

ОЦЕНКА СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ УШИРЕНИЙ И СДВИГОВ ЛИНИЙ АРГОНА 811.5 НМ И 912.3 НМ В ЧИСТОМ ГАЗЕ И Ar-Ne СМЕСИ

А. К. Чернышов, Е. В. Фомин

В работе рассчитаны столкновительные уширения и сдвиги линий аргона 811.5 нм и 912.3 нм, входящих в цикл генерации лазера с оптической накачкой на инертном газе (ЛОНИГ). Вычисления основаны на теории Линдхольма–Фоли и потенциале ван-дер-Ваальса. Результаты позволили оценить достоверность ранее измеренных коэффициентов уширения и сдвига указанных линий Ar в чистом газе и смеси Ar-Ne.

Ключевые слова: атомы аргона, уширение и сдвиг давлением спектральной линии, диагностика плазмы, лазер на инертном газе с оптической накачкой.

Введение. Определение спектральными методами параметров газоразрядной плазмы упрощается, если известны столкновительные коэффициенты уширения/сдвига линий плазмообразующего газа [1–3]. В 2012 г. предложен новый тип газоразрядных лазеров на инертных газах с оптической накачкой (ЛОНИГ), которые рассматриваются как альтернатива мощным лазерам на парах щелочных металлов [4–6]. Интерес к ЛОНИГ вызвал необходимость в надежном определении столкновительных коэффициентов для инфракрасных линий инертных газов (*Rg*) и особенно для тех, которые входят в цикл лазерной генерации [4, 5].

В [7–9] нами измерены столкновительные коэффициенты линий Ar, Ne и Kr, которые важны для ЛОНИГ. При этом случайная погрешность (*precision*) измерений не превышала 5–10%, а определить их достоверность (*accuracy*) не удалось из-за отсутствия надежных данных для сравнения. В [10, 11] авторы с помощью теории Линдхольма–Фоли [12] и потенциала ван-дер-Ваальса (VdW) рассчитали самоуширение линий Ar в диапазоне 772–801 нм, получив совпадение с результатами измерений. В настоящей работе

Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: chak@fian.smr.ru.

этот подход использован для оценки достоверности (*accuracy*) значений коэффициентов уширения/сдвига линий аргона, используемых для оптической накачки (811.5 нм) и генерации (912.3 нм) ЛОНИГ. В качестве возмущающих буферных газов были рассмотрены гелий, аргон и неон.

Методика расчета. Концентрация электронов в высокочастотных разрядах обычно меньше чем 10^{15} см $^{-3}$ [4], поэтому штарковским вкладом при расчете столкновительного уширения/сдвига линии в [7–9] можно пренебречь. Резонансный механизм уширения здесь отсутствует, так как у исследуемых линий аргона нижний уровень $1s_5$ – метастабильный. Тогда лоренцевская ширина WL (Гц) и сдвиг WS (Гц) Ar линий, определяются только столкновениями с нейтральными атомами. Поскольку в экспериментах [7–9] выполняются условия ударного приближения [12], то согласно теории Линдхольма–Фоли приведенные $WL(T_0)_{\text{Corr}}$ и $WS(T_0)_{\text{Corr}}$ должны линейно зависеть от парциальных давлений P_{Rg} (Торр) возмущающих инертных газов (Rg)

$$WL(T_0)_{\text{Corr}} = WL(T_g) \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.7} = 3.22 \cdot 10^{16} [2\xi_{Ar-Ar}(T_0) \cdot P_{Ar} + 2\xi_{Ar-Rg}(T_0) \cdot P_{Rg}], \quad (1)$$

$$WS(T_0)_{\text{Corr}} = WS(T_g) \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.7} = 3.22 \cdot 10^{16} [\delta_{Ar-Ar}(T_0) \cdot P_{Ar} + \delta_{Ar-Rg}(T_0) \cdot P_{Rg}], \quad (2)$$

где $\xi(T_0)_{Ar-Rg}$ и $\delta(T_0)_{Ar-Rg}$ – приведенные парциальные коэффициенты столкновительного уширения и сдвига (в Гц/см $^{-3}$) для смеси Ar–Rg. Коэффициент 3.22×10^{16} (см $^{-3}$ /Торр) в (1), (2) обусловлен выбором единиц измерения и определяет количество частиц в 1 см 3 при $T_0 = 300$ К и давлении 1 Торр. Для удобства рассмотрения реальные величины $WL(T_g)$ и $WS(T_g)$ в (1) и (2) приведены к опорной температуре $T_0 = 300$ К.

