

Усовершенствованная методика измерений констант скоростей реакций столкновительного тушения в смесях инертных газов

Д.А.Заярный, А.Ю.Льдов, И.В.Холин

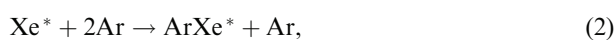
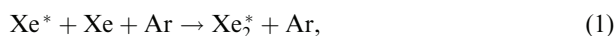
Представлена усовершенствованная методика исследования процессов столкновительного тушения в смесях инертных газов высокого давления, основанная на измерениях методом абсорбционного зондирования скоростей распада возбужденных состояний этих газов в послесвечении пучка быстрых электронов. Уточнены константы скоростей исследованных авторами ранее плазмохимических реакций $Xe^ + Xe + Ar \rightarrow Xe_2^*$ и $Xe^* + Ar \rightarrow \text{продукты} + Ar$ для метастабильного ($6s[3/2]_2^0$) и резонансного ($6s[3/2]_1^0$) уровней атома Хе. Впервые измерены константы скоростей реакций $Xe(6s[3/2]_2^0) + 2Ar \rightarrow ArXe^* + Ar$ ($(7.2 \pm 1.4) \times 10^{-36}$ см⁶/с) и $Xe(6s[3/2]_1^0) + 2Ar \rightarrow ArXe^*$ ($(5.3 \pm 2.4) \times 10^{-36}$ см⁶/с).*

Ключевые слова: инертные газы, ксенон, аргон, эксимеры, плазмохимия, столкновительное тушение, абсорбционная спектроскопия.

1. Введение

Данная работа является продолжением цикла экспериментальных исследований (см. обзоры [1, 2], а также работы [3, 4]) процессов столкновительного тушения возбужденных атомов тяжелых инертных газов в нижних состояниях при столкновениях с невозбужденными атомами рабочего и буферного (более легкого) газов. Эти исследования относятся к фундаментальным разделам физики, имея в то же время и весьма важное прикладное значение как для мощных лазеров ближней ИК области спектра на плотных смесях инертных газов (см. обзор [5] и приведенную в нем литературу) и мощных УФ эксимерных лазеров [6, 7], так и для других значимых приложений, связанных с созданием мощных компактных эксимерных источников УФ излучения [8], телевизионных плазменных панелей [9] и т. д.

Целью настоящей работы является усовершенствование применяемого в [1, 2] метода абсорбционного зондирования с целью повышения точности измерений констант скоростей плазмохимических реакций, ответственных за столкновительное тушение нижних уровней $6s$ атома Хе в смесях Ar–Xe. Исследовались практически важные смеси Ar–Xe высокого давления с малыми относительными концентрациями Хе, возбуждаемые пучком быстрых электронов. В таких смесях девозбуждение состояний $6s$ атома Хе осуществляется в трех- и двухчастичных столкновительных реакциях



При определении константы скорости реакции (3) следует иметь в виду, что получаемое в эксперименте значение будет являться оценкой сверху, поскольку нужно также учитывать столкновения возбужденного ксенона с атомами и молекулами примесей М в исследуемой газовой смеси (в основном, примеси в Ar):



Концентрации различных примесей в очищенном аргоне хотя и невысоки (см. ниже), однако из-за больших сечений вклад подобных реакций может быть значительным.

Измерения констант скоростей реакций выполнялись методом абсорбционного зондирования по зависимостям времен распада состояний $6s$ от давления и соотношения концентраций компонентов рабочего и буферного газов. Для этого в послесвечении мощного пучка быстрых электронов исследовалась динамика поглощения просвечивающего импульса на длинах волн, соответствующих оптическим переходам с большой силой осциллятора между исследуемыми уровнями $6s$ и вышележащими уровнями $6r$ (табл. 1 и рис. 1).

Возбуждение смесей Ar–Xe пучком быстрых электронов приводит к ионизации и возбуждению атомов (в основном буферного газа Ar). При высоких давлениях в цепочках плазмохимических реакций типа



Табл. 1. Параметры исследуемых переходов атома Хе.

| Переход | λ (мкм) | Сила осциллятора (10^{-6} с ⁻¹) |
|---------------------------|-----------------|--|
| $6r[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^0$ | 0.9800 | 28 |
| $6r[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^0$ | 0.8819 | 30 |
| $6r[5/2]_2 - 6s[3/2]_1^0$ | 0.9923 | 16 |
| $6r[1/2]_0 - 6s[3/2]_1^0$ | 0.8280 | 33 |

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 5 июля 2010 г.

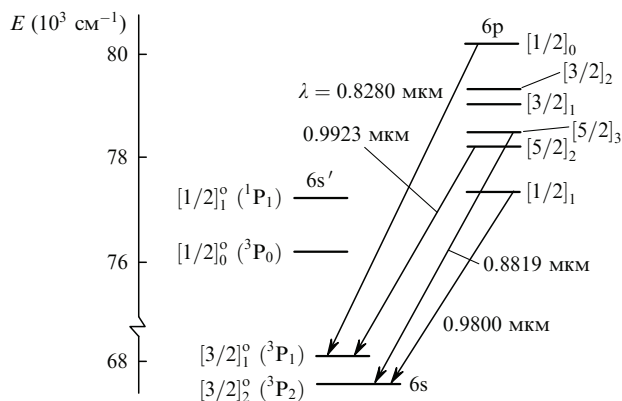
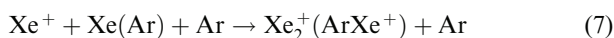
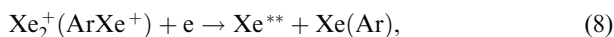


Рис.1. Структура нижних возбужденных уровней атома ксенона.



