УДК 535.53

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ЭНЕРГООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ Ar/He

Р. А. Курамшин^{1,2}, А. П. Торбин¹, М. И. Свистун¹, М. В. Загидуллин¹, А. К. Чернышов¹, П. А. Михеев¹

В работе получены значения констант скорости тушения уровней Ar 2p₆, 2p₇, 2p₈ и 2p₉ при столкновении с гелием в плазме Ar/He при температуре газа в плазме разряда в районе 410 К. Плазма Ar/He является активной средой актуального для изучения лазера на метастабильных атомах тяжёлых инертных газов с оптической накачкой. Ранее построенные модели не содержали уровни 2p₇ и 2p₆, однако их учёт необходим в схемах с накачкой излучением с двумя длинами волн. Значения констант определены на основе моделирования временных зависимостей концентраций 2p₆, 2p₇, 2p₈ и 2p₉, полученных в экспериментах, при накачке переходов $1s_5 \rightarrow 2p_7$ и $1s_5 \rightarrow 2p_8$ излучением импульсного перестраиваемого Ti:Sa лазера.

Ключевые слова: лазер на метастабильных атомах инертных газов с оптической накачкой, импульсный разряд, метастабильные атомы, аргон.

Введение. Создание мощных лазеров до сих пор является актуальной задачей. Магистральным направлением в настоящее время является преобразование излучения диодных лазеров с помощью различных твердотельных, а в последнее время и газовых сред. За последнее десятилетие созданы мощные и эффективные диодные лазерные линейки и матрицы на их основе с мощностью излучения более 10 кВт, но качество

¹ Самарский филиал ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

² Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: torbin.ap@yandex.ru.

их излучения заметно хуже дифракционного. Одной из наиболее перспективных лазерных систем, суммирующих и преобразующих излучение лазерных диодов в мощное излучение высокого качества, на сегодняшний день является лазер на метастабильных атомах инертных газов с оптической накачкой (ЛОНИГ) [1–3]. Метастабильные атомы Rg* нарабатываются в плазме тлеющего разряда, после чего осуществляется оптическая накачка из нижнего метастабильного состояния $1s_5$ (в дальнейшем используются обозначения Пашена) на уровень $2p_9$ или $2p_8$. В результате столкновений возбужденного атома Rg* с атомом Не заселяется уровень $2p_{10}$, создаётся инверсная населенность между уровнями $2p_{10}$ и $1s_5$, и происходит лазерная генерация [4, 5].

Математические модели описания ЛОНИГ, созданные раннее [4, 6, 7], учитывали только уровни $1s_5$, $1s_4$, $2p_8$, $2p_9$, $2p_{10}$. В ходе данной работы было выявлено, что при интенсивной накачке уровня $2p_8$ заселяются также и уровни $2p_7$ и $2p_6$, поскольку $2p_7$ отстоит от $2p_8$ всего на 470 см⁻¹. Заселение этих уровней оказывает влияние на скорости столкновительного энергообмена между уровнями $2p_8$, $2p_9$ и $2p_{10}$, что не учитывалось раннее. При этом уровень $2p_5$, отстоящий от $2p_6$ на 817 см⁻¹, заселяется пренебрежимо мало.

В процессе накачки спонтанное излучение с уровней $2p_8$ и $2p_{10}$ в состояние $1s_4$ приводит к накоплению этого состояния Rg в смеси за счет относительно малой константы скорости процесса Rg $(1s_4)$ + He \rightarrow Rg $(1s_5)$ + He ($\sim 10^{-13}$ см³ с⁻¹ против $\sim 10^{-11}$ см³ с⁻¹ для аналогичных переходов между *p*-уровнями). Данный эффект приводит в конечном итоге к обеднению уровня $1s_5$ и снижению эффективности ЛОНИГ [4]. Можно скомпенсировать этот процесс, используя дополнительное излучение относительно небольшой мощности (порядка 10% от мощности накачки), соответствующее переходам $1s_4 \rightarrow 2p_8$ или $1s_4 \rightarrow 2p_7$, чтобы вернуть частицы с уровня $1s_4$ обратно в *p*-состояния [8, 9]. В этом случае кинетика уровней $2p_7$ и $2p_6$ становится важной.

Целью данного исследования является определение констант энергообменных процессов, происходящих в смеси газов Ar/He при оптической накачке, ранее не учитывавшихся при моделировании.

