

09

## Эффективное образование заряженными частицами высокой энергии эксимерных молекул $\text{Xe}_2\text{I}^*$ в газовых смесях $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ с низким содержанием $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$

© А.И. Миськевич

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия  
e-mail: miskev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 ноября 2014 г.)

Обнаружена аномально высокая эффективность образования эксимерных молекул  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  в плотных газовых смесях  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  с низким содержанием  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  при возбуждении импульсным пучком быстрых электронов. Энергия электронов — 150 keV, амплитуда и длительность импульса тока пучка — 5 А и 5 ns. Измерены спектрально-временные характеристики спонтанного излучения эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ , определены времена высвечивания верхнего уровня  $B-X$  перехода молекулы  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253$  nm), верхнего уровня  $4^2\text{G}-1^2\text{G}$ -перехода молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352$  nm) и константы тушения этих уровней компонентами газовой смеси. Исходя из характеристик трековой структуры плазмы, создаваемой заряженными частицами высокой энергии в плотном газе, предложена модель плазмохимических процессов образования эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253$  nm),  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352$  nm) в газовых смесях  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  с низким содержанием донора атомов йода.

### Введение

Эксимерные молекулы  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  имеют высокую квантовую эффективность люминесценции, достигающей ~ 20% для  $B-X$ -перехода  $\text{XeI}^*$  [1,2], и более — для  $4^2\text{G}-1^2\text{G}$ -перехода молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ . Эти молекулы могут быть использованы для эффективного преобразования кинетической энергии заряженных частиц высокой энергии в световое и лазерное излучение ультрафиолетового (253 nm) и видимого диапазонов длин волн (310–420 nm). К сожалению, среди всех эксимерных молекул типа  $\text{XeX}^*$ , где X — атомы галогенов F, Cl, Br, I, только на переходах молекулы  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  не была получена лазерная генерация.

Структура энергетических уровней молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  схематично показана на рис. 1. Исследования структуры  $B-X$ -перехода молекулы  $\text{XeI}^*$  были выполнены в работах [3–5], некоторые параметры молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  приведены в табл. 1. Таблица составлена по данным работ [6–14].

Спектроскопические исследования молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  рассматривались в работах [12–19]. Сильная флуоресценция, возбуждаемая ArF-лазером с длиной волны 193 nm, наблюдалась на  $B-X$ -переходе молекулы  $\text{XeI}^*$  в смеси, содержащей 200 Torr Xe с донорами атомов йода — молекулами  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  или  $\text{CF}_3\text{I}$  [12]. В спектре присутствовали атомарная линия при 206.2 nm и молекулярные полосы при 253, 325 и 342 nm. Авторы отмечают, что вплоть до  $P_{\text{Xe}} = 2$  ат в спектре отсутствовала полоса при 375 nm молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ , наблюдаемая ранее в работе [15]. Были измерены константы тушения  $B$ -состояния молекулы  $\text{XeI}^*$  атомами Xe и молекулами  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CF}_3\text{I}$ . Оказалось, что константы тушения для  $\text{XeI}^*$  имеют тот же порядок ве-

личины, что и у других галоидосодержащих эксимерных молекул инертных газов — около  $10-9$  cm<sup>3</sup>/s.

Временные характеристики излучения молекулы  $\text{XeI}^*$  ( $B-X$ -переход,  $\lambda_{\text{max}} = 253$  nm) при возбуждении импульсным электронным пучком газовой смеси Xe +  $\text{CF}_3\text{I}$  изучались в работе [16]. В смесях с содержанием компонент Xe = 200 Torr,  $\text{CF}_3\text{I} = 0.0136-0.456$  Torr были измерены времена высвечивания  $B-X$ -полосы эксимерной молекулы ( $\lambda_{\text{max}} = 253$  nm) в зависимости от содержания донора  $\text{CF}_3\text{I}$  в смеси. Авторы отмечали, что наилучшие условия образования эксимерных молекул наблюдались при низких значениях содержания донора в смеси. Спектры люминесценции молекулы  $\text{XeI}^*$  рассматривались в работах [17–19] для газовых смесей с содержанием донора атомов йода, превышающих 0.3 Torr.

В работах [20–22] было показано, что эффективность образования двухатомных и трехатомных эксимерных молекул ( $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$ ) сильно зависит от концентрации донора и при очень низких концентрациях донора (~ 50 mTorr) возрастает многократно вследствие уменьшения тушащего эффекта молекулами донора. Подобная информация для йодсодержащих газовых смесей с низким содержанием донора атомов йода в литературе отсутствует.

С целью изучения особенностей образования молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ , в настоящей работе были проведены исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции плотных ( $\text{Xe} + \text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ ) газовых смесей с низким содержанием донора  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  — от 0.026 до 1.0 Torr при давлениях Xe от 50 до 1140 Torr. Использование  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в качестве донора атомов йода было сделано из-за меньшего поглощения излучения с длинами волн 253, 318 и 352 nm этим веществом по сравнению, например, с обычно используемыми  $\text{CF}_3\text{I}$  [3,23] или  $\text{I}_2$ . Спектральные измерения проводились в диапазоне длин

Таблица 1. Некоторые параметры эксимерных молекул XeI\*, Xe<sub>2</sub>I\*, атомов Хе и I