происходит передача возбуждения молекулярным ионам ксенона. Диссоциативная рекомбинация этих ионов с электронами,



приводит к образованию атомов ксенона в различных высоковозбужденных состояниях, быстро релаксирующих затем за счет соударений с тяжелыми частицами и электронами, а также за счет радиационного распада в нижние возбужденные состояния $6s$ атома Xe .

В послесвечении импульсного электронного пучка по мере завершения процессов рекомбинации и релаксации концентрации исследуемых в настоящей работе метастабильного состояния $6s[3/2]_2^o$ и резонансного состояния $6s[3/2]_1^o$ (из-за пленения излучения оно также может считаться метастабильным) должны определяться в основном процессами их распада в реакциях (1)–(4):

$$\frac{d[\text{Xe}^*]}{dt} = -k_1[\text{Xe}][\text{Ar}][\text{Xe}^*] - k_2[\text{Ar}]^2[\text{Xe}^*] - (k_3 + k_4m)[\text{Ar}][\text{Xe}^*], \quad (9)$$

где 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 M в исследуемой смеси. При этом временной ход населенностей обсуждаемых состояний может быть представлен в виде экспоненциальной зависимости

$$[\text{Xe}^*](t) = N_0 \exp(-tk_d) \quad (10)$$

со скоростью тушения

$$k_d = k_1[\text{Xe}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + (k_3 + k_4m)[\text{Ar}]. \quad (11)$$

При просвечивании возбужденной среды монохроматическим излучением на длине волны перехода из высоковозбужденного в исследуемое состояние коэффициент поглощения k пропорционален концентрации атомов в возбужденных состояниях:

$$k(t) \sim [\text{Xe}(6s)](t). \quad (12)$$

В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера измеряемый коэффициент пропускания T связан с коэффициентом поглощения k соотношением

$$\ln(T^{-1}) = kL, \quad (13)$$

где L – длина возбуждаемой области. Логарифмирование выражения (13) с учетом соотношения (12) и ожидаемой согласно (10) зависимости $[\text{Xe}(6s)](t)$ приводит к следующему выражению для временной зависимости коэффициента пропускания T в послесвечении:

$$\ln \ln[1/T(t)] = \text{const} - k_d t. \quad (14)$$

Полученные в экспериментах [1, 2] по измерению констант скоростей реакций (1)–(3) значения $\ln \ln[1/T(t)]$ в пределах точности эксперимента действительно ложились на прямые. В дальнейшем [3, 4] применение цифровой аппаратуры в измерительных каналах позволило значительно повысить точность измерений. При этом в настоящих экспериментах, как и в работах [3, 4], мы могли наблюдать заметное отклонение экспериментальной зависимости $\ln \ln[1/T(t)]$ от линейной. В [3, 4] это отклонение было связано с влиянием процессов рекомбинации, когда процессы столкновительного тушения происходят на фоне рекомбинационного заселения исследуемых атомных состояний. В настоящей же работе длины волн подходящих для абсорбционных измерений атомных переходов (табл.1, рис.1) попадали в широкие полосы поглощения тех или иных эксимерных состояний [10]. В этом случае имели место две различные ситуации. При использовании для измерений двух коротковолновых переходов ($6p[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^o$ и $6p[1/2]_0 - 6s[3/2]_1^o$) полученные скорости тушения k_d исследуемых атомных состояний были меньше скоростей распада эксимеров (рис.2,а), а при использовании двух длинноволновых переходов ($6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^o$ и $6p[5/2]_2 - 6s[3/2]_1^o$) – больше (рис.2,б). Как мы увидим ниже, при линейной аппроксимации экспериментальных зависимостей $\ln \ln[1/T(t)]$ в первом случае имело бы место завышение, а во втором (эти переходы ранее не исследовались) – занижение измеренных скоростей по сравнению с истинными скоростями столкновительного тушения. Методы корректного определения скоростей распада возбужденных состояний в случае абсорбционных измерений в широких полосах поглоще-

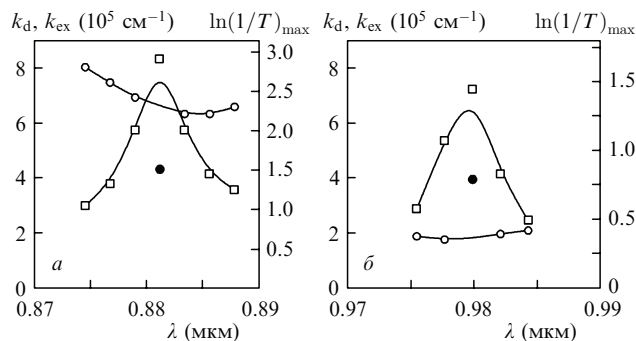
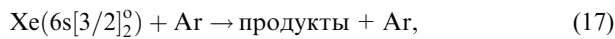
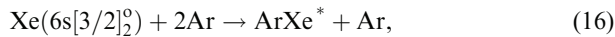
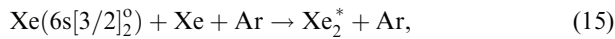
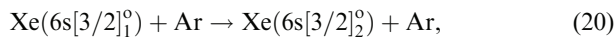
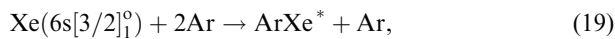
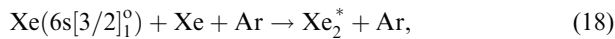


Рис.2. Скорости распада возбужденных состояний ксенона и эксимеров k_d (●) и k_{ex} (○), а также амплитуды импульсов поглощения (□), полученные по результатам абсорбционных измерений в окрестностях переходов $6p[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^o$ (а) и $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^o$ (б) атома Xe для смеси $\text{Ar}:\text{Xe} = 200:1$ при давлении 3.0 атм.

