

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Колебательная релаксация эксимерных молекул

В.В. Дацюк, И.А. Измайлов, В.А. Кочелап

Обзор посвящен колебательной релаксации эксимерных молекул. Для объяснения экспериментальных данных и моделирования эксимерных лазеров в литературе использовались различные кинетические модели, которые и обсуждаются в обзоре. Наибольшей общностью обладают модели, основанные на диффузионном уравнении Фоккера–Планка. Это связано с существенно неравновесным заселением сотен высоких колебательных уровней и многоквантовым характером переходов. В обзоре анализируются многочисленные проявления этих важных кинетических особенностей. Диффузионная концепция релаксации привела к переоценке влияния колебательной релаксации на параметры эксимерных лазеров — формулы для насыщающего светового потока, квантового выхода излучения света значительно отличаются от общепринятых. Для понимания физики релаксационных процессов в обзоре большое внимание уделено определению кинетических параметров, адекватно описывающих электронно-колебательную кинетику. Приведены константы скорости колебательной релаксации эксимеров.

PACS numbers: 31.50.+w, 33.70.Fd, 42.55.Gp, 82.40.Tc

Содержание

1. Введение (439).
2. Модели колебательной релаксации (440).
 - 2.1. Феноменологические модели.
 - 2.2. Модели поуровневой кинетики.
 - 2.3. Диффузионное приближение.
3. Распределение электронно-возбужденных молекул по колебательной энергии (443).
 - 3.1. Характерные особенности колебательных распределений.
 - 3.2. Колебательная температура.
4. Константы скорости VT-релаксации (444).
 - 4.1. Особенности определения констант скорости VT-релаксации.
 - 4.2. Интенсивность боковой люминесценции эксимерных молекул.
5. Квантовые выходы спонтанного и вынужденного излучения (447).
 - 5.1. Квантовый выход спонтанного излучения.
 - 5.2. Предельный квантовый выход вынужденного излучения.
 - 5.3. Квантовый выход излучения эксимерного лазера.
6. Индуцированные электронами переходы в эксимерах галогенидов инертных газов (450).
 - 6.1. Взаимодействие эксимерных молекул с электронами.
 - 6.2. Влияние электронов на кинетику колебательной релаксации.
 - 6.3. Переходы между B-, C- и D-состояниями RgX.

7. Моменты колебательного распределения (452).
 - 7.1. Средняя колебательная энергия.
 - 7.2. Динамика колебательного распределения при импульсном возбуждении.
 8. Некоторые приложения диффузионной модели (454).
 - 8.1. Кинетика импульсной люминесценции.
 - 8.2. Динамика восстановления коэффициента усиления света в активных средах эксимерных лазеров.
 9. Усиление дальнего ИК излучения галогенидами инертных газов (456).
 - 9.1. Критерии инверсии населенности на колебательно-вращательных переходах.
 - 9.2. Коэффициент усиления света эксимерами RgX в дальней ИК области спектра.
 10. Параметры электронной релаксации эксимерных молекул (457).
 - 10.1. Уравнение электронной релаксации.
 - 10.2. Вариация кинетических параметров.
 - 10.3. Эффективное излучательное время жизни.
 - 10.4. Константы скорости тушения.
 11. Заключение (462).
- Список литературы (462).

1. Введение

Развитие физики лазеров за последние десятилетия привело к созданию и совершенствованию эксимерных лазеров — наиболее мощных и эффективных лазеров УФ диапазона [1–12]. В настоящее время значительные усилия направлены на совершенствование эксимерного усилителя света на KrF с целью его использования в установках лазерного термоядерного синтеза [13–17]. Так, в Резерфордской лаборатории [15] уже достигнута яркость излучения порядка 10^{20} Вт см⁻² стеррад⁻¹ и показана возможность ее увеличения до 10^{22} Вт см⁻² стеррад⁻¹. Для света с интенсивностью 10^{21} Вт см⁻² напряженность электрического поля — величина порядка 10^{14} В м⁻¹. Это в 100 раз превышает кулоновское поле, связывающее электрон в основном

В.В. Дацюк. Киевский университет им. Т. Шевченко, физический факультет, 252017 Киев, ул. Владимирская 64, Украина
Тел. (044) 266-44-77
Fax (044) 266-40-36
E-mail: teamopt@pd.ups.kiev.ua
И.А. Измайлов, В.А. Кочелап. Институт физики полупроводников НАН Украины, 252650 Киев, просп. Науки 45, Украина
Тел. (044) 265-77-78
E-mail: class@semicond.kiev.ua

Статья поступила 28 мая 1996 г., после доработки 5 декабря 1997 г.

состоянии атома водорода. Применение столь мощного излучения начиная с конца 80-х годов оказало революционизирующее воздействие на атомную физику и физику плазмы [18].