Параметр		Литература
Молекула XeI(B <sub>1/2</sub> ):		
Равновесное межъядерное расстояние $r_e, \text{Å}$	3.31–3.62	[6,7]
Энергия диссоциации $D_e, \text{eV}$	4.08	[6,7]
Энергия колебательного кванта, $\text{cm}^{-1}$	112	[7]
Длина волны B–X-полосы $\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	254	[11,12]
Полуширина $\Delta\lambda, \text{nm}$	4	Настоящая работа
Радиационное время B–X-перехода, ns	14	[11,12]
Люминесцентная эффективность, %	20	Оценка
Расщепление между минимумами потенциальных кривых состояний C <sub>3/2</sub> и B <sub>1/2</sub> молекулы XeI* $\Delta T, \text{cm}^{-1}$	200	[9]
Молекула XeI(C <sub>3/2</sub> ):		
Равновесное межъядерное расстояние $r_e, \text{Å}$	3.57	[6]
Энергия диссоциации $D_e, \text{eV}$	3.71	[6]
Длина волны C–A-полосы $\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	318	Настоящая работа
Полуширина $\Delta\lambda, \text{nm}$	14.2	" "
Радиационное время C–A-перехода, ns	110	" "
Молекула XeI(D <sub>1/2</sub> ):		
Равновесное межъядерное расстояние $r_e, \text{Å}$	3.59	[6]
Энергия диссоциации $D_e, \text{eV}$	3.75	[6]
Длина волны D–X-полосы $\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	292	[10]
Радиационное время D–X-перехода, ns	9	[10]
Молекула Хе <sub>2</sub> I*:		
$\lambda_{\text{max}}$ -полосы 400–600 nm	475	
$\lambda_{\text{max}}$ -полосы 290–420 nm	352	Настоящая работа
Полуширина полосы $\Delta\lambda, \text{nm}$	64.2	" "
Люминесцентная эффективность, %	60	" "
Время высвечивания, ns	380	Оценка
Атом Хе( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> ), eV	0	Настоящая работа
Потенциал ионизации: Хе <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> <sup>0</sup> ), eV	12.129	[28]
Хе <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> <sup>0</sup> ), eV	13.439	
Резонансные уровни:		
Хе(6s[3/2] <sub>1</sub> <sup>0</sup> ), eV	8.44	[28]
Хе(6s'[1/2] <sub>1</sub> <sup>0</sup> ), eV	9.57	[28]
Метастабильные уровни:		
Хе(6s[3/2] <sub>2</sub> <sup>0</sup> ), eV	8.31	[28]
Хе(6s'[1/2] <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), eV	9.45	[28]
Молекула Хе <sub>2</sub> <sup>+</sup> (образуется из Хе <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> <sup>0</sup> ) + Хе( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )):		
Потенциал образования, eV	11.16	[29]
Энергия диссоциации $D_e, \text{eV}$	1.03	[29]
Атом I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> <sup>0</sup> ), eV	0	
Потенциал ионизации, eV	10.454	[8]
Энергия сродства электрона к атому иода, eV	3.08	[8]
Энергия уровня I( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> <sup>0</sup> ), eV	0.943	[14]
Константы реакций XeI (B <sub>1/2</sub> ), $\text{cm}^3/\text{s}$		
XeI(B <sub>1/2</sub> ) + Хе → тушение	$4.1 \cdot 10^{-13}$	
XeI(B <sub>1/2</sub> ) + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → тушение	$1.8 \cdot 10^{-9}$	Настоящая работа
Xe <sub>2</sub> I( $\lambda = 352, \text{nm}$ ) + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → тушение	$1.1 \cdot 10^{-9}$	" "
Xe <sub>2</sub> I( $\lambda = 352, \text{nm}$ ) + Хе → тушение	$1.6 \cdot 10^{-13}$	" "
XeI(B <sub>1/2</sub> ) + I <sub>2</sub> → тушение	$3 \cdot 10^{-10}$	" "
XeI(B <sub>1/2</sub> ) + CH <sub>3</sub> I → тушение	$3.6 \cdot 10^{-10}$	[14]

Примечание. \* — для данных условий накачки.

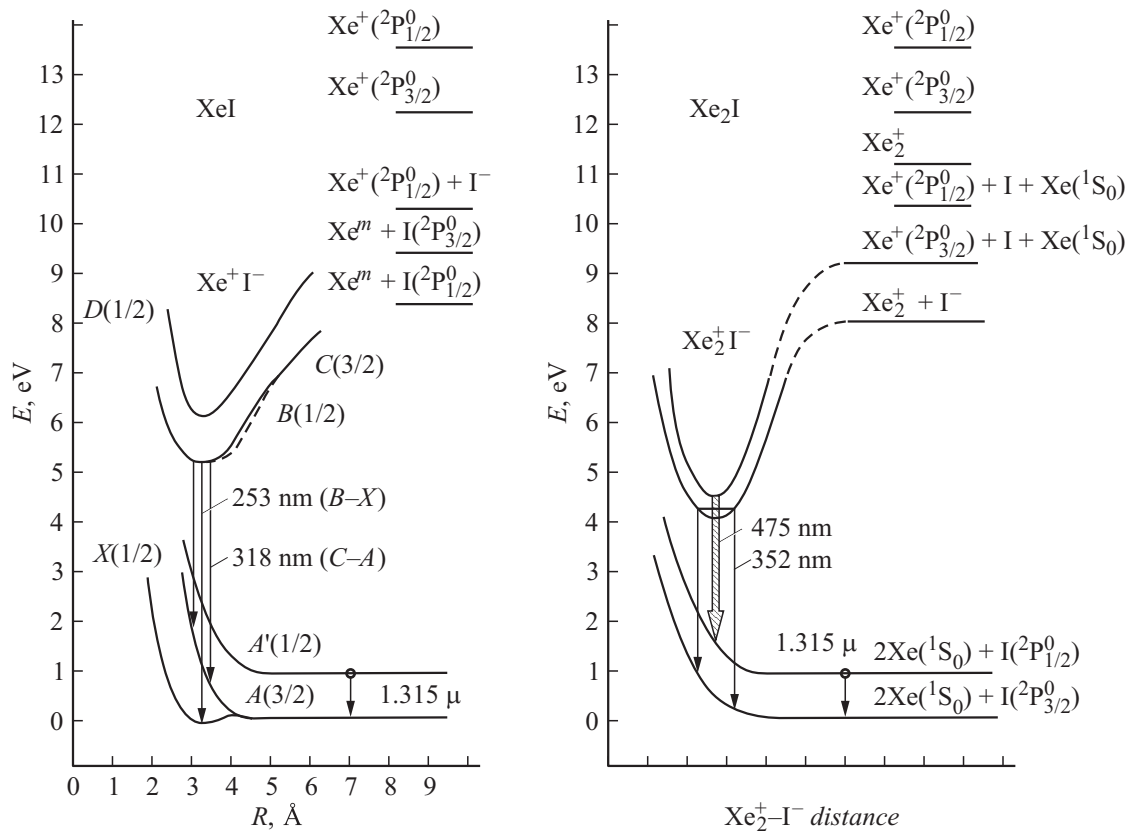


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии молекулы XeI и молекулы Xe<sub>2</sub>I.

волн 200–1100 nm, временные сигналы люминесценции записывались на длинах волн 253, 318 и 352 nm, что соответствовало максимумам отдельных полос излучения эксимерных молекул XeI\* и Xe<sub>2</sub>I\*.

