

УДК 535.33

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ Cl_2/Xe ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. П. Широких, С. Б. Мамаев

Экспериментально получены спектры импульсов люминесценции смесей Cl_2/Xe при давлении 0.8–4 Торр Cl_2 и 2–10 атм Xe при возбуждении излучением XeCl лазера. Наблюдались излучения тонкого (0.5 см) и толстого (30 см) активных слоев. Спектры представляют собой широкие полосы со сглаженными компонентами, имеющими максимумы на 412, 435, 460, 485, 512, 547 и 585 нм. Эти компоненты обусловлены переходами с нескольких колебательных уровней $4^2\Gamma$ состояния Xe_2Cl^ . Вид спектров зависит от толщины активного слоя: в толстом слое спектры существенно меняются, проявляются коллективные эффекты в виде поглощения и усиления.*

Ключевые слова: люминесценция, спектры, эксимер, оптическое возбуждение.

Введение. Значительный интерес для усиления фемтосекундных импульсов в гибридных лазерных системах представляют широкополосные активные среды фотохимических лазеров, такие как $\text{XeF}(\text{C-A})$, Kr_2F , Xe_2Cl . Активная среда Xe_2Cl^* особенно привлекательна для усиления таких импульсов до высокой пиковой мощности благодаря широкой полосе усиления в области 500 нм и большому времени жизни возбужденного состояния. Кроме того, при оптической накачке рабочей смеси хлора и ксенона можно реализовать импульсно-периодический режим работы без смены рабочей смеси.

Спектр люминесценции смеси при давлении 0.5 Торр Cl_2 и 0.5 атм Xe при лазерном возбуждении на 308 нм был получен [1] в виде несимметричной колоколообразной кривой шириной ~ 90 нм по полувысоте. Источником люминесценции является эксимер Xe_2Cl^* .

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: alsir44@mail.ru.

Аналогичные спектры при разных давлениях были получены при возбуждении смесей $\text{Cl}_2/\text{Xe}/\text{Ar}$ электронным пучком [2], с накачкой осколками деления урана [3]. Эти спектры имеют максимум на ~ 490 нм, но различаются по структуре.

При лазерном возбуждении смеси Xe/Cl_2 на длине волны 308 нм образование Xe_2Cl^* и последующая люминесценция происходят по следующей схеме.

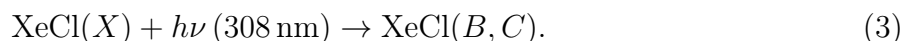
Фотолиз молекул хлора:



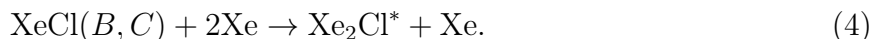
Затем в трехтельных столкновениях образуется димер XeCl в основном состоянии:



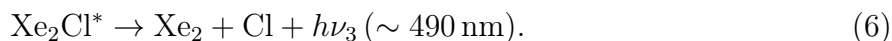
и при поглощении на длине волны 308 нм происходит возбуждение димера (процесс фотоассоциации):



Процессом, приводящим к образованию эксимера Xe_2Cl^* , является рекомбинация:



Люминесценция происходит при распаде эксимера Xe_2Cl^* по двум каналам на близких длинах волн, в зависимости от связи, по которой происходит распад:



Эксимер Xe_2Cl^* может поглощать фотоны как возбуждения, так и люминесценции с переходом в высокие возбужденные состояния:



При увеличении давления смеси (до 10 атм), как было показано в нашей работе [4], интенсивность люминесценции увеличивается. Важно, как меняется при этом спектр люминесценции. В данной работе исследован спектр люминесценции смесей Cl_2/Xe при общем давлении 2–10 атм.

