

КОНСТАНТЫ ТУШЕНИЯ $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -СОСТОЯНИЯ $HgBr^*$

А. Н. Малинин и А. К. Шуаибов

В импульсном разряде через диэлектрик для смеси $HgBr_2$ -He исследовано тушение $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния $HgBr^*$ галогеносодержащими молекулами HBr , $CHBr_3$, Br_2 и $HgBr_2$. Приведены оценки характерных времен процессов, влияющих на концентрацию $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния $HgBr^*$. Определены константы скоростей тушения, которые равны $(0.8, 1.3, 2.2$ и $2.3) \times 10^{-10}$ $см^3 \cdot с^{-1}$ для HBr , $CHBr_3$, Br_2 и $HgBr_2$ соответственно.

В лазерах на моногалогенидах ртути увеличение мощности генерации ограничивается тушащими процессами. Для бромистой ртути часть сведений по эффективности тушения получена в работах [1-3] при фотоллизе $HgBr_2$.

В данной работе исследовано тушение $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния $HgBr^*$ молекулами $X-HBr$, Br_2 , $CHBr_3$ и $HgBr_2$.

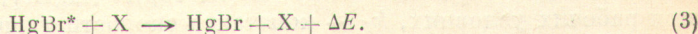
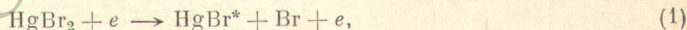
Эксплексы $HgBr^*$ возбуждались в импульсном электрическом разряде через диэлектрик в смеси гелия и паров $HgBr_2$.

Рабочие условия: давление паров $HgBr_2$ — 4 ± 12 тор, давление He — 1000 тор, амплитуда импульсного напряжения — 30 кВ, длительность импульсов 150 нс, частота следования 50 Гц [4]. Тушение $HgBr^*$ производилось добавлением галогеносодержащих молекул X к смеси $HgBr_2$ — He.

Экспериментально изучались зависимости интенсивности излучения полосы 502 нм $HgBr^*$ от концентрации галогеносодержащих молекул X при постоянстве давления гелия и вводимой мощности в разряд.

Выведем выражение для определения константы скорости тушения.

На основании данных работы [5], а также наших данных по значениям эффективных сечений возбуждения электронным ударом B -состояния $HgBr^*$ [6] можно полагать, что основными процессами, приводящими к образованию и разрушению B -состояния $HgBr^*$ в разряде для смеси He(Ne)- $HgBr_2$, являются



Запишем кинетическое уравнение для населенности состояния $HgBr^*$

$$\frac{d [HgBr^*]}{dt} = k_d [HgBr_2] N_e - \frac{1}{\tau_{HgBr^*}} [HgBr^*] - k_T [HgBr^*] N_T, \quad (4)$$

где k_d — константа скорости диссоциации электронным ударом, $[HgBr^*]$, $[HgBr_2]$, N_e , N_T — концентрации $HgBr^*$, $HgBr_2$, электронов и тушащих молекул соответственно, τ_{HgBr^*} — радиационное время жизни эксплекса, k_T — константа скорости тушения $HgBr^*$ ($B^2 \Sigma_{1/2}^+$).

Для квазистационарного случая из уравнения (4) можно получить связь интенсивности излучения с константой скорости тушения k_T

$$I_{HgBr^*}^{-1} = \alpha (1 + k_T \tau_{HgBr^*} N_T), \quad (5)$$

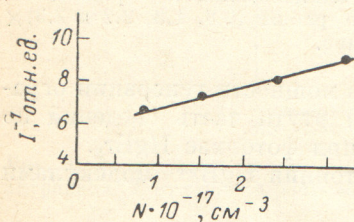
где

$$\alpha = (k_d h\nu [HgBr_2] N_e)^{-1}. \quad (6)$$

Выясним условия, при которых режим импульсного разряда можно считать установившимся. Для этого необходимо, чтобы длительность возбуждающего импульса была больше характерных времен процессов, влияющих на концентрацию возбужденных молекул HgBr^* . Для нашего случая это время должно быть больше характерного времени установления квазистационарной функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), времени диссоциации HgBr_2^* , времени тушения и радиационного времени жизни $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния HgBr^* . Время установления квазистационарного распределения электронов, т. е. время «слежения» ФРЭЭ за изменениями напряженности электрического поля и концентраций компонент плазмы приблизительно равно времени релаксации средней энергии электронов [7]

$$\tau = \frac{m \nu_e}{e^2 E^2} \bar{\epsilon}, \quad (7)$$

где m — масса электрона, e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля, $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия электронов, $\nu_e = N_{\text{He}} \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty U^2 Q_{\text{He}}(U) f(U) dU$ —



частота упругих столкновений электронов с атомами гелия, где N_{He} — концентрация атомов He в смеси, $Q_{\text{He}}(U)$ — эффективное сечение упругого

Зависимость обратной величины интенсивности излучения полосы λ 502 нм HgBr^* от концентрации бромистого водорода.