По аналогии с [10–12] для расчета уширения/сдвига линий Ar реальный потенциал межатомного взаимодействия был заменен VdW потенциалом [1], который задается постоянной C_6 , связанной с притяжением частиц. При этом коэффициенты уширения/сдвига в (1), (2) будут определяться выражениями [12]

$$2\xi(T_0)_{Ar-Rg} = 408.6 \left(\frac{\Delta C_6}{\hbar} \right)^{2/5} \left(\frac{T_0}{\mu} \right)^{3/10}; \quad (3)$$

$$\delta(T_0)_{Ar-Rg} = -148.2 \left(\frac{\Delta C_6}{\hbar} \right)^{2/5} \left(\frac{T_0}{\mu} \right)^{3/10}, \quad (4)$$

где \hbar – постоянная Планка; μ – приведенная масса сталкивающихся атомов (20 а.е.м. для чистого аргона и 13.3 а.е.м. для Ar–Ne смеси). Коэффициент ΔC_6 равен разности [12]

$$\Delta C_6 = C_6^U - C_6^L = e^2 \alpha_d (\langle R_U^2 \rangle - \langle R_L^2 \rangle), \quad (5)$$

где e – элементарный заряд; α_d – дипольная поляризуемость возмущающего газа ($16.54 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}$ – для Ar и $4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}$ – для Ne [2]). В кулоновском приближении средний квадрат радиуса атома, для верхнего (U) и нижнего (L) уровней перехода Ar определяется выражением

$$\langle R_i^2 \rangle = \frac{1}{2} a_0^2 n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (6)$$

где l – орбитальное квантовое число и n – эффективное главное квантовое число равно

$$n^2 = E_{\text{ion}}^{\text{H}} / (E_{\text{ion}}^{\text{Ar}} - E_{\text{exc}}). \quad (7)$$

Здесь $E_{\text{ion}}^{\text{H}}$, $E_{\text{ion}}^{\text{Ar}}$ – потенциалы ионизации водорода ($109737.32 \text{ см}^{-1}$) и аргона (127109 см^{-1}), E_{exc} – энергия возбуждения U - или L -уровня рассматриваемого перехода.

Результаты и обсуждение. Сформулируем критерии применимости выражений (1)–(7) для расчета наблюдаемых в эксперименте уширений/сдвигов: 1) линейная зависимость изменений профиля линии от парциального давления возмущающего газа; 2) сдвиг атомной линии только в “красную” сторону спектра ($\delta < 0$); 3) отношение коэффициентов должно быть близко к $\delta(T_0)/2\xi(T_0) = -0.363$.

На рис. 1 представлены результаты, полученные в [9] для линии аргона 912.3 нм. Графики отражают зависимости парциальных уширений $WL_{\text{Ar-Rg}}$ и сдвигов $WS_{\text{Ar-Rg}}$ от парциального давления P_{Rg} возмущающего газа для смесей: Ar–Ar, Ar–He и Ar–Ne. Линейность всех графиков на рис. 1 (1-й критерий) подтверждается значениями коэффициентов детерминации R^2 близкими к единице. Оставшиеся два критерия для линии 912.3 нм выполняются только в чистом газе и Ar–Ne смеси. Для Ar–Ne смеси сдвиг линии направлен в “голубую” сторону спектра ($\delta > 0$), и отношение коэффициентов $\delta(T_0)_{\text{exp}}/2\xi(T_0)_{\text{exp}} = 0.05$ не равно -0.363 . Такая же ситуация наблюдалась нами в [8] для уширения/сдвига Ar линии 811.5 нм в Ar–He смеси. Аномальное возмущающее воздействие атомов гелия, объясняется их низкой поляризуемостью ($\alpha_{\text{He}} = 2.05 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}$), благодаря чему в паре Ar–He притяжение почти равно нулю, а преобладающее отталкивание меняет направление сдвига спектральной линии с “красного” на “голубое” [13]. Поскольку VdW потенциал учитывает только притяжение атомов, вызывающее “красный” сдвиг линии, то значения измеренных коэффициентов и рассчитанных с помощью (3)–(7) не совпадают для Ar–He смеси. Это подкрепляют данные работы [3], где показано, что температура Ar–He смеси (He~30%), определенная по уширению линий 425.9 нм и 603.2 нм с помощью потенциала ван-дер-Ваальса, не совпадает с “вращательной” тем-