Модель. Моделирование произведено в программном пакете COMSOL Multiphysics. В модели для уровней $1s_5 - 2p_6$ записаны уравнения баланса:

$$\frac{d[Ar(2p_i)]}{dt} = \sum_{j \neq i} \left([Ar(2p_j)](k_{j,i}[He] + A_{j,i}) - [Ar(2p_i)](k_{i,j}[He] + A_{i,j}) \right) - [Ar(2p_i)](k_{i,1s_5}[He] + A_{i,1s_5} + k_{i,1s_4}[He] + A_{i,1s_4}) + \delta_{i,q}P(t)([Ar(1s_5)] - \frac{g_{1s_5}}{g_{2p_q}}[Ar(2p_q)])$$

$$\frac{d[Ar(1s_n)]}{dt} = \sum_{m \neq n} \left([Ar(1s_m)](k_{m,n}[He] + A_{m,n}) - [Ar(1s_n)](k_{n,m}[He] + A_{n,m}) \right) + \sum_j ([Ar(2p_j)](k_{j,n}[He] + A_{j,n}) - \delta_{n,5}P(t)([Ar(1s_5)] - \frac{g_{1s_5}}{g_{2p_q}}[Ar(2p_q)]) - \delta_{n,4}[Ar(1s_n)]A_{n,0},$$

где $i, j = 6, 7, 8, 9, 10; m, n = 4, 5; [Ar(2p_i)] – концентрация <math>2p_i$ уровня; $k_{j,i}$ – константа скорости реакции $2p_j \rightarrow 2p_i$; [He] – концентрация гелия; $k_{i,1s_5}$ – константа скорости реакции $2p_i \rightarrow 1s_5$; $A_{i,1s_5}$ – коэффициент Эйнштейна $2p_i \rightarrow 1s_5$; $k_{i,1s_4}$ – константа скорости реакции $2p_i \rightarrow 1s_4$; $A_{i,1s_4}$ – коэффициент Эйнштейна $2p_i \rightarrow 1s_4$; δ – символ Кронекера; P(t) – временной профиль лазерного импульса, полученный аппроксимацией экспериментального импульса; g_{1s_5} – статистический вес уровня $1s_5$, равный 5; g_{2pq} – статистический вес уровня $2p_q; q$ – уровень на который производится оптическая накачка. Энергии уровней, коэффициенты Эйнштейна и статистические веса взяты из [10]. Константы прямых и обратных реакций связаны принципом детального равновесия:

$$k_{l,u} = k_{u,l} \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{kT}\right),$$

где $k_{l,u}$ – константа скорости обратной реакции; $k_{u,l}$ – константа скорости прямой реакции; g_l – статистический вес нижнего уровня; g_u – статистический вес верхнего уровня; E_u – энергия верхнего уровня; E_l – энергия нижнего уровня. На рис. 1 красными тонкими стрелками показаны столкновительные переходы с верхних уровней на нижележащие, красными штрихованными стрелками – обратные переходы, учтённые в модели. Также показана накачка $1s_5 \rightarrow 2p_7$ (толстая фиолетовая стрелка) и излучение переходов $2p_6 \rightarrow 1s_5$, $2p_7 \rightarrow 1s_4$, $2p_8 \rightarrow 1s_5$ и $2p_9 \rightarrow 1s_5$ (толстые зеленые стрелки), с помощью которых в ходе эксперимента определялась динамика населённости уровней $2p_9, 2p_8, 2p_7$ и $2p_6$.

Эксперимент. Схема экспериментальной установки для измерения констант скоростей процессов между возбужденными состояниями атомов аргона Ar^{*} и гелия He представлена на рис. 2. Наработка Ar^{*} проводилась с помощью импульсно-периодического разряда (ИПР) с длительностью импульсов тока на полувысоте 80 нс, частотой 200 кГц в смеси Ar/He с содержанием аргона 1%. Разряд зажигался между парой титановых электродов с размерами 40×2 мм². Межэлектродное расстояние составляло 3 мм. Электроды размещались внутри 3-осевого креста объемом 0.5 л с фланцами KF40. Крест представляет собой три взаимно перпендикулярных канала, которые в экспериментах использовались для ввода лазерного излучения накачки, излучения перестраиваемого диодного лазера и подвода питания разряда. Разрядная камера была оборудована безмасляной откачкой с измерителем давления Р "Сапфир", химически инертными



Рис. 1: Энергетические уровни и переходы возбужденного атома Ar, включенные в модель (пояснения в тексте).

трубками и вакуумной арматурой Swagelok. С помощью систем откачки и контроллеров расхода газа Bronkhorst F-201CV был организован приток смеси через разрядную камеру 2 стандартных литра в минуту. Для питания ИПР применялся генератор высоковольтных импульсов, изготовленный в лаборатории. Источник питания обеспечивал плотность тока 2 A см⁻² при давлении до 400 Торр, что достаточно для наработки атомов $Ar(1s_5)$ с концентрацией ~1 × 10¹³ см⁻³ [5, 7, 11].