ния будут рассмотрены нами в дальнейшем. Целью же настоящей работы является создание такого метода обработки экспериментальных сигналов, который позволит за счет адекватной аппроксимации кривой $\ln \ln[1/T(t)]$ разделить процессы столкновительного тушения возбужденных атомов ксенона и процессы тушения эксимеров, регистрируемые по широкополосному поглощению, и повысить тем самым точность определения констант скоростей реакций тушения для метастабильного,



и резонансного,



уровней атома Хе (табл.2).

Табл.2. Константы скоростей столкновительного тушения k_i состояний $6s[3/2]_2^0$ и $6s[3/2]_1^0$ атома Хе в смеси Аг–Хе.

| Реакция | Константа скорости | Литература |
|---------|---|------------------|
| (15) | $2.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [11] |
| | $(2.15 \pm 0.25) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [12] |
| | $2.6 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [13] |
| | $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ | [14] |
| | $(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [2] |
| | $(6.79 \pm 0.68) \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ | Настоящая работа |
| (16) | $(3 \pm 3) \times 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$ | [15] |
| | $< 10^{-35} \text{ см}^6/\text{с}$ | [2] |
| | $(7.2 \pm 1.4) \times 10^{-36} \text{ см}^6/\text{с}$ | Настоящая работа |
| (17) | $(8.3 \pm 1.5) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ | [12] |
| | $(5.0 \pm 0.7) \times 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ | [15] |
| | $(7.3 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ | [14] |
| | $(2.5 \pm 0.8) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}^*$ | [16] |
| | $(2.80 \pm 0.28) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ | Настоящая работа |
| (18) | $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ | [12] |
| | $4.5 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [13] |
| | $(8.6 \pm 0.4) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [14] |
| | $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | [2] |
| | $(2.00 \pm 0.20) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ | Настоящая работа |
| (19) | $< 10^{-35} \text{ см}^6/\text{с}$ | [2] |
| | $(5.3 \pm 2.4) \times 10^{-36} \text{ см}^6/\text{с}$ | Настоящая работа |
| | $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ | [12] |
| (20) | $1.7 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ | [17] |
| | $3.0 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ | [13] |
| | $(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ | [18] |
| | $(3.2 \pm 1.5) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ | [2] |
| | $(3.27 \pm 0.33) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ | Настоящая работа |

* Это значение константы скорости реакции (17) взято из оригинальной работы [16], поскольку в обзоре [2] была допущена опечатка.

2. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на импульсной лазерной установке «Тандем» с холодным катодом электронной пушки (подробнее см. в [19]). Импульсный электронный пучок сечением $5 \times 100 \text{ см}$ с колоколообразной огибающей тока длительностью $\sim 2.5 \text{ мкс}$ по основанию и энергией электронов $\sim 250 \text{ кэВ}$ вводился в измерительную камеру перпендикулярно ее оптической оси через титановую фольгу толщиной 20 мкм . Плотность электронного тока составляла 1.5 А/см^2 . Измерительная камера с активным объемом 5 л была выполнена из нержавеющей стали. Перед напуском газов она откачивалась через азотную ловушку до остаточного давления $\sim 10^{-5} \text{ Тор}$; натекание в камеру не превышало 10^{-3} Тор/ч . Исследовались смеси аргона марки ВЧ (чистота 99.998 %) с ксеноном марки ВЧ (чистота 99.9992 %) с соотношением компонентов Аг:Хе = 300:1, 200:1, 100:1 и 50:1 при давлении 1–4 атм.

Оптическая схема измерений приведена на рис.3. Источником зондирующего излучения служил широкополосный источник света ИСИ-1 1 с длительностью импульса $\sim 30 \text{ мкс}$. На выходе из источника излучение коллимировалось в пучок диаметром 5 см и после прохождения через измерительную камеру 5 с исследуемой смесью собиралось на входную щель светосильного монохроматора МДР-2 8 с дифракционной решеткой 600 штр./мм в качестве диспергирующего элемента. Излучение, прошедшее через монохроматор, настроенный на исследуемую длину волны (см. табл.1), фокусировалось на фотоприемник 10, состоящий из скоростного pin-фотодиода BPW34 (Infinion) и широкополосного операционного усилителя AD8055 (Analog Devices), размещенных в металлическом корпусе с двойной экранировкой. Для подавления коротковолнового излучения во втором порядке дифракции в зондирующий пучок на выходе из источника света ИСИ-1 устанавливался светофильтр КС-10 3. Часть излучения, отраженная от плоскопараллельной стеклянной пластины 4, расположенной перед входом в измерительную камеру, направлялась, минуя камеру, на монохроматор ДМР-4 9, настроенный на ту же длину волны, что и МДР-2, и на второй фотоприемник 11. Сигналы от фотоприемников регистрировались двухканальным цифровым осциллографом-приставкой DSO-2010 (Link Instruments), подключенным к компьютеру. Осциллографическая приставка вместе с компьютером и автономным аккумуляторным питанием размещалась в металлической экранирующей стойке. Такая измерительная схема позволяла нам регистрировать одновременно

