. При этом начиная с некоторого момента времени t_0 , характеризующегося достижением достаточно малых значений N_e , решение уравнения (25) может быть представлено в виде

$$[Ag_2^*(^3\Sigma)] = [Ag_2^*(^3\Sigma)]|_{t=t_0} \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_d}}, \quad (26)$$

где t_0 составляет несколько характерных времен $\sqrt{q_1 k_7} \leq 300$ нс ($T_e \sim 300$ К) реакции (7), а характерная скорость дезактивации

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_s} + p \sum_i k_{M_i} [M_i] \quad (27)$$

определяется радиационным временем жизни эксимера $Ag_2^*(^3\Sigma)$ и концентрацией примесей в Ag (табл. 1).

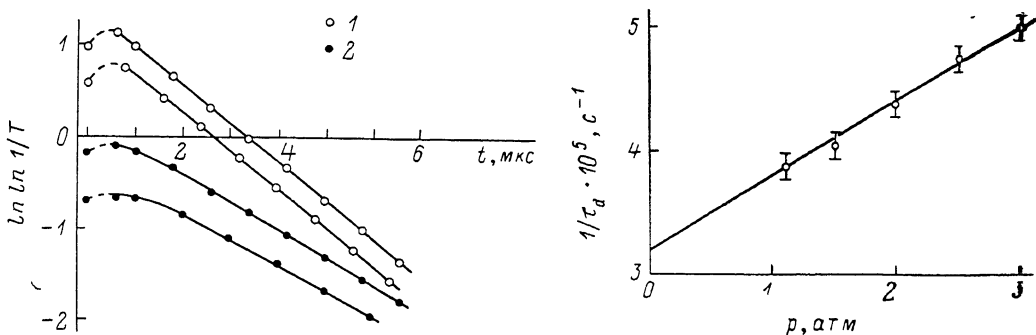


Рис. 3. Временная зависимость величины $\ln \ln (1/T)$ в послесвечении при различных значениях j и L .

Время отсчитывается от момента окончания импульса тока ЭП; p , атм: 1 — 3, 2 — 1.1.

Рис. 4. Зависимость скорости распада эксимера $Ag_2^*(^3\Sigma)$ в послесвечении от давления.

Логарифмирование соотношения (2) для модифицированной формы закона Ламберта—Бэра с учетом временной зависимости концентрации эксимера (26) приводит к простому выражению для временного хода коэффициента пропускания зондирующего сигнала T в послесвечении

$$\ln \ln \left(\frac{1}{T} \right) = \text{const} - \frac{\gamma t}{\tau_d}. \quad (28)$$

На рис. 3 представлены характерные экспериментальные зависимости величины $\ln \ln (1/T)$ от времени, полученные путем обработки по точкам задних фронтов осциллограмм импульсов поглощения зондирующего излучения. Во всех случаях, различающихся давлением рабочего газа, длиной активной области и значением электронного тока, начиная с времен $t_0 \sim 1$ мкс экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на прямые. Такой ход зависимостей говорит об адекватности рассмотренной модели кинетических процессов экспериментальной ситуации.

Согласно выражению (28), тангенс угла наклона прямых на рис. 3 при учете фактора γ задает величину скорости дезактивации эксимерного состояния $Ag_2^*(^3\Sigma)$. На рис. 4 представлены определенные из этого условия значения параметра $1/\tau_d$ для различных значений давления рабочего газа. Представленные экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, причем в соответствии

в выражении (27) точка пересечения этой прямой с осью ординат определяет радиационное время жизни исследуемого эксимерного состояния

$$\tau_3 = (3.1 \pm 0.3) \text{ мкс}, \quad (29)$$

а величина тангенса угла наклона соответствует скорости передачи энергии возбуждения на примесные молекулы

$$\sum_i k_{M_i} [M_i] = 4.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}. \quad (30)$$

Отметим, что полученное значение τ_3 находится в хорошем согласии со значением радиационного времени жизни эксимера $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$ из работы [20] (табл. 2), а значение $\sum_i k_{M_i} [M_i]$ не превышает верхней границы этой величины, вычисленной с использованием паспортных данных на газ и литературных данных для констант соответствующих реакций (табл. 1).