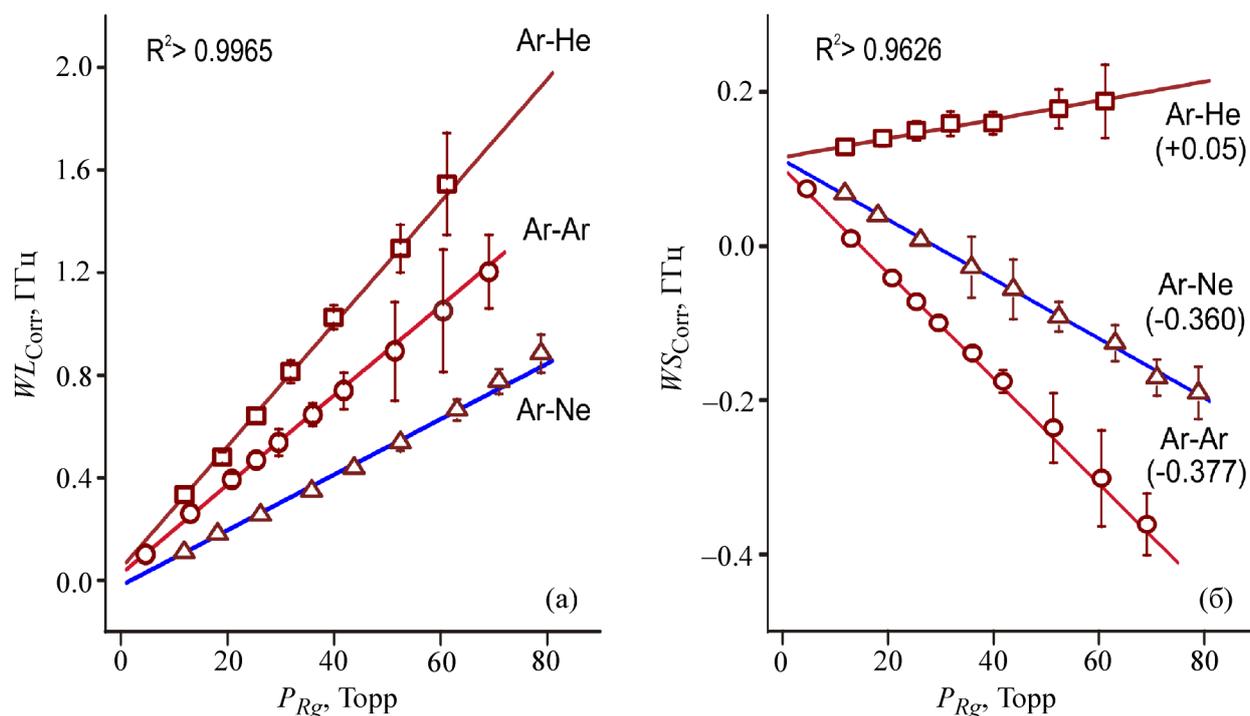


Рис. 1: Линия аргона 912.3 нм: (а) зависимость приведенной лоренцевской ширины WL_{Corr} от парциального давления возмущающего газа P_{Rg} – (\square) He; (\circ) Ar; (\triangle) Ne. Точки представляют результаты измерений, а сплошные линии – линейные аппроксимации; (б) то же для приведенного сдвига WS_{Corr} ; число в скобках – отношение $(\delta_{exp}/2\xi_{exp})$. На графиках показаны наименьшие значения (из 3-х) коэффициента R^2 .

пературой, установленной по спектру радикала ОН. Исходя из этого, дальнейшее рассмотрение будет ограничено чистым аргоном и смесью Ar–Ne.

На рис. 2(а), (в) приведены расчетные зависимости (1), (2) и экспериментальные точки из [9] для аргоновой линии 912.3 нм, наблюдаемой в чистом газе и смеси Ar–Ne. На рис. 2 (б), (г) представлены аналогичные результаты для линии аргона 811.5 нм [8]. Видно, что на рис. 2(а), (б) расчетные зависимости хорошо совпадают ($R^2 \sim 0.99$) с данными для ширины WL_{Corr} из [8, 9], что подтверждает небольшой штарковский вклад в уширение этих линий. Для сдвигов линий WS_{Corr} на рис. 2 (в), (г) соответствие между расчетами и измерениями получено в чистом аргоне ($R^2 \sim 0.98$), а для смеси Ar–Ne результаты вычислений и эксперимента согласуются только для линии 912.3 нм.