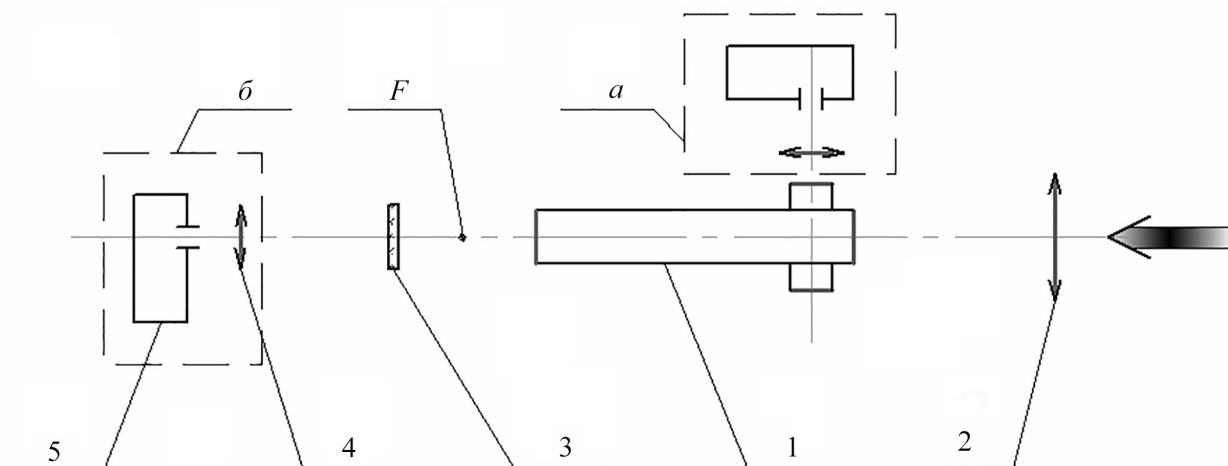


Рис. 1: Схема регистрации спектров люминесценции: 1 – кювета, 2 – фокусирующая линза, F – ее фокус, 3 – интерференционный светофильтр, 4 – линза, 5 – спектрометр; a и b – положение спектрометра ортогонально оси и по оси кюветы. Направление пучка накачки показано стрелкой.

Экспериментальная часть. Схема регистрации спектров люминесценции приведена на рис. 1.

Смесь хлора при давлении 0.8–4 Торр и ксенона при давлении 2–10 атм приготавливалась в кювете из нержавеющей стали длиной 30 см и объемом 300 см^3 с кварцевыми окнами на торцах и на боковых фланцах. Смесь возбуждалась излучением ХеСІ лазера на длине волны 308 нм в импульсе длительностью 60 нс с энергией $100 \text{ мДж} \pm 10\%$ на входе в кювету. Плотность мощности накачки на входе в кювету составляла $\sim 5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Излучение фокусировалось длиннофокусной линзой вдоль оси кюветы, так что сечение луча составляло 0.3 см^2 на входе в кювету и 0.2 см^2 на выходе. Люминесценция регистрировалась спектрометром ASP150CF (производство АВЕСТА) в области 380–700 нм с разрешением 4 нм, чувствительность спектрометра была прокалибрована по эталонной лампе СИ8-200У. При наблюдении люминесценции поперек оси кюветы светящаяся область отображалась на входную щель спектрометра короткофокусной линзой (фокус $f = 3 \text{ см}$) на двойном фокусном расстоянии. При наблюдении вдоль оси кюветы спектрометр находился на расстоянии 120 см от кюветы, изображение на щели строилось линзой с фокусным расстоянием 10 см. Длительность экспозиции (10 мс) значительно превышала длительность импульса люминесценции (95–65 нс по полувысоте, умень-

шаясь с увеличением давления хлора, что обусловлено тушением Xe_2Cl^* хлором [1]), поэтому амплитуда полученного спектра пропорциональна числу фотонов, прошедших через щель спектрометра за время импульса люминесценции на данной длине волны. Запуск спектрометра осуществлялся синхросигналом с блока запуска XeCl -лазера.

Другие детали экспериментальной установки описаны в работе [5].