Передача возбуждения с $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$ на Хе. Методика, основанная на измерении скорости дезактивации эксимера $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$ в послесвечении, может

быть с успехом использована для измерения констант скоростей передачи энергии возбуждения на различные добавки. В настоящей работе предпринято измерение константы скорости реакции (22) (табл. 2), играющей достаточно важную роль в кинетике возбуждения лазеров на $\text{Ar}-\text{Xe}$ ВУФ [30] и ИК [3-7, 12, 27] областей спектра.

При проведении измерений выбор соотношения компонент $\text{Ar}-\text{Xe}$ смеси обусловлен двумя факторами. С одной стороны, концентрация Хе должна быть достаточно велика, чтобы обеспечить заметное уменьшение характерного времени дезактивации τ_d по сравнению со случаем чистого Ar . С другой стороны, время дезактивации должно все же значительно превышать постоянную времени

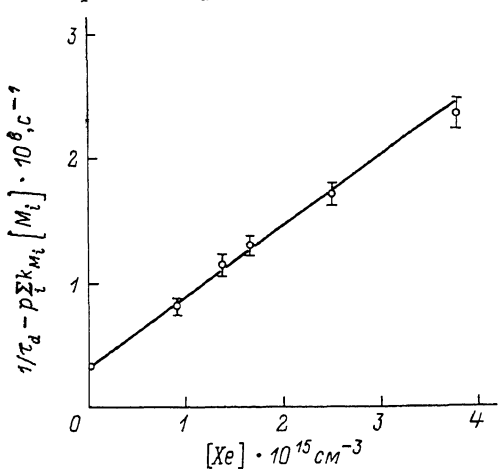


Рис. 5. Зависимость скорректированной скорости распада эксимера $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$ в послесвечении от концентрации Хе.

используемой измерительной аппаратуры. В нашем случае оба эти условия удовлетворялись при использовании смесей с соотношением компонент в зависимости от давления от $\text{Ar} : \text{Xe} = 20000 : 1$ до $40000 : 1$ (рис. 1, б).

В эксперименте влияние даже малых добавок Хе прежде всего сказывается на уменьшении абсолютной концентрации Ar_2^* за счет эффективной передачи энергии на Хе в быстрых реакциях (19)–(22) на различных стадиях миграции энергии возбуждения по ионизованным и возбужденным состояниям Ar . В данной серии экспериментов уменьшение концентрации Ar_2^* компенсировалось увеличением длины возбуждаемого объема с $L=1-3$ см в случае чистого Ar до $L=3-10$ см.

В позднем послесвечении после завершения процессов рекомбинации и релаксации высоколежащих состояний Ar в состояние $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$ реакции (19)–(21) не оказывают влияния на динамику населенности этого состояния, а влияние исследуемой реакции (22) на скорость дезактивационного процесса (26) может быть учтено путем введения дополнительного релаксационного члена $k_{22} [\text{Xe}]$ в соотношение (27)

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_3} + p \sum_i k_{M_i} [M_i] + k_{22} [\text{Xe}]. \quad (31)$$

На рис. 5 представлена зависимость экспериментальных значений скорости дезактивации эксимера $\text{Ar}_2^* (^3\Sigma)$, скорректированных на определенную в пре-

дыдущих экспериментах скорость тушения эксимера примесными молекулами, т. е. выражения

$$\frac{1}{\tau_d} - p \sum_i k_{M_i} [M_i], \quad (32)$$

от концентрации атомов Хе в исследовавшихся газовых смесях. Представленные значения выражения (32) с хорошей точностью ложатся на прямую, пересекающую ось ординат в точке, соответствующей значению скорости радиационного распада эксимера $1/\tau_3 = 3.2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Тангенс угла наклона этой прямой определяет, согласно соотношению (31), значение константы скорости реакции (22) и составляет

$$k_{22} = (5.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (33)$$

Переходные процессы на переднем фронте импульса накачки. На переднем фронте импульса накачки скорости переходных процессов существенным образом зависят от концентрации вторичных электронов N_e в возбуждаемом объеме. В чистом Ar временной ход этого важного параметра задается решением дифференциального уравнения (24)

$$N_e = N_e^{cr} \text{th}(k_7 N_e^{cr} t), \quad (34)$$

которое за удвоенное характерное время процесса

$$t_0 = 2/k_7 N_e^{cr} \quad (35)$$

практически выходит на свое стационарное значение

$$N_e^{cr} = \sqrt{\frac{q_1}{k_7}}. \quad (36)$$

Начиная с момента времени t_0 решение уравнения (25) для концентрации эксимеров может быть представлено в виде

$$\left(1 - \frac{[\text{Ar}_2^*(^3\Sigma)]}{[\text{Ar}_2^*(^3\Sigma)]^{cr}}\right) = \left(1 - \frac{[\text{Ar}_2^*(^3\Sigma)]|_{t=t_0}}{[\text{Ar}_2^*(^3\Sigma)]^{cr}}\right) \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_g}}, \quad (37)$$