Исследования кинетики Ar* в смеси Ar/He проводились методом лазерноиндуцированной флуоресценции. Излучение накачки для возбуждения уровней Ar(2p) обеспечивалось перестраиваемым Ti-Sa лазером, накачиваемым 2-й гармоникой импульсного твердотельного Nd-YAG лазера Solar Laser Systems LQ829. Ti-Sa лазер позволял перестраивать длину волны в диапазоне 690–960 нм, спектральная ширина излучения по полувысоте составляла < 1 нм, длительность импульса по полувысоте ~12 нс. Излучение накачки ослаблялось нейтральными фильтрами, обрезалось диафрагмой диаметром 0.8 мм и заводилось в разрядную камеру через окна, наклоненные под углом Брюстера, вдоль длинной стороны электродов посередине между ними. Лазер и



Рис. 2: Схема экспериментальной установки (пояснения в тексте).

источник питания разряда были синхронизированы через генератор задержек Stanford Research Systems DG645, обеспечивающий постоянное время прихода лазерного импульса после импульса разряда с точностью ±1 нс. Флуоресценция возбужденных лазером переходов регистрировалась по трем каналам, состоящим из собирающих линз, оптоволоконных жгутов, способных передавать изображения, монохроматоров (на рис. 2 M.1 – MДР-206, M.2 и M.3 – MДР-6У), настроенных на нужные линии излучения, и скоростного фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Нататьи H10720-20. В каждом из 3-х каналов с помощью линзы строилось изображение части разряда на входном торце оптоволоконного жгута, по которому оно затем передавалось на вход монохроматора так, чтобы переданное изображение располагалось напротив и параллельно щели. Сигналы от ФЭУ регистрировались с помощью осциллографа LECROY WaveJet Touch 354R с полосой пропускания 500 MHz.

Температура газа T и концентрация $[Ar(1s_5)]$ в плазме разряда определялись методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии в схеме с опорным каналом. Сканирующее излучение лазерного диода на длине волны в районе 912.3 нм, соответствующей переходу $1s_5 \rightarrow 2p_{10}$, направлялось в центр между электродами перпендикулярно длинной стороне и затем поступало на фотодиод. Перед входом в камеру часть лазерного пучка направлялась на опорный фотодиод и интерферометр Фабри-Перо. Сигналы от двух фотодиодов и интерферометра регистрировались АЦП National Instruments SCB-68 и обрабатывались программой, написанной в среде LabView. Наблюдаемые профили поглощения аргона аппроксимировались функцией Фойгта, позволяя определить температуру газа по уширению линии и концентрацию [Ar(1 s_5)]. Эксперименты с использованием описанного метода показали, что система питания ИПР позволяет обеспечивать температуру газа в плазме разряда 320–470 К в диапазоне давлений 200–500 Торр при сохранении диффузной структуры разряда.

Результаты и анализ. Одним из потенциальных преимуществ ЛОНИГ в сравнении с аналогичными лазерными системами является активная среда атмосферного давления. Однако согласно принципу детального равновесия с ростом давления и температуры увеличивается вклад обратных реакций в общую кинетику процессов, протекающих в активной среде лазера. При организации ИПР повышенного давления увеличивается минимальная электрическая мощность, при которой поддерживается стабильный диффузный разряд, что приводит к росту температуры газа. В связи с этим, в первой серии экспериментов была проведена проверка возможности заселения уровней аргона, лежащих выше уровня накачки.



Рис. 3: Сигналы флуоресценции на переходах между уровнями атома аргона, полученные при накачке Ar $1s_5 \rightarrow 2p_8$ на длине волны 801.5 нм, давлении в камере P = 300 Topp и температуре газа в зоне разряда $T = 400 \pm 10$ K (зашумленные линии – эксперимент, гладкие – модель).

