

# ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ГАСІННЯ $V^2\Sigma^+_{1/2}$ -СТАНУ ЕКСИПЛЕКСНИХ МОЛЕКУЛ В ЕКСИЛАМПАХ, ЩО ВИПРОМІНЮЮТЬ В СИНЬО-ЗЕЛЕНОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ ДІАПАЗОНІ

А.О. Малініна

Кафедра квантової електроніки

Визначено константи швидкості гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану ексиплексних молекул монобромиду та моноїодиду ртуті дигалогенідами ртуті, які складають значення  $3.4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  та  $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , відповідно. Дано обґрунтування застосованої методики вимірів.

Ряд практичних застосувань таких, як моніторинг повітря і водяних басейнів, дальнометрія морських об'єктів, підводний зв'язок, обробка матеріалів електронної техніки та інші вимагають створення потужних імпульсно-періодичних лазерів, а також джерел спонтанного випромінювання (ексиламп), які генерують імпульсно-періодичне випромінювання в синьо-зеленій області спектру [1-4]. На рис. 1 представлено спектр випромінювання такої ексилампи, робочою сумішшю якої є пари дийодиду та дибромиду ртуті з гелієм [5].

В робочому середовищі (газорозрядній плазмі) такої ексилампи проходять численні процеси, що приводять до утворення збудженого  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  – енергетичного стану ексиплексних молекул монобромиду та моноїодиду ртуті, перехід з якого (цих молекул) в основний стан -  $X^2\Sigma^+_{1/2}$  дає випромінювання спектрального складу, що представлений на рис. 1. Зіткнення молекул, що знаходяться в  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  –

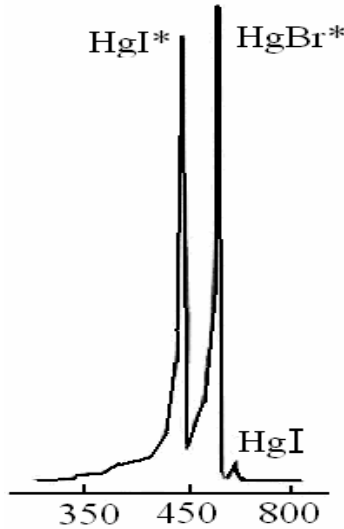
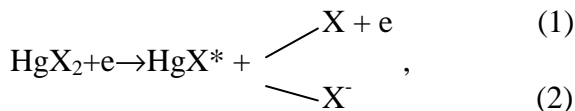


Рис. 1. Оглядовий спектр випромінювання газорозрядної ексилампи на робочій суміші  $\text{HgI}_2:\text{HgBr}_2:\text{He}$ . Парціальний тиск: дйодиду ртуті 10.8 Па, диброміду ртуті 37.4 Па та гелію 162 кПа. Амплітуда напруги, струм і частота слідування імпульсів накачки - 22 кВ, 265 А і 2000 Гц, відповідно [5].

стані зі складовими робочого середовища приводить до того, що енергія, яку запасують молекули в цьому стані, передається в інші (безвипромінювальні) канали, а це, в свою чергу, зменшує кількість фотонів і тим самим у результаті зменшує потужність випромінювання ексиламп. Для конструювання ексиламп з наперед заданими характеристиками необхідно визначити ефективність цього процесу, кількісною мірою якого є константа швидкості гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану ексиплексних молекул моноброміду та монйодиду ртуті дигалогенідами ртуті. Визначення її здійснюється за допомогою експериментального методу, який в більшій мірі враховує процеси в газорозрядній плазмі, що є робочим середовищем  $\text{HgBr}/\text{HgI}$  – випромінювача [6, 7]. Тому використовується газорозрядний експериментальний

метод, за допомогою цього методу були виміряні константи швидкостей гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану моногалогенідів ртуті в газорозрядній плазмі на двокомпонентних сумішах (дигалогенід ртуті – гелій). На відміну від інших методів вимірювання констант швидкостей гасіння верхніх енергетичних станів галогеновмісними молекулами, даний метод враховує вплив на процес гасіння додаткових частинок, присутніх в плазмі газового розряду (високозбуджені молекули і іони, які утворюються за рахунок "хвоста" функції розподілу електронів в плазмі, а також електрони), які дають додатковий внесок в значення константи швидкості гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану [7-9].