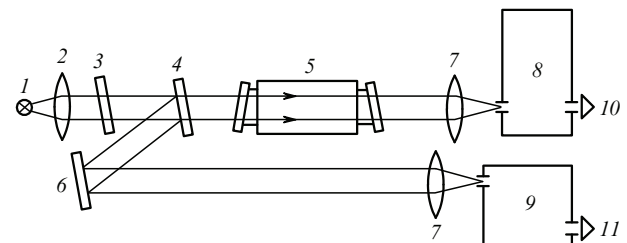


Рис.3. Оптическая схема абсорбционных измерений:

1 – импульсный источник света ИСИ-1; 2 – коллимирующая линза; 3 – светофильтр КС-10; 4 – светоделительная пластина; 5 – измерительная камера; 6 – поворотное зеркало; 7 – фокусирующие линзы; 8 – светосильный монохроматор МДР-2; 9 – монохроматор ДМР-4; 10, 11 – фотоприемники.

форму и амплитуду просвечивающего импульса до и после поглощающей среды с временным разрешением не хуже 100 нс.

Приведенная схема является результатом модернизации измерительной схемы с последовательной регистрацией проходящих через возбужденную и невозбужденную исследуемые смеси световых импульсов, которая применялась ранее в работах [1, 2]. Прежняя методика ограничивала точность абсорбционных измерений из-за невозможности обеспечить достаточную идентичность импульсов излучения источника ИСИ-1 (рис.4, кривая 2) от импульса к импульсу. Это связано с тем, что характеристики высоковольтного пробоя воздуха в канале диэлектрической пластины, используемого для получения широкополосного видимого излучения в импульсном источнике света ИСИ-1, существенно зависят от диаметра и других физических характеристик, изменяющихся от импульса к импульсу в результате постепенного разрушения канала электрическим разрядом. Переход к двухканальной схеме измерений с одновременной регистрацией сигналов на входе и на выходе кюветы с исследуемой газовой смесью позволил решить эту проблему.

Модернизации подверглись также используемые в эксперименте фотоприемники. При этом применение скоростных широкоапертурных фотодиодов ВРW34 упростило юстировку измерительной схемы для получения оптимального сигнала на экране осциллографа. Уста-

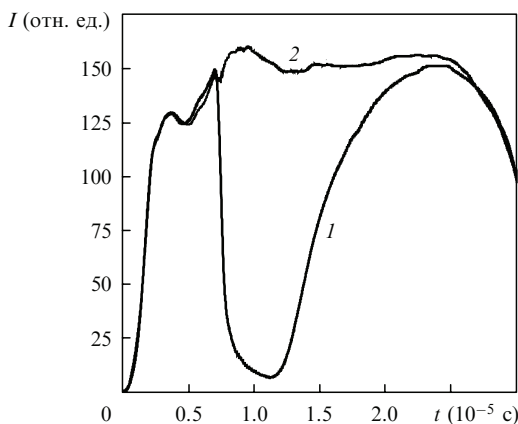
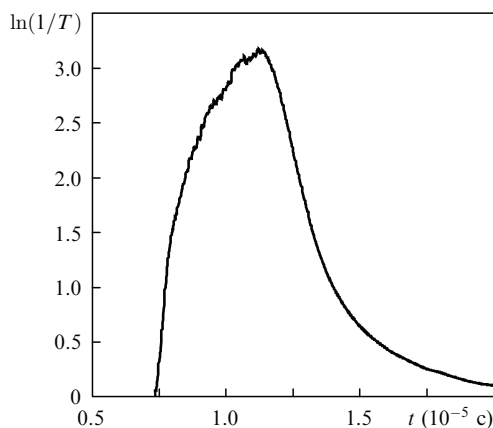


Рис.4. Временной ход сигнала от ИСИ-1 на $\lambda = 0.8819$ мкм (переход $6p[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^o$), прошедшего через возбужденный объем (1) и в обход него (2). Смесь Ar:Xe = 200:1 при давлении 3.5 атм.



новка предусилителя с аккумуляторным источником питания непосредственно в металлический корпус фотоприемника позволила получить необходимое отношение сигнал/шум в условиях мощных электромагнитных наводок при срабатывании установки «Тандем», а малое выходное сопротивление предусилителя дало возможность согласовать фотоприемники с 50-омными входами осциллографа, что улучшило частотные характеристики схемы измерений без потери ее чувствительности. Наконец, была применена современная цифровая схема регистрации, что упростило процедуру обработки регистрируемых сигналов и повысило ее точность.

3. Измерения на переходах с длинами волн 0.8819 и 0.8280 мкм

На рис.4 приведены характерные осциллограммы зондирующего импульса излучения от источника ИСИ-1, полученные для метастабильного уровня $6s[3/2]_2^o$ на переходе $6p[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^o$ с $\lambda = 0.8819$ мкм. Сравнение сигналов на входе (кривая 2) и на выходе (кривая 1) возбужденной активной среды позволяет в каждый момент времени определить коэффициент пропускания T исследуемой среды на длине волны настройки монохроматора. На рис.5 для осциллограмм рис.4 представлены временные зависимости поглощения и величины $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта импульса поглощения.