На рис. 3 представлены типичные временные сигналы флуоресценции метастабильного аргона, соответствующие переходам $2p_9 \rightarrow 1s_5$ (811.5 нм), $2p_8 \rightarrow 1s_4$ (842.5 нм), $2p_7 \rightarrow 1s_4$ (810.4 нм) и $2p_6 \rightarrow 1s_4$ (800.6 нм), полученные при накачке $1s_5 \rightarrow 2p_8$ (801.5 нм), давлении в камере P = 300 Торр и температуре газа в плазме разряда $T = 400 \pm 10$ К. Регистрация сигналов с уровней $2p_7$ и $2p_9$ проводилась через один канал путем перестройки монохроматора. При этом временная задержка между регистрируемыми сигналами составляла < 1 минуты, условия эксперимента при этом оставались неизменными. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что при накачке состояния 2p₈ действительно происходит заселение более высоко лежащих уровней аргона вплоть до $2p_6$. При этом излучение с перехода $2p_5 \rightarrow 1s_4$ (751.5 нм) было незначительным. В более ранних работах [4, 6, 7] по моделированию плазмы Ar/He считалось, что вклад уровней 2p₇ и 2p₆ в общую кинетику пренебрежимо мал. Однако полученные нами результаты указывают на то, что уровни $2p_7$ и $2p_6$ должны учитываться и при измерении наиболее важных констант скоростей передачи энергии в активной среде нового лазера. Тонкими гладкими линиями на рис. 3 показаны результаты кинетического моделирования. Для описания сигналов в модели учитывались процессы с участием состояний $2p_9, 2p_8, 2p_7$ и $2p_6$, заселение уровня $2p_5$ было принято пренебрежимо малым. Константы скорости столкновительных энергообменных процессов использовались в качестве подбираемых параметров. Значения констант скорости, соответствующие результатам моделирования на рис. 3, представлены в табл. 1. Наблюдается хорошее согласие модели со всеми четырьмя сигналами. Согласие сигнала $2p_6 \rightarrow 1s_5$ с моделью было получено только при учете процесса $Ar(2p_6) + He \rightarrow Ar(2p_{10}) + He$ с константой скорости 9×10^{-11} см³ с⁻¹.

На рис. 4 толстыми линиями показаны типичные сигналы с трех каналов, настроенных на переходы $2p_9 \rightarrow 1s_5$ (811.5 нм) $2p_8 \rightarrow 1s_5$ (842.5 нм), $2p_7 \rightarrow 1s_4$ (810.4 нм) и $2p_6 \rightarrow 1s_5$ (763.5 нм) при накачке $1s_5 \rightarrow 2p_7$ (772.4 нм), давлении в камере P = 350 Торр и температуре газа в зоне разряда $T = 420 \pm 10$ К. Согласие экспериментальных сигналов с моделью (гладкие линии на рис. 4) было достигнуто при использовании значений суммарных констант скорости, полученных в предыдущем эксперименте, за исключением процесса $\operatorname{Ar}(2p_7) +$ Не. Константа скорости тушения $2p_7$ была снижена в 3.3 раза по сравнению со случаем накачки $1s_5 \rightarrow 2p_8$ (табл. 1) для описания сигнала перехода $2p_7 \rightarrow 1s_4$. Возможное объяснение данного расхождения заключается в том, что линия накачки $1s_5 \rightarrow 2p_7$ перекрывает соседнюю линию аргона $1s_3 \rightarrow 2p_2$ при давлении выше 200 Торр [12]. Ранее считалось, что заселение уровня $1s_3$ в плазме импульснопериодического разряда пренебрежимо мало. Однако нами в эксперименте наблюдался сигнал от перехода $2p_2 \rightarrow 1s_2$ при накачке уровня $2p_7$. При накачке уровней $2p_8$ и $2p_6$ сигнал с уровня $2p_2$ пропадал. Полученные данные указывают на то, что в дальнейших



Рис. 4: Сигналы флуоресценции на переходах между уровнями атома аргона, полученные при накачке Ar $1s_5 \rightarrow 2p_7$ на длине волны 772.4 нм, давлении в камере P = 350 Topp и температуре газа в зоне разряда $T = 420 \pm 10$ K (зашумленные линии – эксперимент, гладкие – модель).

экспериментах стоит избегать использования накачки 2p₇ для исключения потенциальных неопределенностей в определении констант скорости.

Таблица 1

Процесс	Накачка $1s_5 \rightarrow 2p_8$	Накачка $1s_5 \rightarrow 2p_7$
$Ar(2p_6) + He \rightarrow Ar(2p_{7,8,9,10}) + He$	$1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$	$1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$
$\operatorname{Ar}(2p_7) + \operatorname{He} \to \operatorname{Ar}(2p_{8,9}) + \operatorname{He}$	$2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$	$6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$
$\operatorname{Ar}(2p_8) + \operatorname{He} \to \operatorname{Ar}(2p_{9,10}) + \operatorname{He}$	$2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$	$2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$
$Ar(2p_9) + He \rightarrow Ar(2p_{10}) + He$	$3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$	$3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$