Розглядаємо цей метод стосовно багатоконпонентної суміші, а саме пари молекул диброміду і дийодиду ртуті з гелієм, які є робочою сумішшю HgBr/HgI - ексилампи. Відразу після утворення збуджених станів моногалогенідів ртуті в плазмі газового розряду починається їх радіаційний розпад, крім того, вони гасяться важкими частинками і електронами (в умовах лазерної генерації вони гасяться і за рахунок вимушеного випромінювання). Відомо (на підставі даних з ефективних перерізів збудження -  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану молекул  $HgX^*$  (X - Br, I) [10-14] і результатів подальших робіт [15-19]), що основними процесами, що приводять до утворення і руйнування  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану моногалогенідів ртуті в плазмі розряду для сумішей дигалогенідів ртуті з гелієм є:



де M - частинки, які гасять  $V^2\Sigma^+_{1/2}$ , - стани моногалогенідів ртуті,  $\Delta E$  - різниця енергії в реакції.

Процеси (1-4) в основному пояснюють залежності інтенсивності випромінювання ексиплексних молекул моногалогенідів ртуті від парціального тиску дигалогенідів ртуті. Внесок процесів (1-4) в інтенсивність випромінювання залежить від констант швидкостей збудження і гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану і концентрацій частинок.

Визначимо вираз для інтенсивності випромінювання ексиплексних молекул моногалогенідів ртуті на підставі процесів (1-4).

Для цього складемо кінетичне рівняння для населеності  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану  $HgX^*$ :

$$\frac{d[HgX^*]}{dt} = k_D [HgX_2][N_e] - \tau_p^{-1} [HgX^*] - k_r [HgX^*][M], \quad (5)$$

де  $k_D$  - константа швидкості дисоціації молекули  $HgX_2$  електронним ударом;

$[HgX^*]$ ,  $[Ne]$ ,  $[HgX_2]$ ,  $[M]$  - концентрації: ексиплексних молекул моногалогенідів ртуті, електронів, дигалогенідів ртуті і гасячих молекул, відповідно;

$\tau_p$  - радіаційний час життя ексиплексних молекул  $HgX^*$ ;

$k_r$  - константа швидкості гасіння ексиплексних молекул  $HgX^*$ .

Для квазістаціонарного випадку з (5) можна отримати зв'язок інтенсивності випромінювання з константою швидкості гасіння:

$$I_{HgX^*}^{-1} = \gamma(1 + k_r \tau_p [M]), \quad (6)$$

де

$$\gamma = (k_D hv [HgX_2] [N_e])^{-1}. \quad (7)$$

З'ясуємо умови, при яких режим імпульсного розряду можна вважати сталим для суміші парів молекул двох ди-

галогенідів ртуті і гелію. Для цього необхідно, щоб тривалість збуджуючого імпульсу була більше характерних часів процесів, які впливають на концентрацію збуджених молекул  $\text{HgX}^*$ , а саме, вона повинна бути більше характерного часу встановлення квазістаціонарної функції розподілу електронів по енергіях (ФРЕЕ), часу встановлення концентрації електронів, радіаційного часу життя  $\text{V}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану молекул  $\text{HgX}^*$  і часу гасіння цього ж стану.

Час встановлення квазістаціонарного розподілу електронів, тобто час "стеження" ФРЕЕ за змінами напруженості електричного поля і концентрацією компонент плазми, приблизно рівний часу релаксації середньої енергії електронів [20]. Оцінка часу встановлення ФРЕЕ для суміші пари молекул двох дигалогенідів ртуті і гелію виявила, що воно складає  $<10$  нс для  $E/P \leq 30$  В/см · тор (E - напруженість поля, P - загальний тиск робочої суміші).

Час гасіння ( $\tau_r$ )  $\text{V}^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану  $\text{HgX}^*$  дигалогенідами ртуті оцінювалося виходячи з виразу:

$$\tau_r \approx (k_r [M])^{-1}, \quad (8)$$

у якому для оцінки часу гасіння  $\text{V}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану молекул  $\text{HgX}^*$  дигалогенідами ртуті використовувалися дані по константах швидкості гасіння  $k_r$  та концентраціях дигалогенідів ртуті з робіт [21, 22, 7-9]. Оцінка  $\tau_r$  дає значення не більше 50 нс.

Радіаційні часи життя  $\text{V}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану мають значення: 23.2 нс і 27.3 нс для молекул  $\text{HgBr}^*$  і  $\text{HgI}^*$ , відповідно [23].