Как отмечалось выше, временной ход величины $\ln \ln(1/T)$ оказался отличным от линейного, причем для переходов с $\lambda = 0.8819$ и 0.8280 мкм экспериментальные зависимости $\ln \ln[1/T(t)]$ (см., напр., рис.5,б) для всех исследуемых смесей и давлений имели вид вогнутой кривой. При отстройке длин волн монохроматора вправо и влево от длин волн атомных переходов на величину, превышающую ширину аппаратной функции монохроматора, амплитуда импульса поглощения выходила на широкополосное плато (рис.2,а). Временная зависимость $\ln \ln[1/T(t)]$ становилась при этом линейной с крутизной наклона, несколько большей крутизны начальной части кривой на рис.5,б.

При обработке задних фронтов импульса поглощения следует учитывать, что в нашем случае при размерах входной и выходной щелей монохроматора МДР-2 (~ 0.2 мм), обеспечивающих удовлетворительное отношение сигнал/шум в измерительном тракте, полуширина аппаратной функции монохроматора в исследуемом

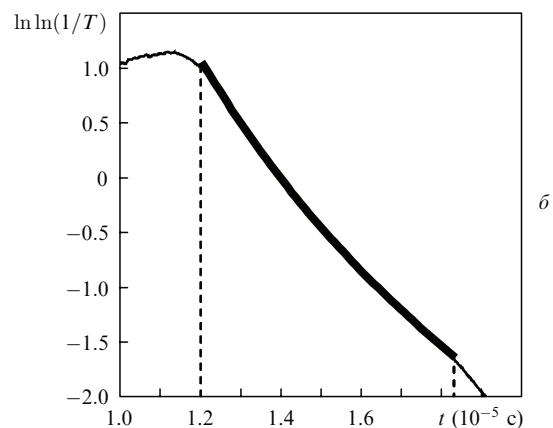


Рис.5. Временные зависимости поглощения (а) и величины $\ln \ln(1/T)$, аппроксимированной кривой $\ln[p_d \exp(-\gamma k_d t) + p_{ex} \exp(-k_{ex} t)]$ (жирная кривая) (б), для сигналов на рис.4.

диапазоне давлений (1.0–4.0 атм) значительно превышает полуширину линий исследуемых оптических переходов. В этой ситуации закон Бугера–Ламберта–Бера, вообще говоря, не выполняется и приходится использовать эмпирическую, или так называемую модифицированную форму закона Бугера–Ламберта–Бера [20, 21], связывающую измеренный коэффициент пропускания T с коэффициентом поглощения k соотношением

$$\ln(T^{-1}) = (kL)^\gamma. \quad (21)$$

Здесь γ – безразмерный фактор, принимающий значения в диапазоне 1.0–0.5 в зависимости от соотношения полуширин линии поглощения и аппаратной функции монохроматора. Исследование экспериментальных зависимостей

$$\ln \ln[1/T(L)] = \text{const} - \gamma \ln(kL) \quad (22)$$

(подробнее см. в [22]) указало на применимость в наших условиях модифицированного закона Бугера–Ламберта–Бера и позволило определить безразмерный фактор γ как 0.5 для всех четырех исследуемых атомных переходов. Таким образом, выражение (14) должно быть преобразовано к виду

$$\ln \ln[1/T(t)] = \text{const} - \gamma k_d t. \quad (23)$$

При этом в широкополосной области поглощения, где закон Бугера–Ламберта–Бера должен выполняться, измеренное значение γ действительно оказалось равным единице.

С учетом вышесказанного обработку экспериментальных сигналов естественно проводить путем аппроксимации задних фронтов импульсов поглощения (рис.5,а) суперпозицией двух экспонент,

$$\ln(1/T) = p_{\text{ex}} \exp[-k_{\text{ex}}(t - t_0)] + p_d \exp[-\gamma k_d(t - t_0)], \quad (24)$$

или выражением

$$\ln \ln(1/T) = \ln\{p_{\text{ex}} \exp[-k_{\text{ex}}(t - t_0)] +$$

$$+ p_d \exp[-\gamma k_d(t - t_0)]\} \quad (25)$$

в координатах рис.5,б, с четырьмя варьируемыми параметрами: p_{ex} , k_{ex} , p_d , k_d . При этом вторая, более «медленная» экспонента $p_d \exp[-\gamma k_d(t - t_0)]$ определяется реакциями столкновительного тушения исследуемых уровней 6s атома Хе с искомыми скоростями k_d , а первая, более «быстрая» экспонента $p_{\text{ex}} \exp[-k_{\text{ex}}(t - t_0)]$ связана с наложением на исследуемые процессы процесса поглощения зондирующего сигнала эксимерными молекулами, распадающимися со скоростями k_{ex} .

Вычисления скоростей тушения по экспериментальным зависимостям на рис.5,б проводились методом наименьших квадратов при варьировании коэффициентов p_d , k_d , p_{ex} и k_{ex} с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта. Обсчитывался набор экспериментальных данных для смеси с соотношением компонентов Ar:Xe = 50:1, 100:1 и 200:1 при давлении $p = 1.25$ –4.0 атм для уровня 6s[3/2]₂ и смеси Ar:Xe = 100:1, 200:1 и 300:1 при давлении $p = 1.0$ –3.0 атм для уровня 6s[3/2]₁ с шагом 0.25 атм.