Создание и совершенствование эксимерных лазеров сопровождалось широкими исследованиями эксимерных молекул [4]. Большое количество данных было получено благодаря экспериментальному изучению спектрально-кинетических особенностей люминесценции электронно-возбужденных состояний галогенидов инертных газов (RgX). Однако некоторые аспекты кинетики эксимеров не получили адекватного теоретического описания. В частности, существует пробел в понимании кинетики колебательной релаксации эксимеров.

Изучение колебательной релаксации в моделях эксимерных лазеров часто заменялось использованием упрощающих приближений. Одним из наиболее часто используемых приближений является представление о равновесном распределении молекул по колебательным уровням. Но этот подход игнорирует ряд экспериментальных и теоретических данных. Так, еще в 1979 г. было обнаружено, что часть эксимерных молекул $KrF(B)$ в KrF -лазере заселяет высокие колебательные уровни и не дает вклад в усиление света [19–21]. Многие феноменологические модели активных сред, учитывающие колебательную релаксацию, используют константы скорости VT-релаксации, которые фактически являются подгоночными параметрами этих моделей [9, 10, 22]. Согласно общему представлению, существуют универсальные кинетические параметры эксимеров, такие как константы скорости тушения K_Q и эффективные излучательные времена жизни $\tau_{ге}$. Другими словами, принято считать, что время $\tau_{ге}$ какой-либо молекулы, измеренное в одном эксперименте, должно быть таким же в другом. Однако коэффициенты Эйнштейна для спонтанных фотопереходов $RgX(B, C)$ зависят от колебательной энергии [23–25] и, следовательно, $\tau_{ге}$ должно зависеть от колебательного распределения молекул.

Следует также отметить, что ряд экспериментальных результатов получил противоречивые теоретические объяснения. В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. При исследованиях [14, 26, 27] активных сред эксимерного усилителя на $XeCl$ наблюдалось наносекундное восстановление коэффициента усиления света после прохождения через активную среду короткого насыщающего светового импульса. Экспериментальные результаты [26] получили два взаимоисключающих объяснения [26, 28]. Первоначально предполагалось, что измеренное время восстановления коэффициента усиления света τ_s примерно равно времени тушения $XeCl^*$ [26]. Однако позднее был сделан вывод о том, что τ_s равно времени колебательной релаксации $XeCl^*$ [28].

Изложенное выше показывает необходимость более строгого изучения распределений эксимерных молекул по колебательным уровням. Следует отметить, что советская школа физики внесла существенный вклад в развитие теории колебательной релаксации молекул [29–46]. Часть этих результатов использована в настоящем обзоре. Отличительными чертами релаксации эксимерных молекул являются существенная неравновесность распределения молекул по колебательной энергии и многоквантовый характер переходов. В разделе 2 обсуждаются способы, применявшиеся для построения моделей колебательной релаксации. Надежность изуче-

ния кинетики релаксации с помощью того или иного метода, разумеется, зависит от того, насколько хорошо известны константы скорости колебательной релаксации k_{VT} . Значения k_{VT} эксимерных молекул собраны в табл. 2–4 раздела 4. При использовании этих констант необходимо учитывать, что один и тот же термин — константа скорости колебательной релаксации — использовался по отношению к параметрам, имеющим принципиально различный физический смысл. В разделе 3 мы обсуждаем характерные особенности типичных квазистационарных распределений эксимерных молекул по колебательным уровням. В разделе 5 изучено влияние кинетики колебательной релаксации на эффективность эксимерных лазеров. Влияние электронов плазмы эксимерных лазеров на кинетику релаксационных процессов изучено в разделе 6. С помощью вычисления моментов функции распределения по колебательной энергии в разделе 7 исследуются отклонения колебательных распределений от равновесного; в разделе 7.1 — для усредненных по времени или стационарных процессов; в разделе 7.2 — для кинетики колебательной релаксации в условиях импульсного возбуждения. Раздел 8 иллюстрирует применение диффузионного приближения. В разделе 8.1 вычисляется интенсивность нестационарной люминесценции $I_2(D' - A')$, наблюдавшейся в эксперименте. В разделе 8.2 анализируются результаты экспериментов по динамике восстановления коэффициента усиления света в эксимерном усилителе УФ излучения. В разделе 9 рассматривается эффект усиления дальнего ИК излучения эксимерными молекулами RgX , возникающий как одно из следствий неравновесного заселения высоких колебательных уровней. В разделе 10 показано, что эффективные излучательные времена жизни и константы скорости тушения эксимеров, в действительности, константами не являются. В заключении подчеркивается важность изученного круга физических явлений.