З'ясуємо тепер умови, при яких коефіцієнт  $\gamma$  не змінюється при незначному ( $<2\%$ ) підвищенні концентрації гасячих молекул. Підвищення концентрації молекул дигалогенідів ртуті в плазмі суміші з гелієм може компенсуватися зменшенням концентрації електронів Ne внаслідок процесу дисоціативного прилипання (2) (константа швидкості

цього процесу складає приблизно  $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  при низьких (до 10 eV) середніх енергіях електронів в розряді [24]). Проте, при підвищенні концентрації дигалогенідів можливе і збільшення концентрації електронів в процесі іонізації дигалогенідів ртуті електронами, але цей процес дає незначний внесок, оскільки його ефективність мала при низьких середніх значеннях енергії електронів, які характерні для бар'єрного розряду, що застосовується для збудження  $V^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$  і  $\text{HgI}^*$  в робочій суміші  $\text{HgBr}/\text{HgI}$ - випромінювача [24]. Константа швидкості дисоціації молекул  $\text{HgX}_2$  електронним ударом  $k_d$  може залишатися постійною, якщо функція розподілу електронів не змінюється. Для цього в експерименті необхідно забезпечувати квазістаціонарність напруженості поля  $E$ , яке прикладене до електродів випромінювача під час імпульсу накачування. Що стосується загальної концентрації  $N$ , то вона задається в основному буферним газом гелієм,  $N > 10^{19} \text{ см}^{-3}$  і вона вище за концентрацію парів дигалогенідів ртуті на два порядки [25]. У зв'язку з цим передбачається, що функція розподілу електронів плазми змінюється незначно.

Таким чином, якщо забезпечити в плазмі газового розряду постійність величин, що входять в коефіцієнт  $\gamma$  (7) при введенні в суміш галогеновмісних гасячих молекул, концентрації яких незначні (<2%), вираз (6) співпадає з відомою формулою Штерна - Фольмера для гасіння люмінесценції молекул [26].

Відповідно до розробленої методики була створена експериментальна установка і проведені вимірювання констант швидкостей гасіння  $V$  - станів моногалогенідів ртуті в робочій суміші  $\text{HgBr}/\text{HgI}$  - ексилампі. Блок-схема її представлена на рис. 2.

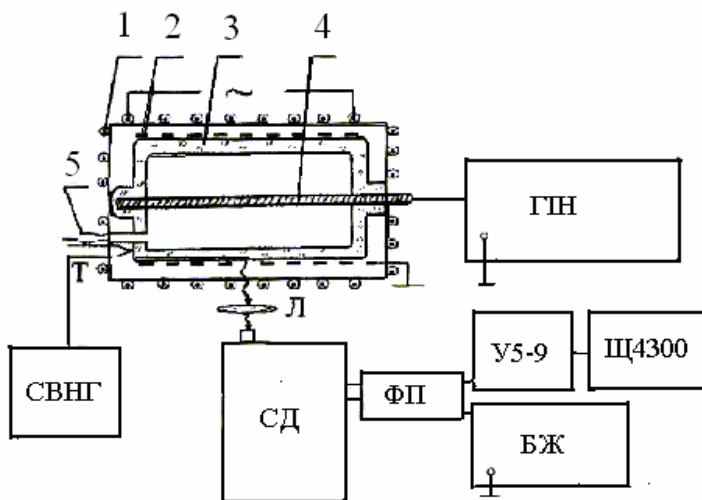


Рис. 2. Блок-схема експериментальної установки: 1 - електронагрівач, 2 - зовнішній (сітчастий) електрод, 3 - кювета, 4 - внутрішній електрод, 5 - капіляр; ГІН-генератор імпульсно – періодичної напруги, СД - дифракційний монохроматор, СВНГ - система відкачування і напуску газу, ФП - фотоелектронний помножувач, У5-9 - підсилювач напруги, Щ4300 - цифровий вольтметр, БЖ - блок живлення фотоелектронного помножувача.

Дослідження проводилися при наступних параметрах HgBr/HgI – випромінювача: питомій потужності випромінювання в одному імпульсі  $270 \text{ Вт/см}^3$ , середній потужності  $65 \text{ мВт/см}^3$  при частоті слідування імпульсів накачування  $5 \text{ кГц}$ .

Для визначення ефективності процесу гасіння  $\text{V}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану оксиплексних молекул монобромиду і монойодиду ртуті в газорозрядній плазмі HgBr/HgI – випромінювача спочатку були проведені експерименти по виявленню залежності інтенсивності випромінювання молекул моногалогенідів ртуті від парціального тиску дигалогенідів ртуті. Результати цих досліджень представлені на рис. 3.