Представленное описание задних фронтов импульсов поглощения в динамическом диапазоне изменений коэффициента пропускания $T = 0.1$ –0.9 (см. рис.4) дает вполне удовлетворительные результаты. Так, на рис.6 для смесей Ar–Xe различного состава представлены зависимости величины $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ от концентрации буферного газа Ar. При этом в соответствии с ожидаемым согласно выражению (11) линейным характером зависимостей

$$k_d[\text{Ar}]^{-1} = (\delta k_1 + k_2)[\text{Ar}] + k_3 + k_4 m \quad (26)$$

($\delta = [\text{Xe}]/[\text{Ar}]$ – относительное содержание ксенона в смеси) экспериментальные точки действительно с хорошей точностью лежат на прямых, исходящих из общей точки на оси ординат, что указывает на адекватность представления (25) и корректность всей процедуры обработки полученных экспериментальных данных. Отметим также, что значения k_{ex} , получаемые в результате описанной процедуры обработки зависимостей на рис.5,б, с хорошей точностью соответствовали скоростям распада, из-

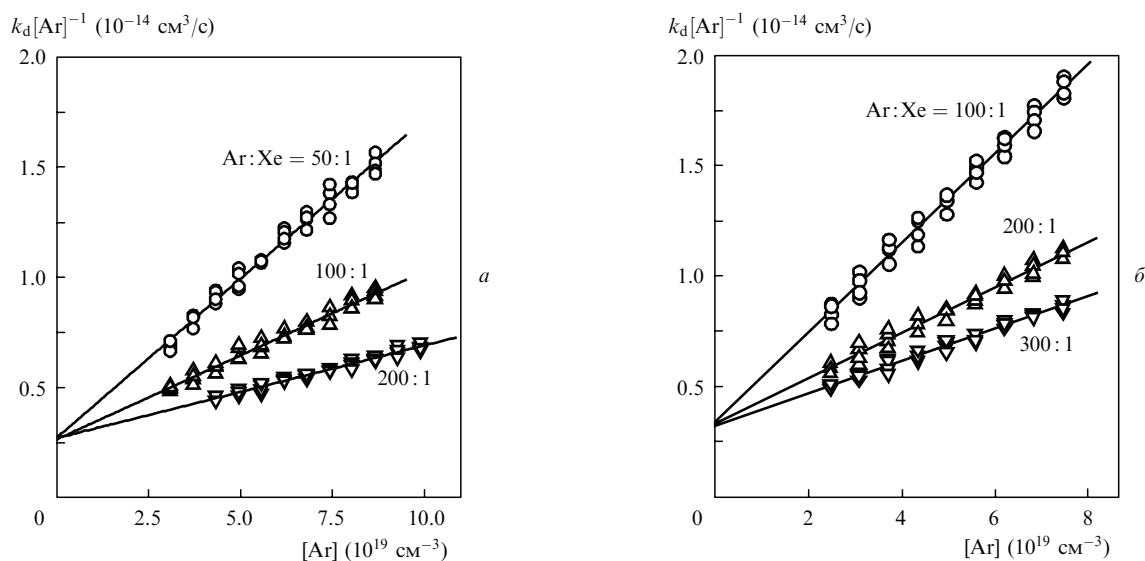


Рис.6. Зависимости приведенных скоростей тушения $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ уровней 6s[3/2]₂ (а) и 6s[3/2]₁ (б) от концентрации аргона в смесях Ar–Xe различного состава.

меренным по поглощению в широкой полосе вдали от атомного перехода.

Полученный указанным выше способом массив экспериментальных значений $k_d^{(i)}([\text{Xe}], [\text{Ar}])$ использовался для определения констант скоростей плазмохимических реакций (1), (2) и оценки сверху с точностью до неизвестной величины k_d скорости реакции (3). Представленные в табл.2 константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 вычислялись методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта при варьировании исконых констант в соотношениях

$$k_d^{(i)} = k_1[\text{Xe}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + k_3[\text{Ar}] \quad (27)$$

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

$$S([\text{Xe}], [\text{Ar}]) = k_1[\text{Xe}][\text{Ar}] + k_2[\text{Ar}]^2 + k_3[\text{Ar}], \quad (28)$$

наименее отклоняющейся, в терминах этого метода, от массива экспериментальных точек (рис.7).

Отметим, что при линейной аппроксимации зависимостей $\ln \ln[1/T(t)]$ (см., напр., рис.5,б) вычисляемые значения скоростей тушения $k_d^{(i)}$ оказываются больше полу-

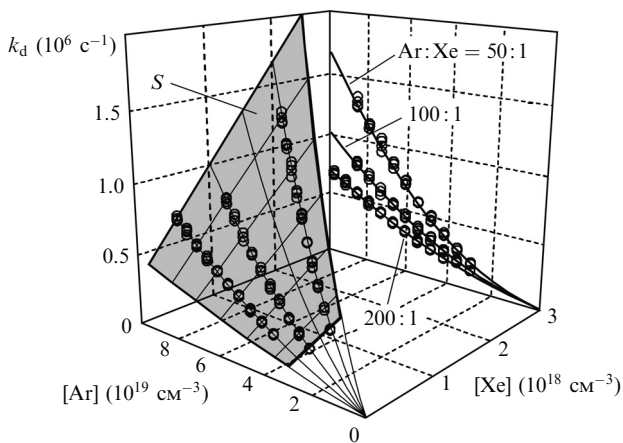
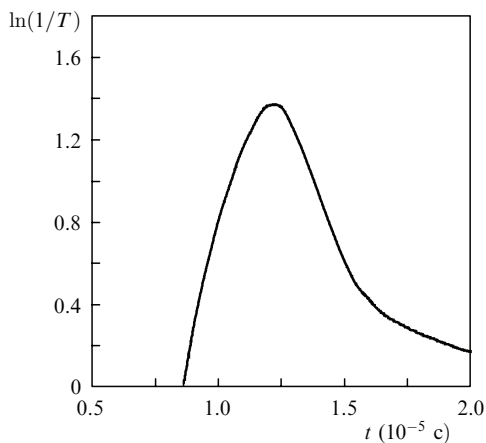


Рис.7. Криволинейная поверхность $S([\text{Xe}], [\text{Ar}])$, наименее отклоняющаяся от массива экспериментальных точек $k_d^{(i)}([\text{Xe}], [\text{Ar}])$ для уровня $6s[3/2]_2^0$, и проекция получаемого трехмерного изображения на плоскость $[\text{Ar}], k_d$ для смесей Ar–Xe различного состава.