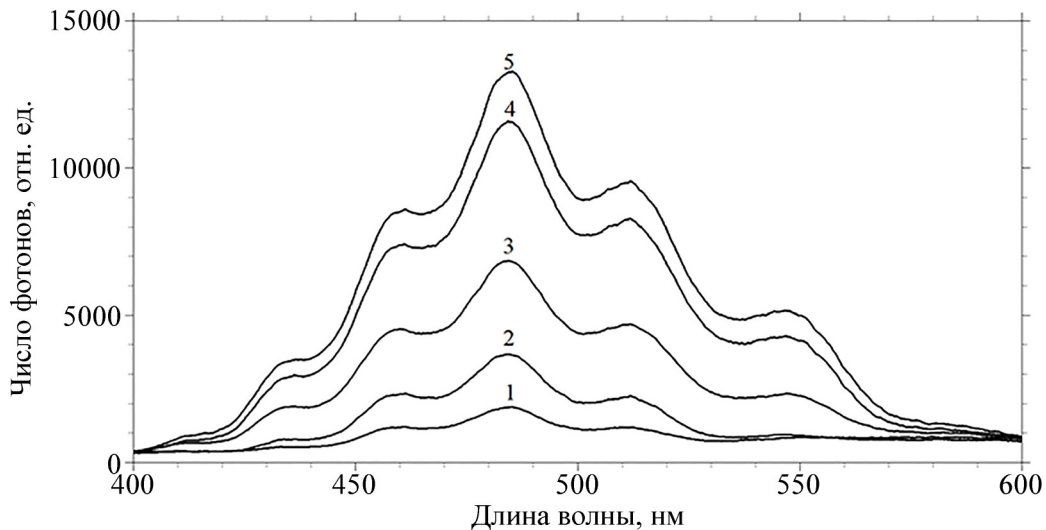


Рис. 2: Спектры импульсов люминесценции смесей Cl_2/Xe при наблюдении поперек оси кюветы. (1) 0.8 Торр $\text{Cl}_2/2$ атм Xe , (2) 1.4 Торр $\text{Cl}_2/3.5$ атм Xe , (3) 4 Торр $\text{Cl}_2/4$ атм Xe , (4) 4 Торр $\text{Cl}_2/6$ атм Xe , (5) 4 Торр $\text{Cl}_2/10$ атм Xe .

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлены спектры импульсов люминесценции различных смесей Cl_2/Xe при наблюдении через боковое окно кюветы на расстоянии 5 см от входного окна под прямым углом к ее оси. Кривые (1) и (2) соответствуют увеличению давления смеси в 1.75 раза при одинаковом соотношении компонент, (3) – увеличение давления хлора в 1.86 раза относительно (2); (3), (4), и (5) – увеличение давления ксенона при постоянном давлении хлора.

Непрерывная полоса люминесценции имеет симметричный вид с рядом выраженных компонент: центральная, с максимальной амплитудой на длине волны 485 нм, и симметрично в коротковолновой (синей) области с максимумами на длинах волн 412 (слабый), 435 и 460 нм и в длинноволновой (красной) области спектра с максимумами на длинах волн 512, 547 и 585 нм (слабый). С увеличением давления компонент смесей амплитуда всех спектральных компонент увеличивается, причем амплитуда боковых красных компонент растет быстрее и синих, и центральной компонент.

При рассмотрении спектров в линейной энергетической шкале (в см^{-1}) наблюдаемые спектры удается хорошо аппроксимировать суммой 7 гауссовых кривых (максимальное отклонение суммарной кривой от экспериментальной при больших давлениях не более 225 отн. ед.). В табл. 1 приведены положения максимумов компонент и расстояние между ними.