## Экспериментальная установка

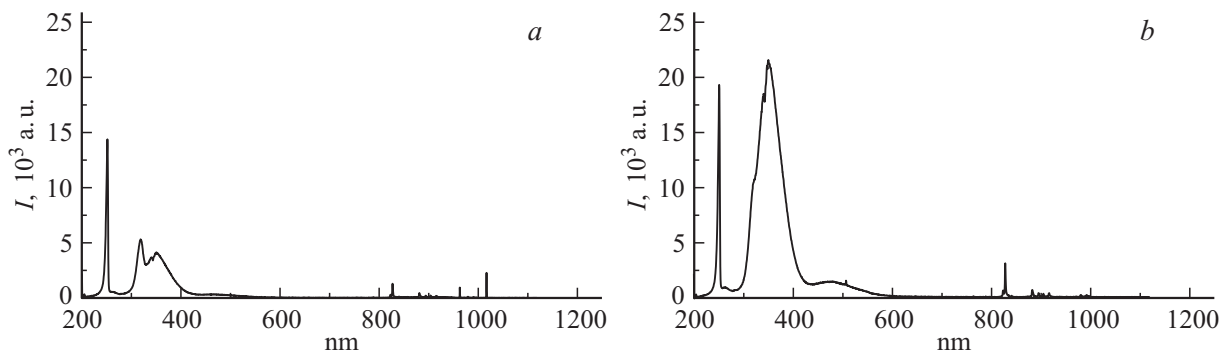
Экспериментальная установка подробно описана в работе [22]. Газовые смеси Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I произвольного состава с содержанием донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I — от 0.026 до 1.0 Torr, приготавливались непосредственно в камере из нержавеющей стали цилиндрической формы  $\varnothing 80 \times 100$  mm с двумя окнами на торцах из кварцевого стекла. Пучок быстрых электронов вводился в камеру сбоку перпендикулярно оси камеры. На боковой поверхности камеры для этого имелся фланец для присоединения ускорителя электронов. Пучок быстрых электронов с энергией 150 keV вырабатывался импульсной трубкой ИМА-150Э, установленной непосредственно в рабочем объеме камеры. Камера заполнялась ксеноном класса „особо чистый“ из металлического баллона после откачки ее до остаточного давления  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr без проведения дополнительной очистки газа титановым фильтром. Рабочая смесь Xe + C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I с низким содержанием молекул C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I приготавливалась с использованием циркуляционного насоса и мерной трубки.

Установленная в камере импульсная трубка ИМА-150Э с взрывоэмиссионным катодом формировала расходящийся пучок быстрых электронов с энергией 150 keV, суммарной амплитудой тока пучка 5 A и длительностью импульса тока на полувысоте 5 ns. На оси камеры плотность тока пучка электронов составляла  $0.8 \text{ A/cm}^2$ .

Световое излучение выводилось из измерительной камеры через два кварцевых окна, установленных на ее торцах. Одно окно использовалось для измерения спектрального состава светового импульса, а второе — для временных измерений люминесценции. Спектральные измерения были выполнены с помощью спектрометра MAYA 2000Pro с разрешением 1 nm во всем спектральном диапазоне. Временные измерения производились с помощью монохроматора МДР-23, выделяющего заданный спектральный участок спектра шириной не более 1 nm, фотоумножителя ФЭУ-106 (или ФЭУ-62), работающего в токовом режиме на нагрузку 50  $\Omega$ , и быстрого цифрового осциллографа Rigol DS5022ME с разверткой от 20 до 100 ns/cm.

## Результаты измерений

Спектры спонтанного излучения (Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) смесей высокого давления при различном содержании Xe и донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I приведены на рис. 2 и 3 (уча-



**Рис. 2.** Спектры спонтанного излучения (Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I)-смесей при возбуждении импульсным пучком электронов с энергией 150 keV в зависимости от содержания C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I в смеси. Состав смеси: Xe — 1140 Torr, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I — 1 Torr (a) и 0.075 Torr (b).

сток спектра 200–600 nm), обзорный спектр — на рис. 4. Все спектры содержат молекулярные полосы эксимерных молекул XeI\* и Xe<sub>2</sub>I\* с максимумами при  $\lambda_{\max} = 253$  и  $\lambda_{\max} = 318$  nm (XeI\*),  $\lambda_{\max} = 352$  nm (Xe<sub>2</sub>I\*),  $\lambda_{\max} = 342$  nm (I<sub>2</sub>), широкий континуум в области  $\Delta\lambda_{\max} = 400$ –600 nm, (6p–6s)-линии атомарного Xe в инфракрасной области спектра, и слабую линию  $\lambda = 206.1$  nm атомарного йода. Форма спектра сильно зависит от содержания донора атомов йода (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) в смеси: при уменьшении парциального давления C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I от 1 до 0.075 Torr интенсивность 4<sup>2</sup>Г–1<sup>2</sup>Г-полосы молекулы Xe<sub>2</sub>I\* ( $\lambda_{\max} = 352$  nm) возросла более чем в 5 раз при незначительном увеличении интенсивности B–X-полосы молекулы XeI\* ( $\lambda_{\max} = 253$  nm) (рис. 2). Интенсивности эксимерных полос в (Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) смесях высокого давления зависят также от содержания ксенона: при низких давлениях Xe в спектре преобладают молекулярные полосы B–X и C–A двухатомных эксимерных молекул XeI\* с длинами волн  $\lambda_{\max} = 253$  и  $\lambda_{\max} = 318$  nm, в то время как при высоком давлении Xe преобладает полоса трехатомной молекулы Xe<sub>2</sub>I\* с максимумом при  $\lambda_{\max} = 352$  nm (рис. 3). Спектральные измерения, выполненные с разрешением 1 nm, показали, что полуширина каждой из этих полос не превышает соответственно  $\Delta\lambda = 4$  nm для B–X-перехода ( $\lambda_{\max} = 253$  nm),  $\Delta\lambda = 14.2$  nm для C–A-перехода ( $\lambda_{\max} = 318$  nm) XeI\* и  $\Delta\lambda = 64.2$  nm для полосы  $\lambda_{\max} = 352$  nm молекулы Xe<sub>2</sub>I\*.