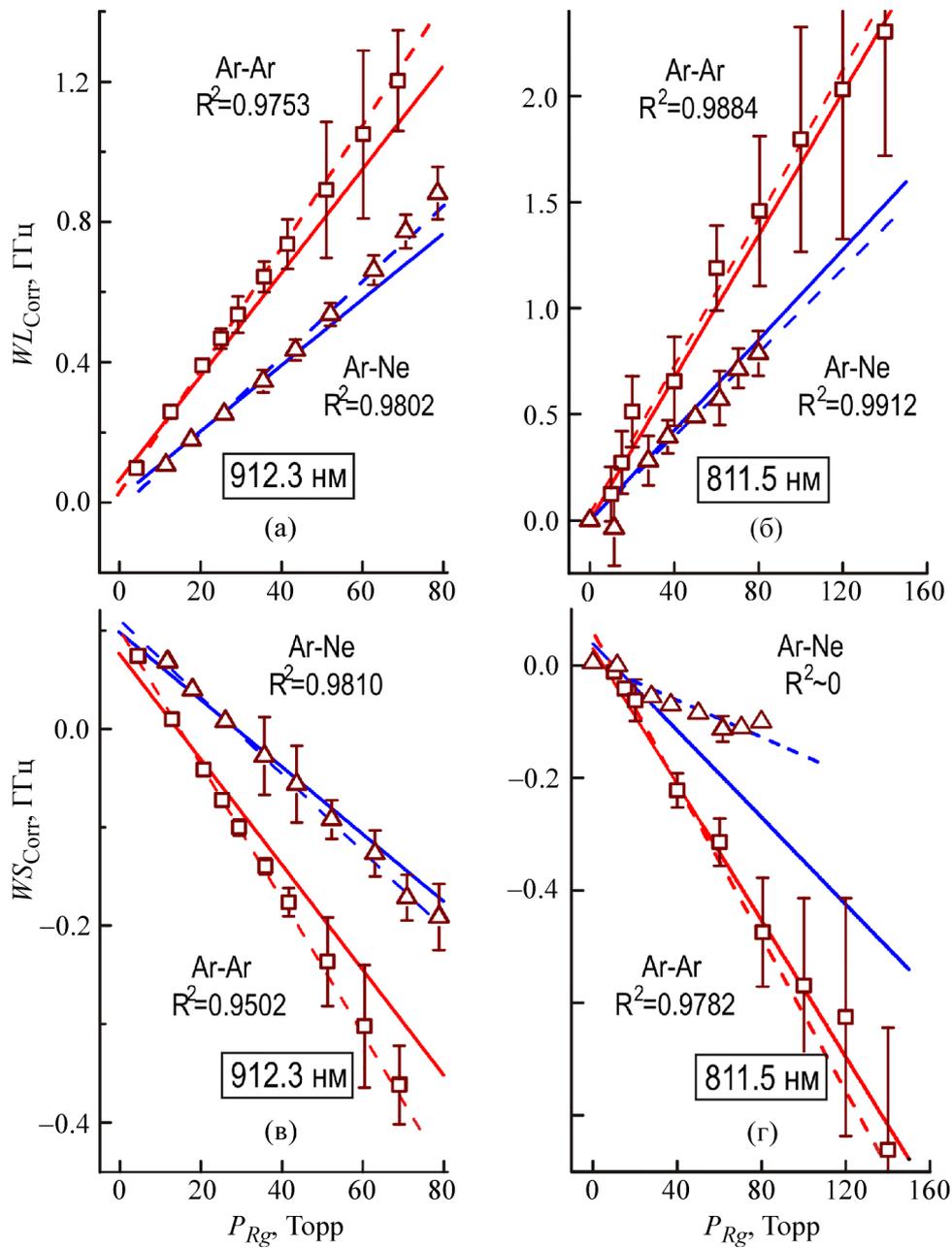


Рис. 2: Линии аргона 912.3 нм и 811.5 нм: (а), (б) зависимость лоренцевской ширины WL_{Corr} от парциального давления возмущающего газа P_{Rg} – (□) Ar; (△) Ne. Точки представляют данные измерений, сплошные линии – результаты вычислений; (в), (г) тоже для сдвига WS_{Corr} . Пунктирные линии на графиках – линейная аппроксимация точек данных.