соответствующих результатам моделирования на рис. 3 и 4

Значения суммарных констант скорости,

Контроль температуры газа при измерении таких констант скорости особо важен, поскольку их теоретический расчет [13] показал значительное расхождение с экспериментальными данными. Ранее тушение уровней $\operatorname{Ar}(2p_{6,7,8,9})$ изучалось в основном только в собственном газе Ar [14, 15]. Значения суммарных констант скорости процессов тушения состояний $\operatorname{Ar}(2p_8)$ и $\operatorname{Ar}(2p_9)$ в смеси с гелием измерялись в работе [4] и составили $4.9\pm1.5\times10^{-11}$ см³ с⁻¹ и $3.3\pm1.0\times10^{-11}$ см³ с⁻¹, соответственно. Однако измерение температуры газа в плазме разряда в этой работе проводилось достаточно грубо. В работе [16] методом двухфотонной лазерно-индуцированной флуоресценции при комнатной температуре были измерены суммарные константы скорости аналогичных процессов с участием $\operatorname{Ar}(2p_6)$ и $\operatorname{Ar}(2p_8)$, составившие 1.0×10^{-11} см³ с⁻¹ и 1.4×10^{-11} см³ с⁻¹, соответственно. Оценка погрешности измеренных нами констант требует расширенного набора экспериментальных данных при разных давлениях и температурах газовой смеси.

Заключение. В работе создана экспериментальная установка для одновременной регистрации лазерно-индуцированной флуоресценции метастабильных атомов аргона Ar*, генерируемых в ИПР. В среде COMSOL Multiphysics разработана математическая модель, описывающая кинетику тушения и заселения уровней Ar*. В ходе проведенных работ обнаружено, что для корректного определения интересующих констант модель требует включения не только уровней $2p_{10}$, $2p_9$ и $2p_8$, участвующих в лазерном цикле, как было принято ранее, но также $2p_7$ и $2p_6$, активно заселяемых в ходе обратных реакций. Особая важность данного наблюдения заключается в том, что разрабатываемый лазер Ar*/He с оптической накачкой планируется использовать при рабочем давлении активной среды в районе 1 атм, при котором вклад обратных реакций станет особенно заметным.

ЛИТЕРАТУРА

- J. Han, M. C. Heaven, Opt. Lett. 37(11), 2157 (2012). https://doi.org/10.1364/ OL.37.002157.
- [2] C. R. Sanderson, C. W. Ballmann, J. Han, et al., Optics Express 27(24), 36011(2019). https://doi.org/10.1364/OE.27.036011.
- [3] P. Sun, D. Zuo, P. A. Mikheyev, et al., Optics Express 27(16), 22289 (2019). https://doi.org/10.1364/OE.27.022289.
- [4] J. Han, M. C. Heaven, Opt. Lett. 39(22), 6541 (2014). https://doi.org/10.1364/ OL.39.006541.
- [5] P. A. Mikheyev, J. Han, A. Clark, et al., Journal of Physics D: Applied Physics 50(48), 485203 (2017). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa91bf.
- [6] B. Eshel, G. P. Perram, JOSA B 35(1), 164 (2018). https://doi.org/10.1364/ JOSAB.35.000164.
- [7] R. Wang, Z. Yang, K. Li, et al., Journal of Applied Physics 131(2), 023104 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0079512.

- [8] P. Sun, D. Zuo, X. Wang, et al., Optics Express 28(10), 14580 (2020). https://doi.org/ 10.1364/OE.392810.
- [9] J. Gao, P. Sun, X. Wang, D. Zuo, Laser Physics Letters 14(3), 035001 (2017).
- [10] Atomic Spectra Database [Электронный ресурс] // NIST: [сайт]. [2021]. URL: https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database (дата обращения: 14.10.2022).
- [11] Z. Yang, G. Yu, H. Wang, et al., Optics Express 23(11), 13823 (2015). https://doi.org/ 10.1364/OE.23.013823.
- [12] R. J. Leiweke, B. N. Ganguly, Journal of Applied Physics 113(14), 143302 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4800556.
- [13] A. A. Pershin, A. R. Ghildina, A. M. Mebel, et al., The Journal of Chemical Physics 151(22), 224306 (2019). https://doi.org/10.1063/1.5133043.
- [14] T. D. Nguyen, N. Sadeghi, Physical Review A 18(4), 1388 (1978). https://doi.org/ 10.1103/PhysRevA.18.1388.
- [15] R. S. F. Chang, D.W. Setser, The Journal of Chemical Physics 69(9), 1 (1978). https://doi.org/10.1063/1.437126.
- [16] N. Sadeghi, D. W. Setser, A. Francis, et al., The Journal of Chemical Physics 115(7), 3144 (2001). https://doi.org/10.1063/1.1388037.

Поступила в редакцию 27 февраля 2023 г.

После доработки 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 18 апреля 2023 г.