где

$$[\text{Ar}_2^*(^3\Sigma)]^{cr} = \alpha_3 (q_1 + q_2) \tau_g \quad (38)$$

— стационарное решение уравнения (25), а

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{1}{\tau_3} + k_{15} N_e^{cr} + p \sum_i k_{M_i} [M_i] \quad (39)$$

— характерная скорость нарастания концентрации эксимера, пропорциональная стационарной концентрации электронов N_e^{cr} .

Логарифмируя выражение (37) и учитывая соотношение (2), можно получить простую временную зависимость для наблюдаемого в эксперименте текущего значения коэффициента пропускания зондирующего сигнала T и стационарного значения этого коэффициента T^{cr}

$$-\ln \left\{ 1 - \left(\frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{\ln\left(\frac{1}{T^{cr}}\right)} \right)^{1/\gamma} \right\} = \text{const} + \frac{t}{\tau_g}. \quad (40)$$

На рис. 6 представлена серия экспериментальных временных зависимостей величины

$$-\ln \left\{ 1 - \left(\frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{\ln\left(\frac{1}{T^{cr}}\right)} \right)^{1/\gamma} \right\},$$

полученных для различных значений j путем обработки по точкам передних фронтов осциллограмм импульсов поглощения (рис. 1, а). Для каждого значения j начиная с некоторого момента времени, зависящего от j , экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на прямые, указывая, как и в случае последования, на корректность рассматриваемой модели кинетических процессов.

В соответствии с выражением (40) тангенсы угла наклона линейных участков каждой из представленных временных зависимостей определяют величину характерной скорости нарастания концентрации эксимера $1/\tau_g$ в соответствующих экспериментальных условиях. На рис. 7 представлена зависимость скорректированных значений этого параметра

$$\frac{1}{\tau_g} - p \sum_i k_{M_i} [M_i] \quad (41)$$

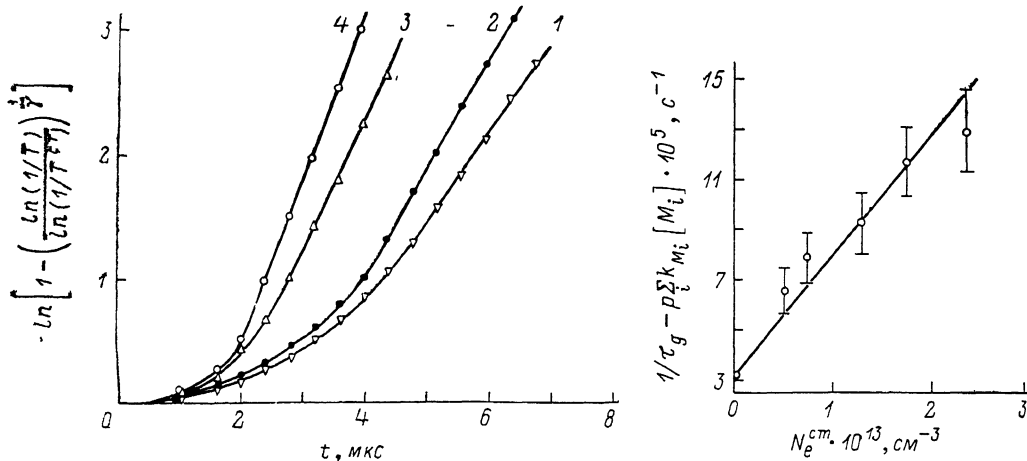


Рис. 6. Временная зависимость величины $-\ln \left\{ 1 - \left(\frac{\ln(1/T)}{\ln(1/T^0)} \right)^{1/\gamma} \right\}$ на переднем фронте импульса накачки.

$p=1.1$ атм, $L=1$ см; j , МА/см²: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 50.