Т а б л и ц а 1

Приведенные к 300 К измеренные и расчетные столкновительные коэффициенты уширения ξ и сдвига δ (в единицах 10^{10} Гц·см³) для линий аргона 811.5 нм и 912.3 нм

Возмущающий газ	Ar (811.5 нм)					Ar (912.3 нм)				
	Уширение		Сдвиг			Уширение		Сдвиг		
	ξ_{exp}	ξ_{cal}	δ_{exp}	δ_{cal}	$\delta_{\text{exp}}/2\xi_{\text{exp}}$	ξ_{exp}	ξ_{cal}	δ_{exp}	δ_{cal}	$\delta_{\text{exp}}/2\xi_{\text{exp}}$
Ar	2.7 ± 0.1	2.59	-2.05 ± 0.05	-1.88	-0.380	2.8 ± 0.1	2.29	-2.11 ± 0.05	-1.66	-0.377
Ne	1.49 ± 0.03	1.65	-0.51 ± 0.05	-1.20	-0.171	1.68 ± 0.05	1.46	-1.21 ± 0.05	-1.06	-0.360

В табл. 1 приведена сводка результатов по коэффициентам уширения $\xi(T_0)$ и сдвига $\delta(T_0)$ для исследованных линий аргона. Результаты измерений соответствуют [7–9], а расчетные данные получены с помощью (3)–(7). В чистом аргоне для обеих спектральных линий отношения коэффициентов $\delta_{\text{exp}}/2\xi_{\text{exp}}$ близки к теоретическому значению -0.363 и, как следствие, расчетные величины разумно сочетаются с измеренными значениями. Из табл. 1 видно, что в этом случае достоверность значений коэффициентов уширения/сдвига находится в пределах 10% для линии 811.5 нм и $\sim 25\%$ для линии 912.3 нм.

В случае смеси Ar-Ne отношение $\delta_{\text{exp}}/2\xi_{\text{exp}}$ соответствует значению -0.363 только для линии 912.3 нм. Для этой линии измеренные и рассчитанные коэффициенты отличаются не более чем на 15%. Для линии 811.5 нм отношение $\delta_{\text{exp}}/2\xi_{\text{exp}} = -0.171$, что заметно отличается от -0.363 . При этом для уширения линии различия между ξ_{cal} и ξ_{exp} составляют $\sim 10\%$, а для сдвига отношение коэффициентов достигает $\delta_{\text{cal}}/\delta_{\text{exp}} = 2.3$. Расхождение в данных по сдвигу линии, тоже вероятно связано с низкой поляризуемостью неона, которое не обеспечивает доминирования притяжения в паре Ar-Ne. В результате для одних линий Ar может наблюдаться “красный” сдвиг, а для других “голубой” [14], что говорит о конкуренции между притяжением и отталкиванием. Тогда завышенная величина расчетного сдвига для линии 811.5 нм вероятно связана с тем, что VdW потенциал не учитывает вклад от межатомного отталкивания. С другой стороны, ширина спектральной линии связана с частотой столкновений, возмущающих фазу колебаний атомного осциллятора, и она (в отличие от сдвига) не чувствительна к знаку изменения фазы. Вероятно поэтому применение потенциала ван-дер-Ваальса позволяет рассчитать значение коэффициента ξ_{cal} , совпадающее с данными измерений для аргоновой линии 811.5 нм в смеси Ar-Ne.

Обсудим правомочность распространения результатов, полученных при небольших давлениях, на область параметров характерных для ЛОНИГ. В рамках ударного приближения и теории Линдхольма–Фоли имеет место линейная зависимость столкновительного уширения/сдвига линии от давления. Критическая концентрация N_m возмущающих атомов, при которой начинает нарушаться ударное приближение и появляется отклонение от линейности, определяется неравенством $N_m << (\pi r_W^3)^{-1}$, где r_W – радиус Вайскопфа [12]. Радиус r_W связан с наблюдаемой шириной лоренцевской компоненты профиля Фойгта $WL(N) \approx (1/2) \cdot r_W^2 N v$, где v – средняя скорость возмущающих атомов [13]. Для чистого аргона, Ar-He и Ar-Ne смесей ширина линии $WL \approx 1$ ГГц при давлении 60 Торр, что дает величину $r_W \leq 9.8 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда критическая концентрация будет находиться на уровне $1/(\pi r_W^3) \sim 3.4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (или 13 атм при 300 К). В области давлений (~ 1 атм) и температур (~ 500 К), типичных для ЛОНИГ [4–6], концентрация возмущающих атомов будет $\sim 1.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, что на порядок меньше критического значения. Таким образом коэффициенты уширения/сдвига, измеренные при давлениях ~ 100 Торр, применимы и для активной среды ЛОНИГ. Справедливость этого вывода подтверждают результаты прямых экспериментов в [11, 15].