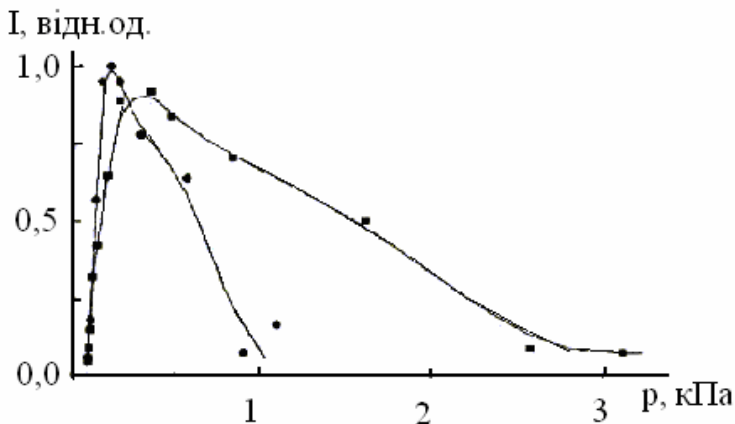


Рис. 3. Залежність інтенсивності випромінювання смуг  $\lambda$  444 нм ексиплексних молекул  $\text{HgI}^*$  (1) і  $\lambda$  502 нм ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$  (2) від парціального тиску парів диброміду і дійодиду ртуті в суміші з гелієм. Загальний тиск складає 162 кПа.

Для залежності інтенсивності випромінювання молекул  $\text{HgI}^*$   $\lambda$  444 нм (1) і  $\text{HgBr}^*$   $\lambda$  502 нм (2) від парціального тиску дигалогенідів ртуті характерне зростання інтенсивності випромінювання із збільшенням його значень, досягнення максимуму інтенсивності для випромінювання ексиплексних молекул  $\text{HgI}^*$  при 0.25 кПа і для випромінювання ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$  при 0.5 кПа. При подальшому підвищенні парціального тиску дигалогенідів ртуті, спостерігається лінійне зменшення значень інтенсивності випромінювання. На рис. 4. приведена залежність зворотної величини інтенсивності випромінювання ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$ (1) і  $\text{HgI}^*$  (2) від концентрації пари молекул диброміду і дійодид ртуті. Для неї характерна зміна кута нахилу до осі абсцис для конкретної молекули,  $B^2 \Sigma_{1/2}^+$  - стан якої гаситься.

За даними тангенсів кутів нахилу цих графіків визначаються значення добутку  $\gamma k_{\Gamma} \tau_{\text{HgX}}^*$ .



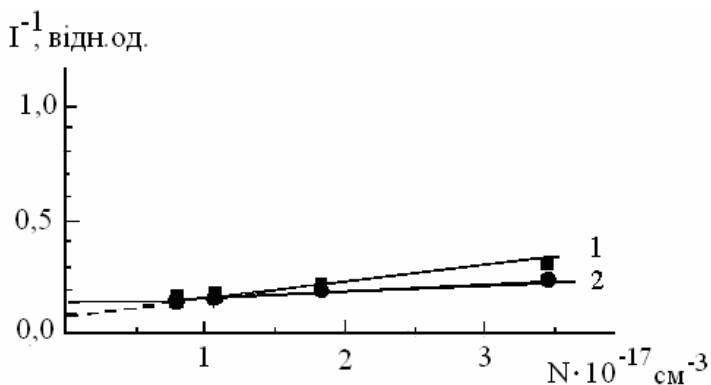


Рис. 4. Залежність зворотної величини інтенсивності випромінювання смуг  $\lambda$  502 нм ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$  (1) і  $\lambda$  444 нм ексиплексних молекул  $\text{HgI}^*$  (2) від концентрацій дийодиду і диброміду ртуті.

Результати визначення добутку  $k_r \tau_{\text{HgX}^*}$  і  $k_r$  представлені в таблиці.