Рис. 7. Зависимость скорректированной скорости нарастания концентрации эксимера $Ag_2^*(^3\Sigma)$ на переднем фронте импульса накачки от плотности электронов.

от величины стационарной электронной концентрации N_e^{st} , вычисляемой по заданному значению плотности тока ЭП с помощью формул (4) и (36). Отметим, что при вычислении интенсивности накачки q_1 в просвечиваемом объеме по формуле (4) необходимо учитывать геометрию рассеяния ЭП после прохождения разделительной фольги электронной пушки. Так, в чистом Ag давлением $p=1$ атм при минимальном продольном размере ЭП $L=1$ см (условия эксперимента на рис. 6) значения плотности электронного тока, полученные при измерении непосредственно на входе в рабочий объем установки и на расстоянии 5 см от разделительной фольги, различались в четыре раза.

Для каждого j независимую оценку величины N_e^{st} можно также провести по формуле (35), интерпретируя время выхода зависимостей на рис. 6 на линейный участок как время выхода электронной концентрации на свое стационарное значение. В настоящей работе определенные таким образом значения N_e^{st} с хорошей точностью совпали со значениями, полученными традиционным методом с использованием соотношений (4), (36).

Представленные на рис. 7 экспериментальные значения выражения (41) с точностью до экспериментальных ошибок ложатся на прямую, проведенную по этим значениям методом наименьших квадратов и пересекающую ось ординат в точке, соответствующей значению скорости радиационного распада триплета $1/\tau_3$. Тангенс угла наклона этой прямой определяет в соответствии с выражением (39) значение константы скорости передачи энергии возбуждения с триплета на синглет электронным ударом и составляет

$$k_{15} = \left(\begin{array}{c} 4.8 \quad +3.2 \\ -1.3 \end{array} \right) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (42)$$

Константа скорости реакции (16), которая является обратной по отношению к обсуждаемой реакции (15), может быть определена исходя из принципа детального равновесия

$$k_{16} = k_{15} \frac{g_3}{g_1} e^{\frac{\Delta E}{k_B T_e}} \approx 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (43)$$

Здесь g_3 и g_1 — статвеса состояний $^3\Sigma$ и $^1\Sigma$ соответственно, $\Delta E = 790 \text{ см}^{-1}$ [31] — разность энергий нулевых колебательных уровней этих состояний, k_B — постоянная Больцмана.

Полученное в настоящей работе значение константы скорости реакции (15) для электронной температуры $T_e \sim 1$ эВ значительно уступает значению этой константы $2 \cdot 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, полученной в работе [11] в послесвечении, т. е. в условиях быстрого остывания плазменных электронов. Такая ситуация хорошо согласуется с выводами теоретической работы [24] о быстром росте обсуждаемой константы при уменьшении T_e . Аналогичная тенденция при уменьшении интенсивности накачки, которое, вообще говоря, должно сопровождаться некоторым уменьшением T_e , наблюдается и в настоящей работе. Действительно, тангенсы угла наклона прямых, которые могут быть проведены из точки $1/\tau_3$ отдельно через каждую экспериментальную точку на рис. 7, в среднем претерпевают некоторое увеличение при уменьшении значений N_{cr}^{ec} .

Заключение

Полученное в настоящей работе значение константы скорости электронного обмена между триплетным и синглетным состояниями эксимера Ag почти на два порядка уступает значениям, обсуждаемым в ряде предшествующих работ (см., например, [1]). Такое различие приводит, по-видимому, к необходимости некоторого уточнения кинетики возбуждения лазера на Ag_2^+ ВУФ области спектра. Дело в том, что в чистых инертных газах и их смесях основная доля энергии накачки может расходоваться на возбуждение наиболее низколежащих триплетных состояний [23, 32], в то время как развитие генерации связано с возникновением инверсии на синглетных состояниях, обладающих высокой вероятностью индуцированного излучения. При значении константы скорости из настоящей работы и характерной для эксимерных лазеров величине электронной концентрации $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ скорость электронного обмена оказывается недостаточной для эффективного перемешивания триплета и синглета, что приводит к уменьшению ожидаемой инверсии населенности на рабочем переходе за счет смещения равновесия в сторону триплетного состояния. С другой стороны, невысокое значение константы скорости перемешивания хорошо объясняет высокую эффективность Ag при использовании в качестве буферного газа, поскольку в большинстве случаев скорость передачи возбуждения на рабочие добавки оказывается значительно выше скорости передачи на короткоживущее синглетное состояние.