Заключение. С помощью теории Линдхольма–Фоли и потенциала ван-дер-Ваальса рассчитаны столкновительные уширения/сдвиги линий аргона 811.5 нм и 912.3 нм, в чистом газе и смеси Ar–Ne. Установлено, что достоверность (*accuracy*) значений семи столкновительных коэффициентов ранее измеренных в [7–9] находится в пределах 10–25%. Выявленное несоответствие между расчетными и экспериментальными данными для сдвига линии 811.5 нм в Ar–Ne смеси вероятно связано с ограниченной применимостью потенциала ван-дер-Ваальса в этом случае. Согласно [12] добиться лучшего согласования между расчетными и измеренными данными здесь можно с помощью потенциала Леннарда–Джонса, в котором учитывается взаимное притяжение и отталкивание атомов. Необходимо отметить, что настоящая работа не ставит под сомнение достоверность столкновительных коэффициентов, которые измерены нами в [7–9] у линий аргона в Ar–Ne смеси. Значения этих коэффициентов согласуются с экспериментальным данным других авторов [15] и результатами вычислительного исследования [16], где потенциал взаимодействия между атомами Ar и Ne рассчитывался квантово-механически.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. Yubero, M. S. Dimitrijevic, M. C. Garcia, M. D. Calzada, Spectrochim. Acta, Part B **62**(2), 169 (2007). DOI: 10.1016/j.sab.2007.02.008.

- [2] J. Munoz, R. Rincon, C. Melero, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **206**, 135 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.11.004.
- [3] J. Munoz, M. S. Dimitrijevic, C. Yubero, M. D. Calzada, *Spectrochim. Acta, Part B* **64**(2), 167 (2009). DOI: 10.1016/j.sab.2008.11.006.
- [4] П. А. Михеев, *Квантовая электроника* **45**(8), 704 (2015). DOI: 10.1070/QE2015v045n08ABEH015750.
- [5] А. И. Пархоменко, А. М. Шалагин, *Квантовая электроника* **52**(10), 869 (2022).
- [6] А. А. Адаменков, Ю. А. Адаменков, М. В. Волков и др., *Квантовая электроника* **52**(8), 695 (2022).
- [7] P. A. Mikheyev, A. K. Chernyshov, N. I. Ufimtsev, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **164**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.05.008.
- [8] A. K. Chernyshov, P. A. Mikheyev, N. I. Ufimtsev, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **222**, 84 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.10.010.
- [9] A. K. Chernyshov, P. A. Mikheyev, N. I. Ufimtsev, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **293**, 108381 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108381.
- [10] C. Penache, M. Miclea, A. Brauning-Demian, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**(4), 476 (2002). DOI: 10.1088/0963-0252/11/4/314.
- [11] N. Sadeghi, R. Magnan, F. Massines, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **288**, 108264 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108264.
- [12] P. S. Moussounda, P. Ranson, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**(5), 949 (1987). DOI: 10.1088/0022-3700/20/5/015.
- [13] A. Thorne, U. Litzen, S. Johansson, *Spectrophysics: principles and applications* (Spinger Science and Business Media, 1999), pp. 198–205.
- [14] A. Bielski, J. Pospieszny, et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**(12), 2003 (1990). DOI: 10.1088/0953-4075/23/12/011.
- [15] G. H. Copley, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **16**(5), 377 (1976). DOI: 10.1016/0022-4073(76)90071-6.
- [16] A. A. Pershin, A. R. Ghildina, A. M. Mebel, et al., *J. Chem. Phys.* **151**(22), 224306-8 (2019). DOI: 10.1063/1.5133043.

Поступила в редакцию 15 марта 2023 г.

После доработки 5 июля 2023 г.

Принята к публикации 6 июля 2023 г.