ченных в результате описанной процедуры и в пределах точности измерений соответствуют значениям, приведенным в наших предшествующих публикациях (см. табл.2).

4. Измерения на переходах с длинами волн 0.9800 и 0.9923 мкм

Указанные длины волн находятся вблизи длинноволновой границы спектральной чувствительности используемой нами аппаратуры и плохо подходят для точных количественных измерений констант скоростей столкновительного тушения возбужденных состояний атомов Xe в смеси Ar–Xe. Тем не менее мы кратко остановимся на полученных результатах, имеющих важное методическое значение.

На рис.8 представлены временные зависимости поглощения и величины $\ln \ln(1/T)$ для заднего фронта импульса поглощения, полученные для метастабильного уровня $6s[3/2]_2^0$ на переходе $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^0$ с $\lambda = 0.9800$ мкм. Как и на переходе $6p[5/2]_2 - 6s[3/2]_1^0$ с $\lambda = 0.9923$ мкм, экспериментальные зависимости $\ln \ln[1/T(t)]$ носили ярко выраженный выпукло-вогнутый характер. По аналогии с зависимостями, полученными нами ранее при исследовании процессов столкновительного тушения в смесях Ar–Kr, выпуклость на начальном участке заднего фронта мы связываем с влиянием незавершенных рекомбинационных процессов после окончания импульса накачки, в то время как наличие «медленного» хвоста свидетельствует о влиянии широкополосного поглощения на эксимерах с малой скоростью распада, ранее зафиксированного нами при спектральных исследованиях поглощения вдали от атомных переходов (см. рис.2,б). В таких предположениях представленные на рис.8 зависимости могут быть аппроксимированы формулами

$$\ln(1/T) = p_d \exp[-g^2(t-t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t-t_0)] + p_{ex} \exp[-k_{ex}(t-t_0)], \quad (29)$$

$$\ln \ln(1/T) = \ln \{ p_d \exp[-g^2(t-t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t-t_0)] + p_{ex} \exp[-k_{ex}(t-t_0)] \}, \quad (30)$$

где первое слагаемое в (29)

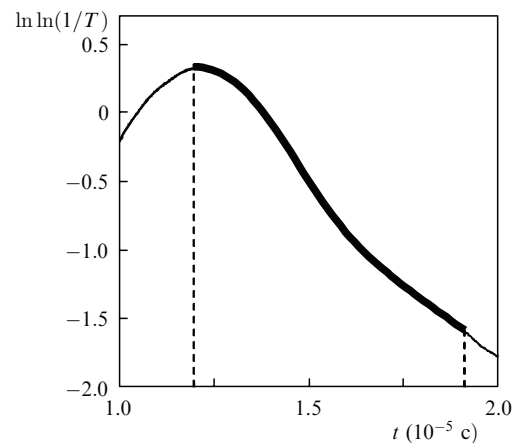


Рис.8. Временные зависимости поглощения (а) и величины $\ln \ln(1/T)$, аппроксимированной кривой $\ln \{ p_d \exp[-g^2(t-t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t-t_0)] + p_{ex} \exp[-k_{ex}(t-t_0)] \}$ (жирная линия) (б), на длине волны $\lambda = 0.9800$ мкм (переход $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^0$). Смесь Ar:Xe = 100:1 при давлении 3.5 атм.

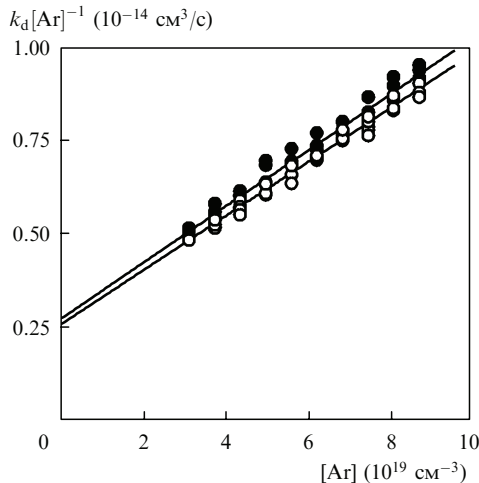


Рис.9. Зависимости от концентрации аргона приведенных скоростей тушения $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ уровня $6s[3/2]_2^0$, полученных по измерениям на переходах $6p[5/2]_3 - 6s[3/2]_2^0$ (●) и $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^0$ (○). Смесь $\text{Ar}:\text{Xe} = 100:1$.

$$p_d \exp[-g^2(t-t_0)^2] \exp[-\gamma k_d(t-t_0)]$$

описывает экспоненциальный процесс столкновительного тушения исследуемых состояний $6s$ с гауссовой «предэкспонентой» $\exp[-g^2(t-t_0)^2]$, учитывающей рекомбинационные и релаксационные процессы (см. также [3, 4]), а второе, «медленное» слагаемое

$$p_{\text{ex}} \exp[-k_{\text{ex}}(t-t_0)]$$

– процесс поглощения зондирующего излучения эксимерными молекулами.