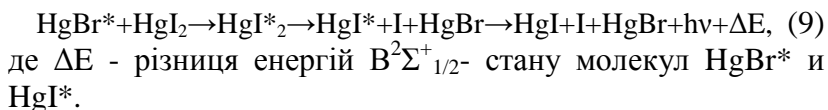
Таблиця 1

**Реакцій гасіння, добутку константи швидкості гасіння на радіаційний час ( $k_r \tau_{\text{HgX}^*}$ ) і константи швидкості гасіння ( $k_r$ )**

Реакція гасіння	$k_r \tau_{\text{HgX}^*}, 10^{-19} \text{ cm}^3$	$k_r, 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$
$\text{HgI}^* + (\text{HgBr}_2, \text{HgI}_2)$	$30 \pm 6$	$1.1 \pm 0.22$
$\text{HgBr}^* + (\text{HgI}_2, \text{HgBr}_2)$	$78.8 \pm 15.7$	$3.4 \pm 0.68$

Як видно з даних таблиці для ексиплексних молекул моногалогенідів ртуті характерне менше значення  $k_r$  при більшій молекулярній вазі молекули,  $\text{B}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стан якої гаситься. Така закономірність відрізняється від закономірності отриманої в дослідженнях [7, 8] для констант швидкостей гасіння в сумішах одного дигалогеніду ртуті і гелію. Дана закономірність зменшення значення константи швидкості гасіння  $\text{B}^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану молекул монойодиду ртуті у присутності парів диброміду ртуті може пояснюватися додатковим процесом підкачки населеності цього стану. Та-

ким може бути процес передачі заселеності від більш заселеного  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану ексиплексних молекул  $HgBr^*$  в зіткненнях з молекулами дийодиду ртуті [27]:



Таким чином, на підставі розробленої методики в умовах газорозрядної плазми на багатокомпонентних сумішах парів дигалогенідів ртуті з гелієм вперше проведена кількісна оцінка ефективності процесу гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  -стану ексиплексних молекул моноброміду і монойодиду ртуті дигалогенідами ртуті. Внаслідок цього процесу енергія збудження  $V^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану ексиплексних молекул монойодиду і моноброміду ртуті передається в канал відмінний від оптичного і тим самим цей процес у результаті обмежує потужність випромінювання  $HgBr/HgI$  – ексилампи. Необхідною умовою для кількісної оцінки ефективності процесу гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану ексиплексних молекул моноброміду і монойодиду ртуті дигалогенідами ртуті повинна бути в залежності інтенсивності випромінювання цих молекул від парціального тиску дигалогенідів ртуті наявність ділянки близької до лінійної. Окрім того тривалість імпульсів накачування повинна бути більше часів процесів, які впливають на населеність  $V^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану ексиплексних молекул моногалогенідів ртуті. Константи швидкості гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану ексиплексних молекул моноброміду та монойодиду ртуті дигалогенідами ртуті складають значення  $(3.4 \pm 0.68) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  та  $(1.1 \pm 0.22) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , відповідно. Закономірності зменшення значення константи швидкості гасіння  $V^2\Sigma^+_{1/2}$  - стану молекул монойодиду ртуті у присутності парів диброміду ртуті пояснюється додатковим процесом підкачки населеності цього стану,

яким є передача заселеності від ексиплексних молекул  $\text{HgBr}^*$  в зіткненнях з молекулами дийодиду ртуті.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Burnham R., Schimitschek E.J. High-power blue-green lasers // *Laser Focus*.-1981. - №6. - P. 54-61.
2. Петрухин Е.А., Подсосонный А.С. Электроразрядный  $\text{HgBr}$ -лазер с УФ предыонизацией, объемом активной среды 1л, энергией импульса генерации 1,4 Дж и КПД 0,7% // *Квантовая электроника*. - 1990.-Т.17, №5. - С. 535-536.
3. Бажулин С.П., Басов Н.Г., Бугримов С.Н., Зуев В.С., Камруков А.С., Кашников Г.Н., Козлов Н.П., Овчинников П.А. и др. Сине-фиолетовый  $\text{HgI}/\text{HgI}_2$ -лазер с широкополосной оптической накачкой линейно-стабилизированным поверхностным разрядом // *Квантовая электроника*. - 1986. - Т.13, №5. – С. 1017-1019.
4. Berry A.J., Whitehurst C. and King T. A. Multihalide operation of mercury halide lasers // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 1988. - V. 21. - P. 39-44.
5. Малинин А.Н. Оптические характеристики газоразрядной плазмы на рабочих смесях эксимерного  $\text{HgBr}/\text{HgI}$ -излучателя // *Квантовая электроника*. - 2005. - Т 35. - С. 243-251.
6. Газовые лазеры / Под ред. И. Мак-Даниеля и У. Нигэна.- М.: Мир, 1986. – 550 с.
7. Малинин А.Н., Шуаибов А.К. Константы тушения  $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -состояния  $\text{HgBr}^*$  // *Опт. и спектр.* - 1982. - Т.52, вып.3. - С. 487-489.
8. Малинин А.Н., Шуаибов А.К., Шевера В.С. Определение констант тушения моногалогенидов ртути в разряде // *Журнал Прикл. Спектр.* - 1981. - Т.34, вып.4. - С.752-754.