рассеяния электронов на атомах гелия, $f(U)$ — изотропная часть функции распределения электронов по энергиям, нормируемая условием: $\int_0^\infty U^{1/2} f(U) dU = 1$.

Нами численно решалось уравнение Больцмана для ФРЭЭ, на основе которой определялись электронные кинетические коэффициенты. В расчетах E/P изменялось в диапазоне 1–30 В/(см·тор). Концентрация HgBr_2 варьировалась от 0.2 до 2%. Выполненные оценки времени установления ФРЭЭ в смеси $\text{He-HgBr}_2 = 99:1$ показывают, что при $E/P = 30$ В/(см·тор) для рабочего давления.

Время диссоциации HgBr_2 электронным ударом и время тушения B -состояния HgBr^* галогеносодержащими молекулами оценивалось по формулам

$$\tau_d \sim (k_d [\text{HgBr}_2])^{-1}, \quad (8)$$

$$\tau_T \sim (k_T N_T)^{-1}, \quad (9)$$

где k_d — константа скорости диссоциации и для нашего случая составляет $7.8 \cdot 10^{-9}$ см³/с при $E/P \simeq 20$ В/(см·тор), $[\text{HgBr}_2]$ — концентрация HgBr_2 при рабочих условиях, k_T — константа скорости тушения для HBr составляет $1.3 \cdot 10^{-10}$ см³/с [3], N_T — концентрация HBr $\sim 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Оценки времени диссоциации дают значение, меньшее 2 нс, времени тушения ≤ 20 нс.

Радиационное время жизни B -состояния HgBr^* составляет 23.2 нс [8]. Таким образом, характерные времена основных процессов, влияющих на концентрацию возбужденных молекул HgBr^* , значительно меньше длительности импульса накачки, что позволяет пользоваться решением (5) для интенсивности излучения HgBr^* уравнения (4) для стационарного случая.

Если обеспечить в разрядных условиях постоянство величин, входящих в (5) при введении тушащих молекул, выражение (5) совпадает с известной формулой Штерна—Фольмера [9].

В наших экспериментах в качестве буферного газа был выбран гелий, так как он слабо тушит молекулы HgBr^* [1]. Это позволяло нам проводить эксперименты при давлениях газовой смеси $P \sim 1$ атм, и небольших добавках тушащих молекул ($< 2\%$), когда величина E/P изменялась незначительно. Кон-

троль за постоянством энерговклада в среду производился измерением амплитуды импульсов тока в рабочих смесях при минимальном и максимальном содержании галогеноносителя.

Экспериментальная зависимость обратной величины интенсивности излучения полосы λ 502 нм HgBr* от концентрации бромистого водорода как тушащей молекулы представлена на рисунке. Для других исследуемых нами тушащих молекул получены аналогичные характеристики. Из этих экспериментальных данных были найдены величины $k_T \tau_{\text{HgBr}^*}$.

Константы скорости тушения $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния HgBr* галогеносодержащими молекулами

Реакция тушения	$k_T \tau, 10^{-18} \text{ см}^3$	$k_T, 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
HgBr* + Br ₂	5.0 ± 0.4	2.2 ± 0.2
HgBr* + HBr	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1
HgBr* + CHBr ₃	3.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2
HgBr* + HgBr ₂	6.5 ± 0.3	2.7 ± 0.2

Результаты определения $k_T \tau_{\text{HgBr}^*}$ и k_T представлены в таблице. Отметим, что константы скорости тушения B -состояний галогеносодержащими молекулами характеризуются более высокими значениями, чем при тушении $B^2 \Sigma_{1/2}^+$ -состояния HgBr* азотом, ртутью и инертными газами [1-3].

Выражаем благодарность С. Ю. Герцу за оказанную помощь в проведении численных расчетов.

Литература

- [1] J. G. Eden, R. W. Waynant. Appl. Phys. Lett., 34, 324, 1979.
- [2] H. Helvajian, C. Wittig. Opt. Comm., 30, 189, 1979.
- [3] A. Mandl, J. H. Parks, J. Roxlo. J. Chem. Phys., 72, 504, 1980.
- [4] А. Н. Малинин, А. К. Шуайбов, В. С. Шевера. Ж. прикл. спектр., 32, 735, 1980.
- [5] И. Д. Богачев, В. С. Зродников, А. Д. Клементов. Письма ЖТФ, 7, 220, 1981.
- [6] А. Н. Малинин, А. К. Шуайбов. Тез. докл. V Республ. конф. молодых ученых по спектр. и квант. электрон., г. Вильнюс, 26, 1981.
- [7] М. М. Мкртчян, В. Т. Платоненко. Квант. электрон., 6, 1639, 1979.
- [8] R. W. Waynant, J. G. Eden. Appl. Phys. Lett., 33, 708, 1978.
- [9] В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. «Наука», М., 1974.

Поступило в Редакцию 15 июля 1980 г.