Т а б л и ц а 1

№	λ_{max} , нм	$\Delta v = v_{i+1} - v_i$, см^{-1}
1	412	–
2	435	1300
3	460	1235
4	485	1135
5	512	1115
6	547	1235
7	585	1180

В табл. 2 приведены (в процентах) приращения амплитуд максимумов сильных компонент спектров люминесценции, зарегистрированных в поперечном направлении, в зависимости от давления Хе при давлении Cl_2 4 Торр. В качестве опорного выбран спектр люминесценции смеси 4 Торр $\text{Cl}_2/4$ атм Хе (спектр 3 на рис. 2). Из рис. 2 и табл. 2 виден более быстрый рост красных компонент по сравнению с синими. Также можно отметить насыщение роста каждой из компонент, зарегистрированное в [4] для люминесценции смеси в целом.

Т а б л и ц а 2

Номер спектра на рис. 2	Давление Хе, атм	λ_{max} , нм				
		435	460	485	512	547
		Приращение амплитуд, %				
4	6	65	70	70	80	100
5	10	100	95	100	110	145

Расчетные потенциальные поверхности молекулы Xe_2Cl приведены в [6]. Основное состояние молекулы является отталкивательным и состоит из трех термов, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием. Возбужденное состояние $4^2\Gamma$ сильно связанное, согласно расчету [7] переход в основное состояние происходит на длинах волн

495, 512 и 547 нм, соответствующих переходам $4^2\Gamma - 1, 2, 3^2\Gamma$. Наибольшую вероятность имеет переход $4^2\Gamma - 1^2\Gamma$, вероятность перехода $4^2\Gamma - 2^2\Gamma$ в 3.5 раза меньше, а переход $4^2\Gamma - 3^2\Gamma$ слабее почти на 2 порядка.

Из полученных спектров следует, что максимумы средней и длинноволновых компонент спектра наблюдаются близко к расчетным длинам волн. Однако соотношения амплитуд компонент отличаются от расчетных, амплитуда спектра на переходе $4^2\Gamma - 3^2\Gamma$ оказывается меньше амплитуды спектра на переходе $4^2\Gamma - 1^2\Gamma$ всего в 2.5 раза вместо ожидаемых 2 порядков, а для перехода $4^2\Gamma - 2^2\Gamma$ – меньше менее чем в 1.5 раза. Можно полагать, что излучение с максимумами на 512, 547 и 585 нм обусловлено также переходами с более высоких колебательных уровней $4^2\Gamma$ состояния, которые заселяются при неадиабатических переходах Xe_2Cl^* из $5^2\Gamma$ состояния [8, 9] и происходят на близких длинах волн. Большая спектральная ширина компоненты с максимумом на 547 нм связана с переходом на более крутую часть потенциальной кривой нижнего состояния.

Переходами с этих уровней объясняются также излучения коротковолновых компонент с максимумами на 416, 437 и 461 нм.

В работе [10] в разностном спектре излучения газовой смеси $\text{Xe}-\text{CCl}_4$ с низким содержанием CCl_4 при накачке пучком быстрых электронов наблюдалась аналогичная структура континуума, которая объяснялась наличием колебательных полос при электронных переходах молекулы Xe_2Cl^* . В наших результатах количество полос и их положение несколько иное.

На рис. 3 представлены спектры импульсов люминесценции различных смесей Xe/Cl_2 при наблюдении вдоль оси кюветы. При максимальном давлении смеси в кювете на длине 30 см поглощается $\sim 87\%$ возбуждающего излучения, т. е. слой оптически толстый.

Кривые (1) и (2) соответствуют увеличению давления смеси в 2 раза при одинаковом соотношении компонент, (3) – увеличение давления хлора в 2 раза при уменьшении давления ксенона в 2 раза относительно (2); (3), (4), и (5) – увеличение давления ксенона при постоянном давлении хлора.