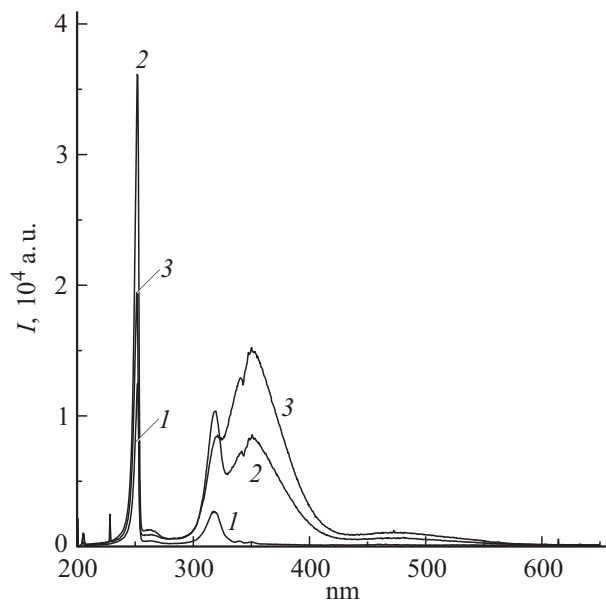
Используемый донор C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I содержит атомы фтора, и можно предполагать, что в смеси с Xe могут образовываться эксимерные молекулы XeF\*, излучающие B–X-полосу с длиной волны  $\lambda_{\max} = 353$  nm. Тем не менее наблюдаемая в спектрах при высоком давлении Xe полоса при  $\lambda_{\max} = 352$  nm относится к молекуле Xe<sub>2</sub>I\* по следующим причинам:

1) полуширина наблюдаемой полосы при  $\lambda_{\max} = 352$  nm составляет  $\sim 64$  nm, что значительно превышает полуширину B–X-полосы молекулы XeF\*, составляющую не более 2 nm [19],

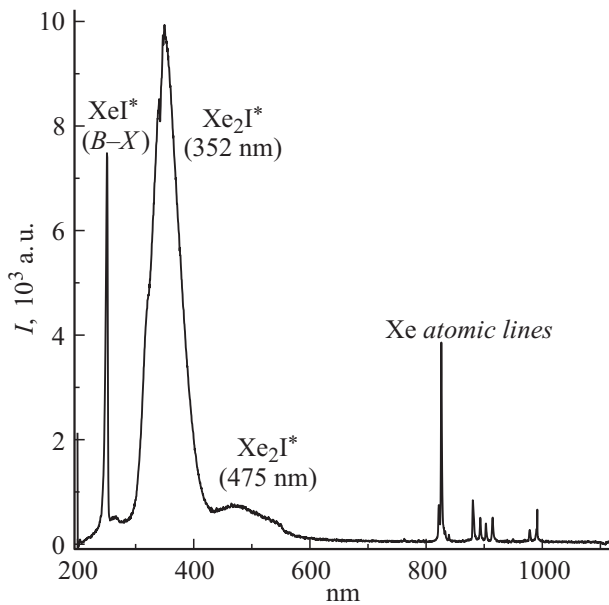
2) интенсивность полосы увеличивается с ростом давления Xe начиная с 300 Torr, т.е. в области преобладания тройных соударений атомов и молекул, и при

давлениях  $\sim 1$  ат и выше ее суммарная интенсивность значительно превышает интенсивность B–X-полосы молекулы XeI\* ( $\lambda_{\max} = 253$  nm) (рис. 3).

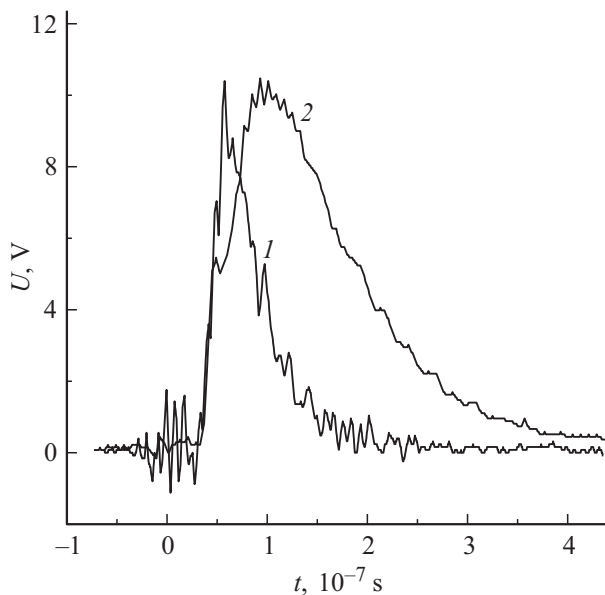
Динамику изменения спектра люминесценции газовой смеси Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I в зависимости от состава газовой смеси Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I можно проследить по рис. 2 и 3. При малой концентрации ксенона в спектре присутствуют две полосы —  $\lambda_{\max} = 253$  и  $\lambda_{\max} = 318$  nm. С увеличением давления ксенона до 300 Torr и выше в спектре в длинноволновой части возникает широкая полоса с максимумом при 352 nm и полоса в области длин волн 400–600 nm (рис. 4). Обе полосы обязаны своему происхождению молекуле Xe<sub>2</sub>I\*. Увеличение концентрации донора в диапазоне от очень малых значений до 0.15 Torr приводит к общему возрастанию интенсивности этих полос. Дальнейшее увеличение содержания донора в смеси вызывает монотонное тушение этой люминесценции (рис. 2).



**Рис. 3.** Спектры спонтанного излучения (Xe–C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I)-смесей различного состава при возбуждении импульсным пучком электронов в зависимости от содержания Xe в смеси при  $P_{\text{C}_3\text{F}_7\text{I}} = 0.026$  Torr: 1 —  $P_{\text{Xe}} = 50$ , 2 — 300, 3 — 760 Torr.



**Рис. 4.** Обзорный спектр люминесценции газовой смеси Xe-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I высокого давления при возбуждении импульсным пучком быстрых электронов. Состав газовой смеси: Xe — 1140 Torr, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I — 0.026 Torr.



**Рис. 5.** Временные осциллограммы импульсов люминесценции на длине волны 253 нм (кривая 1) и 352 нм (кривая 2) для Xe-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I-смесей, содержащих 1140 Torr Xe и 0.026 Torr C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I при возбуждении импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 keV и длительностью 5 ns.