9. Malinin A.N. Excitation of the  $B^2 \Sigma_{1/2}^+$  -state of mercury monohalides by electron impact // Laser Physics. - 1997. - v.7. №6. - P. 1168-1176.
10. Малинин А.Н., Шуайбов А.К. // Тезисы докладов V Республиканской конференции молодых ученых по спектроскопии и квантовой электронике. (Вильнюс, Лит.ССР). – 1981. - С. 67.
11. Шевера В.С., Малинин А.Н., Шуайбов А.К. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. - Ленинград, 1981. - С. 224.
12. Малинин А.Н., Шуайбов А.К. Диссоциативное возбуждение  $B^2 \Sigma_{1/2}^+$  состояний моногалогенидов ртути электронным ударом // Квантовая электроника. - 1983. - Т. 10, № 7. - С. 1495-1496.
13. McGeoch M.W., Hsia J.C. and Klimek D.E. // J.Chem. Phys. 1983, V. 78. – P. 1180.
14. Nighan W.L., Brown R.T. Kinetic processes in the HgBr ( $B \rightarrow X$ )/HgBr<sub>2</sub> dissociation laser // J.Appl.Phys. - 1982. - V.53, №11. - P. 7201-7210.
15. Malinin A.N. Excitation of mercury monohalides in the plasma of pulse-periodic discharge in mixtures of mercury dihalides and rare gases // Laser Physics. - 1997. - v.7, №5. - P. 1032-1040.
16. Kushner M.J., Pindrof A.L., Fisher C. H., Znotins T.A. modeling of transverse avalanche laser discharges: applications for the HgBr laser // J. Appl. Phys. -1985. - V.75. - P. 2406-2420.
17. Kushawaha V., Mahmood M. Eletron impact dissotiation of HgX<sub>2</sub> (X-Cl, Br, I) // J. Appl. Phys. -1987. - V.62., №6. - P. 2173-2177.
18. Малинин А.Н., Шимон Л.Л. Возбуждение состояния  $B^2 \Sigma_{1/2}^+$  молекул HgBr\* в газоразрядной плазме на

- смеси дибромиды ртути с гелием // Квантовая электроника. - 1996. - Т.23, №12. - С. 1077-1080.
19. Malinin A.N. Excitation of the  $B^2\Sigma_{1/2}^+$  -state of mercury monohalides by electron impact // Laser Physics.- 1997. - v.7, №6. - P. 1168-1176.
  20. Мкртчян М.М., Платонеко В.Т. Кинетика газоразрядного лазера на эксимере ХеF // Квантовая электроника. - 1979. - Т.6. - С. 1639-1647.
  21. Mandl A., Parks J.J., Roxlo C. Collisional quenching kinetics for the HgCl and HgBr ( $B^2\Sigma_{1/2}^+$ ) state // J.Chem.Phys. - 1980. - V.72, №1. - P. 504-507.
  22. Eden J.G., Waynant R.W. HgBr and HgJ B-state quenching rate constants // Appl.Phys. Lett. - 1979. - V.34, №5. - P. 324-326.
  23. Waynant R.W., Eden J.G. HgX(B) radiative lifetime by fast photolysis of HgX<sub>2</sub> (X=Br, J) // Appl.Phys.Lett. - 1978. - V.33, №8. - P. 708-710.
  24. Malinin A.N. The Main Characteristics of the Plasma of Pulse Glow Discharge in Mixtures of Mercury Dihalides and Rare Gases // Laser Physics - 1998. - V.8, №2. - P. 395-406.
  25. Малинин А.Н. Оптические характеристики газоразрядной плазмы на рабочих смесях эксимерного HgBr/HgI-излучателя // Квантовая электроника. - 2005. - Т 35. - С. 243-251.
  26. Кондратьев В.Н. и Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. - 558 с.
  27. Nighan W.L. Kinetic processes in the electronically excited mercuric-bromide dissociation laser // Appl.Phys.Lett.-1980. - V.36, №3. - P. 173-175.