Вид полосы люминесценции по сравнению с рис. 2 существенно изменяется, что обусловлено значительным увеличением толщины излучающего слоя. Амплитуды спектров увеличиваются с увеличением давления компонент смеси. Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что спектры излучения при большой длине активной области становятся несимметричными относительно центральной компоненты: синяя часть ослабляется, а красная возрастает. Ослабление синих компонент можно объяснить поглощением Xe_2Cl^* в ниж-

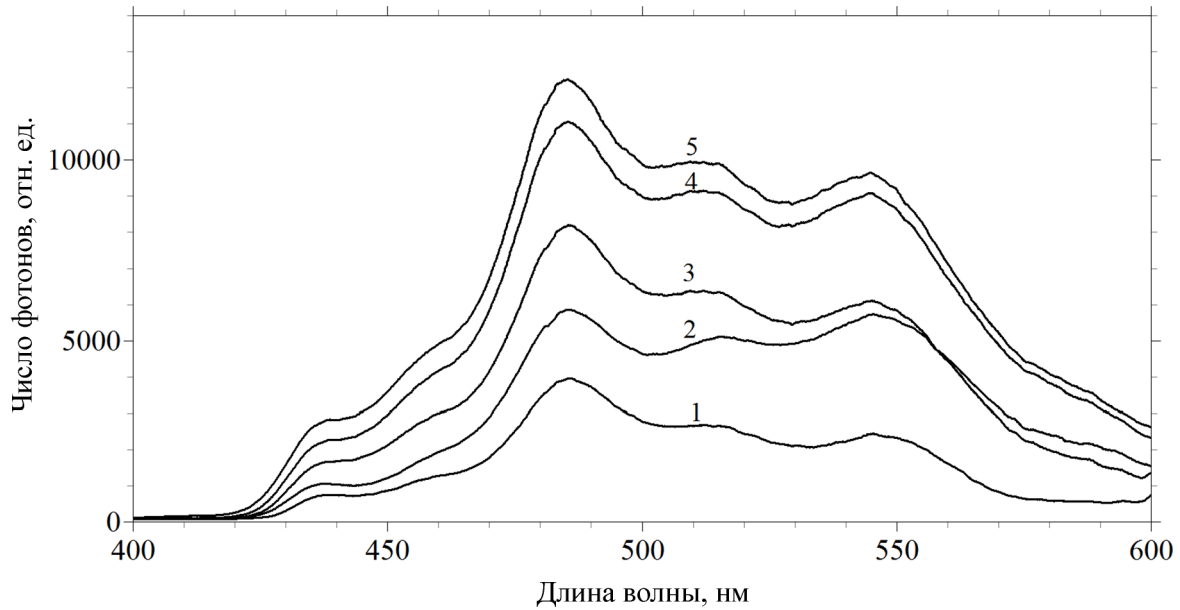


Рис. 3: Спектры импульсов люминесценции смесей Cl_2/Xe при наблюдении вдоль оси кюветы. (1) 0.8 Торр $\text{Cl}_2/2$ атм Хе, (2) 1.6 Торр $\text{Cl}_2/4$ атм Хе, (3) 4 Торр $\text{Cl}_2/2$ атм Хе, (4) 4 Торр $\text{Cl}_2/6$ атм Хе, (5) 4 Торр $\text{Cl}_2/10$ атм Хе.

нем возбужденном состоянии излучения в области короче 495 нм, а именно, переходом $4^2\text{Г} - 8^2\text{Г}$ с максимумом около 438 нм [11]. Из соотношения рис. 2 и 3 максимумы спектра поглощения оказываются на длинах волн 440 и 460 нм.

При наблюдении вдоль оси амплитуды красных компонент увеличиваются относительно амплитуды центральной компоненты: амплитуды компонент с максимумами на 485 и 547 нм почти выравниваются – усиливаются переходы с более высоких колебательных уровней. Ширина спектра люминесценции достигает ~ 100 нм, а его середина оказывается сдвинутой в длинноволновую сторону относительно центральной компоненты.