Как и в предыдущем разделе, «вычленение» экспоненциального процесса столкновительного тушения и вычисление скоростей тушения k_d проводились методом наименьших квадратов при варьировании коэффициентов p_d , k_d , p_{ex} и k_{ex} в выражении (30) с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта. При этом наилучший результат, как и в работах [3, 4], был получен при следующем соотношении скоростных коэффициентов g и k_d : $g = 0.6k_d$. Отметим, что при линейной аппроксимации зависимостей $\ln \ln[1/T(t)]$ (см., напр., рис.8,б) вычисляемые значения скоростей тушения $k_d^{(l)}$ оказываются заметно меньше полученных в результате описанной процедуры.

В настоящей работе обсчитывался набор экспериментальных данных, измеренных на длине волны $\lambda = 0.9800$ мкм для смесей с соотношением компонентов $\text{Ar}:\text{Xe} = 100:1$ при давлении $p = 1.25 - 3.5$ атм. На рис.9 для этой смеси показаны зависимости приведенной скорости тушения $k_d[\text{Ar}]^{-1}$ от концентрации Ar и полученные выше аналогичные зависимости для более коротковолнового перехода $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2^0$ с $\lambda = 0.8819$ мкм. Видно, что в пределах точности измерений обе зависимости совпадают, подтверждая тем самым еще раз корректность методики измерений констант скоростей реакций, приведенных в табл.2.

5. Заключение

Представленная работа носит в основном методический характер и направлена на расширение возможностей метода абсорбционного зондирования при исследо-

ваниях процессов столкновительного тушения в смесях инертных газов, а в перспективе и других тушащих процессов.

Суть проделанной работы заключалась в значительном увеличении динамического диапазона и отношения сигнал/шум в измерительном тракте установки, применении двухканальной схемы измерений и переходе на цифровую измерительную аппаратуру. Все это в сочетании с возможностями электронно-пучковой установки высокого давления «Тандем» с длиной активной области 1 м и использованием уникального источника зондирующего излучения ИСИ-1 (источник Подмошенского) позволило добиться рекордной точности измерений констант скоростей целого ряда плазмохимических реакций. Так, в описанных здесь экспериментах удалось превысить точность наиболее надежных, по-видимому, до сего времени измерений, результаты которых обобщены в обзоре [2], уменьшить доверительный интервал для констант скоростей реакций (15), (17), (18) и (20) по меньшей мере до 10 %, а также впервые измерить константы скоростей реакций (16), (19), лежащие в диапазоне $10^{-36} - 10^{-35}$ см⁶/с, для которых была возможна лишь качественная оценка сверху. В вышедших же чуть ранее работах [3, 4], посвященных исследованию реакций столкновительного тушения уровней $5s$ атома Kr в смесях $\text{Ar}-\text{Kr}$, были проведены первые надежные измерения констант скоростей и этих реакций.

В заключение 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. Холин И.В. *Квантовая электроника*, **33** (2), 129 (2003).
6. Zvorykin V.D., Arlantshev S.V., Bakaev V.G., Gaynutdinov R.V., Levchenko A.O., Molchanov A.G., Sagitov S.I., Sergeev A.P., Sergeev P.B., Stavrovskii D.B., Ustinovskii N.N., Zayarnyi D.A. *J. Phys. IV*, **133**, 567 (2006).
7. Зверева Г.Н., Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **102** (1), 36 (2007).
8. Robert E., Sarroukh H., Cachoncinlle C., Viladrosa R., Hochet V., Eddaoui S., Pouvesle J.M. *Pure Appl. Chem.*, **77** (2), 463 (2005).
9. Voeuf J.P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (6), R53 (2003).
10. Killeen K.P., Eden J.G. *J. Chem. Phys.*, **84** (11), 6048 (1986).
11. Rice J.K., Johnson A.W. *J. Chem. Phys.*, **63** (12), 5235 (1975).
12. Gleason R.E., Bonifild T.D., Keto J.W., Walters G.K. *J. Chem. Phys.*, **66** (4), 1589 (1977).
13. Brunet H., Birot A., Dijols H., Galy J., Millet P., Salamero Y. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **15** (17), 2945 (1982).
14. Sewraj N., Gardou J.P., Salamero Y., Millet P. *Phys. Rev. A*, **62**, 052721 (2000).
15. Kolts J.H., Setser D.W. *J. Chem. Phys.*, **68** (11), 4848 (1978).
16. Сажина Н.Н., Устиновский Н.Н., Холин И.В. *Квантовая электроника*, **18** (9), 1047 (1991).
17. Atzmon R., Cheshnovsky O., Raz B., Jortner J. *Chem. Phys. Lett.*, **29** (3), 310 (1974).
18. Laporte P., Subtil J.L., et al. *Chem. Phys.*, **177** (1), 257 (1993).
19. Заярный Д.А., Льдов А.Ю., Холин И.В. *ИТЭ*, № 4, 102 (2010).
20. Oka T. *Res. Rep. Nagaoka Tech. Coll.*, **13** (4), 207 (1977).
21. Davis C.C., McFarlane R.A. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **18**, 151 (1977).
22. Заярный Д.А., Холин И.В., Чугунов А.Ю. *Квантовая электроника*, **22** (3), 233 (1995).