На рис. 5 приведены временные осциллограммы импульсов люминесценции на длине волны 253 нм (кривая 1) и 352 нм (кривая 2) для Xe-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I-смесей, содержащих 1140 Torr Xe + 26 mTorr C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I. Возбуждение производится импульсным пучком быстрых электронов длительностью 5 ns. Сигнал люминесценции на обеих

длинах волн возникает с задержкой  $\sim 10$  ns относительно импульса накачки и не связан с содержанием ксенона в смеси. (На осциллограмме рис. 5, кривая 1, момент действия импульса накачки проявляется в виде слабого сигнала вблизи момента времени  $t = 10$  ns). Величина задержки определяется временем термализации электронов плазмы, временем прилипания их к молекулам донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I и временем диффузии положительных (Xe<sup>+</sup>, Xe<sub>2</sub><sup>+</sup>) и отрицательных (I<sup>-</sup>) ионов друг к другу.

Времена высвечивания молекулярных полос при  $\lambda_{\max} = 253, 318$  и 352 nm сильно зависят от концентрации атомов Xe и молекул донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I в смеси, поскольку в тушении верхнего уровня эксимерной молекулы одновременно участвуют атомы Xe и молекулы донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I. Обратное время высвечивания верхнего уровня в этом случае можно записать как

$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_1[C_3F_7I] + k_2[Xe]. \quad (1)$$

Здесь  $\tau$  — измеренное время высвечивания; [C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I] и [Xe] — концентрации компонент смеси,  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты скоростей реакций тушения,  $\tau_0$  — радиационное время жизни верхнего уровня в условиях действующей накачки. На рис. 6–8 приведены для молекул XeI\* и Xe<sub>2</sub>I\* графики  $1/\tau = f([C_3F_7I])$  при [Xe] = 1140 Torr (рис. 6) и  $1/\tau = f([Xe])$  при [C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I] = 0.026 Torr (рис. 7). С помощью этих графиков были найдены коэффициенты скоростей реакций тушения верхнего уровня эксимерной молекулы атомами ксенона и молекулами донора C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I, а также и времена высвечивания. Они оказались равными:

— для XeI\* ( $\lambda_{\max} = 253$  nm) —  $k_1 = 1.8 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/s,  $k_2 = 4.1 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/s,  $\tau_0 = 57$  ns;

— для Xe<sub>2</sub>I\* ( $\lambda_{\max} = 352$  nm) —  $k_1 = 1.1 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/s,  $k_2 = 1.6 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/s,  $\tau_0 = 380$  ns.

Из-за малой скорости диффузии положительных и отрицательных ионов образование эксимерных молекул при возбуждении плотной газовой смеси даже коротким импульсом электронов наносекундной длительности происходит в течение длительного промежутка времени. Поэтому значения  $\tau_0$ , полученные из графиков (рис. 6–8), будут отличаться от чисто радиационных времен жизни этих молекул из-за продолжительно действующей накачки верхнего уровня.

## Обсуждение результатов

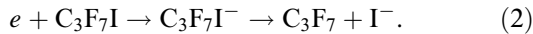
В табл. 2 приведены основные плазмохимические реакции образования эксимерных молекул XeI\* и Xe<sub>2</sub>I\* в плотных Xe-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I газовых смесях при возбуждении заряженными частицами высокой энергии. Основным каналом образования эксимерных молекул XeI\* и Xe<sub>2</sub>I\* является реакция ион-ионной рекомбинации положительных ионов Xe<sup>+</sup>, Xe<sub>2</sub><sup>+</sup> с отрицательным ионом I<sup>-</sup>. Процесс начинается с термализации электронов ионизационного каскада, образованных при накачке заряженными частицами. При высоких давлениях газа термализация электронов происходит за несколько наносекунд

**Таблица 2.** Основные плазмохимические реакции образования эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  в плотных  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  газовых смесях при возбуждении заряженными частицами высокой энергии

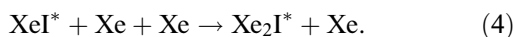
№	Плазмохимические реакции	Константы процессов
1	$\text{Xe} + \beta \rightarrow \text{Xe}^+ + e_\delta + \beta'$ $\text{Xe} + \beta \rightarrow \text{Xe}^* + \beta$ $\text{Xe} + e_\delta \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e$ $\text{Xe} + e_\delta \rightarrow \text{Xe}^* + e$	$\omega = E/N(\text{Xe}^+) = 1.7I_i = 20.6 \text{ eV}$ $N(\text{Xe}^*) = 0.4N(\text{Xe}^+)$ $E_\delta = 0.31I_i = 3.76 \text{ eV}$
2	$\text{Xe}^+ + \text{C}_3\text{F}_7\text{I}^- + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2\text{I}^* + \text{C}_3\text{F}_7$	Данные отсутствуют
3	$\text{Xe}^+ + \text{C}_3\text{F}_7\text{I}^- \rightarrow \text{XeI}^* + \text{C}_3\text{F}_7$	$k_3 = 1.0 \cdot 10^{-6}$
4	$\text{Xe}^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	$k_4 = (1.8-3.5) \cdot 10^{-31}$
5	$\text{Xe}_2^+ + \text{C}_3\text{F}_7\text{I}^- \rightarrow \text{Xe}_2\text{I}^* + \text{C}_3\text{F}_7$	$k_5 = 1.6 \cdot 10^{-6}$
6	$\text{Xe}_2^+ + e \rightarrow \text{Xe}^* + \text{Xe}$	$k_6 = 8.1 \cdot 10^{-5} (\text{Te}/300)^{-0.6}$
7	$\text{C}_3\text{F}_7\text{I} + e \rightarrow \text{C}_3\text{F}_7\text{I}^-$	$k_7 = 7 \cdot 10^{-8}$
8	$\text{Xe}^* \rightarrow \text{Xe} + \text{I}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ )	$\tau_8 = 57 \text{ ns}$ (настоящая работа)
9	$\text{Xe}_2\text{I}^* \rightarrow 2\text{Xe} + \text{I}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ )	$\tau_9 = 380 \text{ ns}$ (настоящая работа)
10	$\text{XeI}^* + \text{C}_3\text{F}_7\text{I} \rightarrow \text{тушение}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ )	$k_{10} = 1.8 \cdot 10^{-9}$ (настоящая работа)
11	$\text{Xe}_2\text{I}^* + \text{C}_3\text{F}_7\text{I} \rightarrow \text{тушение}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ )	$k_{11} = 1.1 \cdot 10^{-9}$ (настоящая работа)
12	$\text{XeI}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{тушение}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ )	$k_{12} = 4.1 \cdot 10^{-13}$ (настоящая работа)
13	$\text{Xe}_2\text{I}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{тушение}$ ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ )	$k_{13} = 1.6 \cdot 10^{-13}$ (настоящая работа)
14	$\text{Xe}^* + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	$k_{14} = (2.5-8.5) \cdot 10^{-32}$