Список литературы

- [1] Эксимерные лазеры: Пер. с англ. / Под ред. Ч. Роудза. М.: Мир, 1981. 246 с.
- [2] Газовые лазеры: Пер. с англ. / Под ред. И. Мак-Даниэля, У. Нигэна. М.: Мир, 1986. 552 с.
- [3] Басов Н. Г., Данилычев В. А., Устиновский Н. Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. Вып. 10. С. 590—593.
- [4] Basov N. G., Chugunov A. Yu., Danilychev V. A. et al. // IEEE J. 1983. Vol. QE-19. N 2. P. 126—128.
- [5] Басов Н. Г., Данилычев В. А., Дудин А. Ю. и др. // Квантовая электрон. 1984. Т. 11. № 9. С. 1722—1736.
- [6] Баранов В. В., Данилычев В. А., Дудин А. Ю. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 11. С. 2187—2193.
- [7] Басов Н. Г., Баранов В. В., Белоглазов А. А. и др. // Квантовая электрон. 1988. Т. 15. № 3. С. 453—454.

- [8] Баранов В. В., Белоглазов А. А., Дудин А. Ю. и др. // ПТЭ. 1989. № 6. С. 103—106.
- [9] Баранов В. В., Белоглазов А. А., Дудин А. Ю. и др. // ПТЭ. 1989. № 2. С. 123—124.
- [10] Oka T., Kogoma M., Imamura M. et al. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 7. P. 3384—3389.
- [11] Leblond J. B., Collier F., Hoffbeck F., Cottin P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. N 11. P. 6242—6255.
- [12] Устиновский Н. Н., Холм И. В. // Квантовая электрон. 1989. Т. 16. № 7. С. 1081—1092.
- [13] Kasama K., Oka T., Arai S. et al. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 11. P. 2035—2042.
- [14] Oka T. // Res. Rep. Nagaoka Tech. Coll. 1977. Vol. 13. N 4. P. 1—6.
- [15] Davis C. C., McFarlane R. A. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 1977. Vol. 18. P. 151—170.
- [16] Pages L., Bertel E., Joffre H., Sklaventis L. // Atomic Data. 1972. Vol. 4. P. 1—54.
- [17] Lorents D. C. // Physica. 1976. Vol. 82C. P. 19.
- [18] Liu W.-C. F., Conway D. C. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N 8. P. 3070—3073.
- [19] Shiu Y. J., Biondi M. A. // Phys. Rev. 1978. Vol. A17. N 1. P. 868—872.
- [20] Moutard P., Laporte P., Subtil J.-L. et al. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. N 8. P. 4576—4588.
- [21] Keto J. W., Gleason R. E., Walters G. K. // Phys. Rev. Lett. 1974. Vol. 33. N 23. P. 1365—1368.
- [22] Kannari F., Suda A., Obara M., Fujioka T. // IEEE J. 1983. Vol. QE-19. N 10. P. 1587—1600.
- [23] Collier F., Leblond J. B., Hoffbeck F., Cottin P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. N 8. P. 4372—4379.
- [24] Eckstrom D. J., Nakano H. H., Lorents D. C. et al. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 4. P. 1679—1690.
- [25] Eckstrom D. J., Nakano H. H., Lorents D. C. et al. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 4. P. 1691—1695.
- [26] Shul R. J., Passarella R., Upschulte B. L. et al. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. N 8. P. 4446—4451.
- [27] Lawton S. A., Richards J. B., Newman L. A. et al. // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. N 6. P. 3888—3898.
- [28] Piper L. G., Velazco J. E., Setser D. W. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 6. P. 3323—3340.
- [29] Бычков В. Л., Елецкий А. В. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1985. Вып. 12. 216 с.
- [30] Hoff P. W., Swingle V. C., Rhodes Ch. K. // Opt. Commun. 1973. Vol. 8. P. 128—131.
- [31] Caster M.-C., Morlais M., Spiegelmann F., Malrieu J. P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 5006—5018.
- [32] Moutard P., Laporte P., Subtil J.-L. et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 12. P. 7485—7500.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
21 апреля 1989 г.