В табл. 3 приведены (в процентах) приращения амплитуд на длинах волн, соответствующих максимумам компонент спектров люминесценции, в зависимости от давления Хе при давлении Cl_2 4 Торр. В качестве опорного выбран спектр люминесценции смеси 4 Торр $\text{Cl}_2 / 2$ атм Хе (спектр 3 на рис. 3). Приращения оказываются значительно меньше, чем в случае поперечного наблюдения (табл. 2).

Т а б л и ц а 3

Номер спектра на рис. 3	Давление Xe, атм	λ_{\max} , нм				
		435	460	485	512	547
		Приращение амплитуд, %				
4	6	38	40	34	27	47
5	10	68	60	50	55	57

Заключение. Получены спектры импульсов люминесценции смесей Xe/Cl₂ при общем давлении 2–10 атм с лазерным возбуждением. Наблюдалась люминесценция тонкого и толстого оптических слоев. Анализ спектров показал, что для тонкого слоя активной среды (при наблюдении в поперечном направлении) полоса люминесценции состоит из нескольких компонент, которые обусловлены переходами с различных колебательных уровней 4²G состояния. Амплитуды спектров увеличиваются при увеличении давления смесей.

При большой длине активной среды (30 см) на синем крыле полосы люминесценции амплитуды компонент снижаются относительно центральной компоненты за счет поглощения из нижнего возбужденного состояния Xe₂Cl*. В красной области спектра увеличиваются амплитуды компонент с большей длиной волны, они приближаются к амплитуде центральной компоненты. Полоса люминесценции при больших давлениях оказывается широкой (~100 нм).

В ряде работ упоминается о недостаточном количестве экспериментальных данных для исследования эксимеров [6, 8, 12, 13]. Данная работа предоставляет материал для дальнейшего развития теоретических исследований эксимера Xe₂Cl*.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. W. McCown, J. G. Eden, J. Chem. Phys. **81**(7), 2933 (1984). DOI: 10.1063/1.448042.
- [2] G. Marowsky, G. P. Glass, M. Smayling, et al., J. Chem. Phys. **75**, 1153 (1981). DOI: 10.1063/1.442162.
- [3] А. И. Миськевич, Дзиньбо Го, Ю. О. Дюжов, Квантовая электроника **43**(11), 1003 (2013). DOI: 10.1070/QE2013v043n11ABEH015134.
- [4] А. П. Широких, С. Б. Мамаев, Квантовая электроника **50**(11), 1004 (2020). DOI: 10.1070/QEL17407.
- [5] С. Б. Мамаев, Л. Д. Михеев, Е. В. Поляков и др., Квантовая электроника **47**, 701 (2017). DOI: 10.1070/QEL16418.

- [6] D. L. Huestis, G. Marowsky, F. K. Tittel, *Triatomic Rare-Gas-Halide Excimers in Excimer Lasers* ed. Ch. K. Rhodes (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [7] W. J. Stevens, M. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 301 (1982). DOI: 10.1063/1.93472.
- [8] V. A. Alekseev, *Optics and spectroscopy* **100**(2), 178 (2006). DOI: 10.1134/S0030400X06020056.
- [9] V. A. Alekseev, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 212 (2014). DOI: 10.1088/0953-4075/47/10/105101.
- [10] А. И. Миськевич, *Оптика и спектроскопия* **126**(4), 464 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.04.47517.189-18.
- [11] D. B. Geohegan, J. G. Eden, *Chem. Phys. Lett.* **139**(6), 519 (1987). DOI: 10.1016/0009-2614(87)87334-7.
- [12] В. Н. Файзулаев, *Краткие сообщения по физике ФИАН № 2*, 12 (2001). <https://ksf.lebedev.ru/contents.php?post=1&year=2001&number=02&z=0>.
- [13] В. М. Каслин, И. И. Тугов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **35**(7), 35 (2008). <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=33272289>.

Поступила в редакцию 20 июня 2023 г.

После доработки 13 июля 2023 г.

Принята к публикации 14 июля 2023 г.