Примечание.  $\omega$  — энергия образования одной пары ионов в Хе, eV;  $N(\text{Xe}^+)$ ,  $N(\text{Xe}^*)$  — концентрация ионов  $\text{Xe}^+$  и метастабильных атомов  $\text{Xe}^*$ ,  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\beta$  и  $e_\delta$  — первичная заряженная частица высокой энергии и дельта-электрон;  $I_i$  — потенциал ионизации Хе, eV;  $E$  и  $E_\delta$  — энергия заряженной частицы и  $\delta$ -электронов ионизационного каскада, eV.

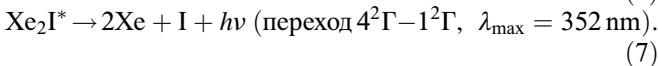
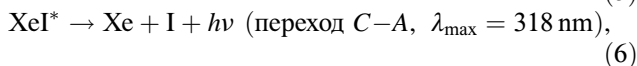
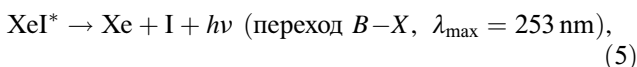
с последующим за ней диссоциативным прилипанием низкоэнергетических электронов к молекулам  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ :



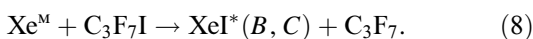
Эта реакция дает основной вклад в образование отрицательных атомарных ионов йода. При низких давлениях ксенона в камере (область 0–300 Torr) образование эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  происходит за счет следующих процессов:



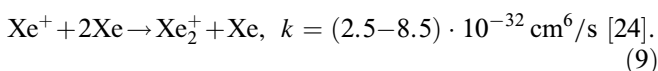
При этом излучаются молекулярные полосы



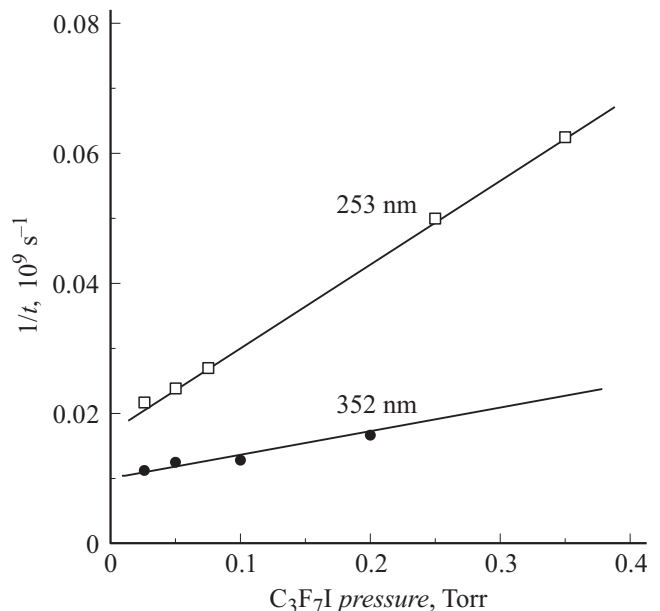
Дополнительным каналом образования молекул  $\text{XeI}^*$  является реакция



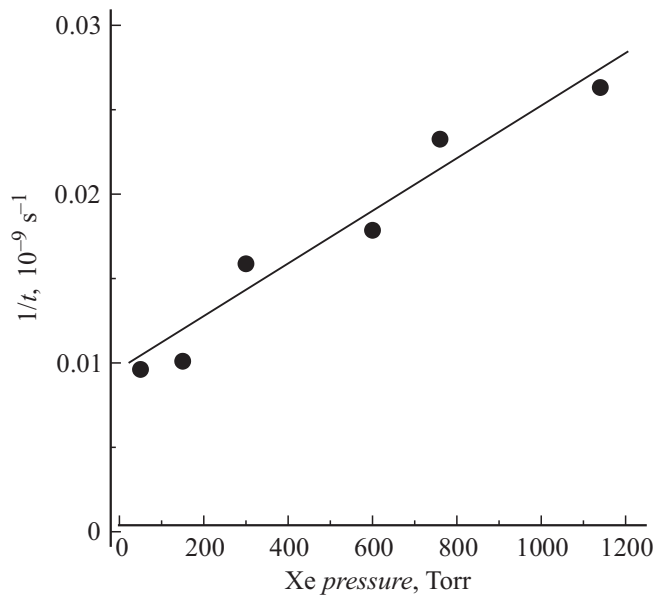
Следует отметить, что вклад реакции (4) образования молекул  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  при высоких давлениях Хе невелик. Это связано с тем, что увеличение давления Хе в камере свыше 300 Torr вызывает эффективное тушение ионов  $\text{Xe}^+$  и превращение их за счет реакции конверсии в молекулярные ионы  $\text{Xe}_2^+$ :



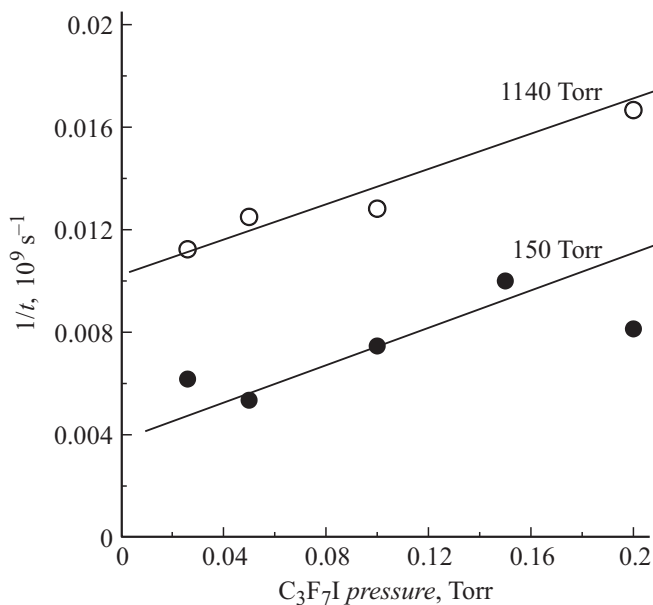
Эта реакция снижает эффективность образования молекул  $\text{XeI}^*$  вследствие уменьшения числа атомарных ионов  $\text{Xe}^+$ . При  $P_{\text{Xe}} \geq 300 \text{ Torr}$  скорость реакции (9) составляет  $\sim (3-9) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , и образование молекул



**Рис. 6.** Обратное время высвечивания  $B-X$ -полосы молекулы  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ) и полосы молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ ) в  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ -газовой смеси в зависимости от парциального давления донора  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ . Давление Хе — 1140 Torr, возбуждение производится импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 keV и длительностью 5 ns.

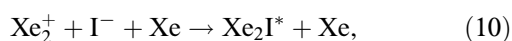


**Рис. 7.** Обратное время высвечивания  $B-X$ -полосы молекулы  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ) в зависимости от давления Хе в Хе– $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ -газовой смеси. Парциальное давление донора  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  — 0.026 Torr. Возбуждение смеси производится импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 keV и длительностью 5 ns.



**Рис. 8.** Обратное время высвечивания полосы молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ ) в зависимости от парциального давления донора  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в Хе– $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ -газовой смеси при давлении Хе 1140 и 150 Torr. Возбуждение смеси производится импульсным пучком быстрых электронов с энергией 150 keV и длительностью 5 ns.

$\text{Xe}_2\text{I}^*$  происходит преимущественно за счет реакции



Населенность  $N(t)$  верхнего уровня эксимерной молекулы в произвольный момент времени  $t$  описывается уравнением

$$\frac{dN(t)}{dt} = R(t) - N(t)A - k_1[\text{Xe}]N(t) - k_2[\text{C}_3\text{F}_7\text{I}]N(t). \quad (11)$$

Здесь  $R(t)$  — скорость накачки верхнего уровня (реакции (3) и (10)),  $A$  — коэффициент Эйнштейна для рабочего перехода,  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты скоростей реакций столкновительного тушения эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  атомами Хе (табл. 2, реакции 12, 13) и молекулами  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  (табл. 2, реакции 10, 11). Измеренные значения времен высвечивания  $\tau_0 = 57$  и 380 ns для полос эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ) и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ ) превышают радиационные времена этих молекул. Например, для  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ), согласно [24], радиационное время равно 11 ns. (Для молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ ) такие данные отсутствуют). Эти различия обусловлены влиянием процесса накачки верхнего уровня эксимерных молекул в реакциях (3) и (10) из-за медленной диффузии положительных и отрицательных ионов.

### Кинетическая модель образования эксимерных молекул $\text{XeI}^*$ и $\text{Xe}_2\text{I}^*$ при накачке плотных газовых смесей заряженными частицами высокой энергии

При торможении заряженной частицы высокой энергии в плотном газе кинетическая энергия частицы выделяется в узкой области пространства вдоль траектории движения в виде образования цепочки ионизированных и возбужденных атомов газа и электронов. Эту область принято называть треком заряженной частицы. В пределах объема трека происходят все основные плазмохимические процессы преобразования кинетической энергии заряженной частицы высокой энергии. Состав образующейся трековой плазмы (концентрация и температура электронов в треке, концентрация положительных ионов) зависит от суммарного давления и состава газовой среды и при умеренных накачках слабо зависит от удельного энерговклада в газ. Характерная величина концентрации электронов в треке —  $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [26]. Изменения характеристик трековой плазмы наступают при высоких энерговкладах в газ, когда треки частиц начинают перекрываться между собой.

Наличие в газовой смеси электроотрицательных газов (например,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ ) приводит к возникновению в треке частицы практически безэлектронной плазмы вследствие диссоциативного прилипания электронов к донору — электроотрицательному газу. (При атмосферном давлении газовой смеси процесс образования отрицательных ионов галогенов занимает всего несколько наносекунд при парциальном давлении электроотрицательного донора 0.03 Torr [25]).

Основным каналом образования эксимерных молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  и других (например,  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$ ), является реакция ион-ионной рекомбинации положительных ионов  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Xe}_2^+$  с отрицательными ионами  $\text{I}^-$  (и соответственно  $\text{Cl}^-$  для молекул  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$ ). Для получения максимального световыхода ( $B-X$ )-, ( $C-A$ )-полос молекул  $\text{XeI}^*$  (или  $\text{XeCl}^*$ ) и полос трехатомных молекул  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  (или  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$ ) оптимальная концентрация галогеносодержащего донора в смеси должна быть сравнима с концентрацией электронов в треке ядерной частицы. Повышенная концентрация донора в смеси (более 100 mTorr) не приводит к увеличению числа отрицательных ионов  $\text{I}^-$  (или  $\text{Cl}^-$ ) из-за отсутствия свободных электронов в треке, но вызывает сильное столкновительное тушение эксимерных полос молекулами донора (коэффициент скорости реакций тушения  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{s}$ ).

Трек не является стабильным образованием. Исследования пространственно-временной эволюции треков тяжелых заряженных частиц в чистых газах (He, Xe) на ранней стадии их образования и до времен  $\sim 10^{-8} \text{ s}$  были выполнены в работах [25,27]. При отсутствии в плазме электронов ион-ионная рекомбинация должна осуществляться за счет взаимной диффузии ионов различного знака в пределах объема трека. Коэффициент рекомбинации положительных и отрицательных ионов при условии равномерного распределения ионизации по всему объему имеет величину  $\sim 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ . При высоких давлениях газовой среды коэффициент диффузии мал, и это должно проявляться в замедлении нарастания переднего фронта импульса люминесценции и во временной задержке появления светового импульса эксимерных молекул (см., например, рис. 5 для  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ ).

Экспериментальные данные показывают, что для получения максимального световыхода  $B-X$ - и  $C-A$ -полос молекул  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{XeI}^*$  требуется пониженное содержание атомов Xe в смеси (по сравнению с оптимальным составом смеси для  $4^2\text{G}-1^2\text{G}$ -полос молекул  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  или  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ ) и низкое содержание донора атомов галогена в смеси — ( $\sim 0.025 - 0.075 \text{ Torr}$ ). Это связано с действием реакции (9) конверсии атомарных ионов  $\text{Xe}^+$  в молекулярные ионы  $\text{Xe}_2^+$  и реакций тушения Xe и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  (табл. 2 реакции 10–13). Для увеличения энерговыклада для эффективного получения  $\text{XeCl}^*$ - или  $\text{XeI}^*$ -молекул необходимо вводить дополнительно буферный газ (Ar или Kr) высокого давления, в то время как для эффективного получения  $\text{Xe}_2\text{Cl}^*$  или  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  молекул требуется повышенное содержание Xe ( $\sim$  нескольких атмосфер) и буферный газ не требуется.

## Заключение

Проведенные измерения люминесценции плотных ( $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ ) газовых смесей различного состава показали, что основным каналом образования молекул  $\text{XeI}^*$  и  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  является реакция ион-ионной рекомбинации

положительных ионов  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Xe}_2^+$  с отрицательными ионами  $\text{I}^-$ . Для получения максимального световыхода ( $B-X$ )-, ( $C-A$ )-полос молекулы  $\text{XeI}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253, 318 \text{ nm}$ ) и полосы при  $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$  молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  оптимальная концентрация донора  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в смеси должна быть сравнима с начальной концентрацией электронов в треке ядерной частицы. Повышенная концентрация  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в смеси (более 100 mTorr) не приводит к увеличению числа отрицательных ионов  $\text{I}^-$  из-за отсутствия свободных электронов в треке, но вызывает сильное столкновительное тушение эксимерных полос молекулами  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  (коэффициент скорости реакций тушения  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{s}$ ). Времена высвечивания полос  $\lambda_{\text{max}} = 253$  и  $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$  при возбуждении плотной  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  газовой смеси импульсным пучком быстрых электронов в условиях послесвечения соответственно равны 57 ( $\text{XeI}^*$ ), 380 ns ( $\text{Xe}_2\text{I}^*$ ). При высоких давлениях  $\text{Xe}-\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  газовой смеси в области длин волн 400–600 nm обнаружена ранее не наблюдавшаяся полоса, связанная, по-видимому, с эксимерной молекулой  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  (рис. 4).

Потенциальные лазерные среды, предназначенные для работы на  $B-X$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ )- и  $C-A$  ( $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$ )-переходах  $\text{XeI}^*$ , должны содержать пониженное количество атомов Xe по сравнению со средами, предназначенными для работы на переходах молекулы  $\text{Xe}_2\text{I}^*$  ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ ). Для увеличения энерговыклада для  $\text{XeI}^*$ -лазера в этом случае необходимо добавлять буферный газ (Ar или Kr) высокого давления, в то время как для  $\text{Xe}_2\text{I}^*$ -лазера буферный газ не потребуются, поскольку состав газовой смеси предполагает наличие Xe высокого давления.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-02-00382а, финансовой поддержке правительства Калужской области и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-42-03075).

Автор выражает свою глубокую благодарность Го Цзиньбо (КНР) за помощь в проведении экспериментальных работ и Б.П. Меркулову (ОАО „Плазма“, Рязань) за полезные консультации по работе импульсного ускорителя электронов.

## Список литературы

- [1] *Prelas M.A., Boody F.P., Miley G.H., Kunze J.F.* // Laser and Particle Beams. 1988. Vol. 6. P. 25–62.
- [2] *Zhang J.-I., Boyd I.W.* // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. N 3. P. 1174–1178.
- [3] *Radzykewycz D.T., Tellinghuisen J.J.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. P. 1330.
- [4] *Hoffman G.J.* // Chem. Phys. 2009. Vol. 361. P. 68.
- [5] *Hay P.J., Dunning T.H., jr.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 2209.
- [6] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.



- [7] *Tellinghuisen J.J.* // J. Chem.Phys. 1976. Vol. 65. P. 4473.
- [8] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 344 с.
- [9] *Kolts J.H., Setser D.W.J.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 82. P. 1776.
- [10] *Cohen J.S., Schneider B.J.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 3230.
- [11] *Rice J.K., Hays A.K., Woodworth J.R.* // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31. P. 31.
- [12] *Hemmati H., Collins G.J.* // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. P. 2961.
- [13] *Tittel F.K.* et al. // J. Quantum Electron. 1981. Vol. 17. P. 2268.
- [14] *Eden J.G., Waynant R.W.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 2850.
- [15] *Bray C.A., Ewing J.J.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. P. 4640.
- [16] *Grieser F., Shimamori H.T.* // J. Physical Chemistry. 1980. Vol. 84. N 3. P. 247–250.
- [17] *Velazco J.E., Setser D.W.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 1990.
- [18] *Ewing J.J., Bray C.A.* // Phys. Rev. A. 1975. Vol. A-12. P. 129.
- [19] *Tittel F.K., Marowsky G., Wilson W.L., jr., Smayling M.C.* // IEEE J. Quantum Electronics, 1981. Vol. QE-17. P. 2268.
- [20] *Миськевич А.И., Го Цзиньбо* // Квант. электрон. 2013. Т. 43. С. 489.
- [21] *Миськевич А.И., Го Цзиньбо* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 8. С. 33.
- [22] *Миськевич А.И., Го Цзиньбо* // Квант. электрон. 2013. Т. 43. С. 1003.
- [23] *Де Мария А., Улти К.* Газовые лазеры / Под ред. Н.Н. Соболева. М.: Мир, 1968. 206 с.
- [24] *Брай Ч.* Эксимерные лазеры / Под ред. Ч. Роудза. М.: Мир, 1981. 118 с.
- [25] *Будник А.П., Вакуловский А.С., Соколов Ю.В.* Матер. II Междунар. конф. „Физика ядерно-возбуждаемой плазмы и проблемы лазеров с ядерной накачкой. 26–30 сент. 1994 г., г. Арзамас-16“. Т. 1. Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1995. С. 90–96.
- [26] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. лит-ры, 1987. 591 с.
- [27] *Будник А.П., Добровольская И.В.* Материалы II Междунар. конф. „Физика ядерно-возбуждаемой плазмы и проблемы лазеров с ядерной накачкой. 26–30 сент. 1994 г., Арзамас-16“. Т. 1. Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1995. С. 97–102.
- [28] *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 899 с.
- [29] *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Т. 2. М.: Мир, 1984. 366 с.