2. Модели колебательной релаксации

При исследовании колебательной релаксации эксимерных молекул было использовано несколько модельных представлений. Наиболее простые и наиболее часто применявшиеся модели были основаны на феноменологическом подходе. В этих моделях совокупность всех высоковозбужденных колебательных уровней рассматривали как одно энергетическое состояние. При более строгом исследовании проблемы электронное состояние разбивали на блоки из четырех-двадцати колебательных уровней. Заселенности таких групп уровней находили с помощью численного решения уравнений поуровневой кинетики. Модели, сочетающие простоту с возможностью корректного аналитического исследования различных кинетических проблем, были основаны на использовании диффузионного приближения.

Следует также отметить, что в ранних работах [47, 20] был оценен характерный временной масштаб процесса колебательной релаксации без вычисления заселенностей определенных колебательных уровней. Так, при возбуждении смеси I_2 и Ag пучком электронов длительностью менее 40 пс наблюдалась нестационарная люминесценция молекул $I_2(D')$ [47]. Изучение спектрально-кинетических особенностей люминесценции позволило определить время колебательной релаксации τ_v и излучатель-

ное время жизни $I_2(D')$. Значение τ_v было найдено из сравнения затухания люминесценции с двумя длинами волн света $\lambda_1 = 342$ нм и $\lambda_2 = 323$ нм. Как известно, излучение с λ_1 соответствует фотопереходу с основного колебательного уровня $I_2(D')$, а излучение с λ_2 — фотопереходу с высокого (по данным [48] — девятого) колебательного уровня. В эксперименте [47] были измерены времена затухания люминесценции обоих типов $\tau(\lambda)$. Время колебательной релаксации было определено из следующего соотношения:

$$\tau_v^{-1} = \tau^{-1}(\lambda_2) - \tau^{-1}(\lambda_1). \quad (1)$$

Такая же формула использовалась в работе [20]. Очевидно, что из-за участия в процессе релаксации многих колебательных уровней соотношение между $\tau(\lambda_2)$ и $\tau(\lambda_1)$ должно зависеть от нескольких кинетических параметров. Таким образом, измеренную величину (1) можно рассматривать как очень грубую оценку скорости колебательной релаксации.

2.1. Феноменологические модели

В 1979 г. Джакоб с соавторами [19, 21] измеряли интенсивность флуоресценции $KrF(B \rightarrow X)$ в перпендикулярном к оси $KrF(B \rightarrow X)$ -лазера направлении. Измерения были проведены при наличии и отсутствии поля лазерного излучения. Полученные данные показали, что часть молекул $KrF(B)$ заселяла высокие колебательные уровни и не давала вклада в вынужденное излучение лазера. Для объяснения эксперимента была предложена простейшая феноменологическая модель.

В этой модели верхний лазерный уровень RgX^* рассматривается как совокупность двух подуровней 1 и 2, которые перемешиваются между собой в столкновениях с буферным газом [10]. Обычно подуровень 1 — это основной колебательный уровень эксимера $RgX(B)$. Подуровень 2 — это совокупность всех высоких колебательных уровней $RgX(B, C)$, которые не вносят вклад в усиление света. Как полагают, эксимерные молекулы образуются на уровне 2, уровни 1 и 2 распадаются спонтанно и столкновительно, а уровень 1 — также и за счет индуцированных полем переходов. Вероятность перехода с подуровня 1 на подуровень 2 в единицу времени полагается равной $(1/\tau_v)(1 - \theta_0)$, а вероятность обратного перехода — $(1/\tau_v)\theta_0$. Здесь τ_v — подгоночный параметр, который называют временем колебательной релаксации,

$$\theta_0 \equiv \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T}\right) \left[\sum_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{T}\right) \right]^{-1}$$

— больцмановский фактор, ε_v — энергия v -го колебательного уровня, T — газовая температура в энергетических единицах.

Данный феноменологический подход позволяет найти заселенность колебательного уровня, участвующего в лазерной генерации, из уравнения вида

$$\frac{dn_0}{dt} = -\frac{n_0 - \theta_0 N}{\tau_v} - \frac{n_0}{\tau_u} - \frac{\sigma \Phi}{h\nu} n_0. \quad (2)$$

Здесь N — концентрация молекул, которая может быть найдена из уравнения вида

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_u} + R - \frac{\sigma \Phi}{h\nu} n_0. \quad (3)$$

В уравнения (2) и (3) входят τ_u — время жизни эксимерной молекулы, Φ — световой поток в активной среде, Вт см⁻², σ — сечение вынужденного излучения, $h\nu$ — энергия фотона.

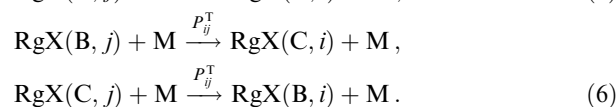
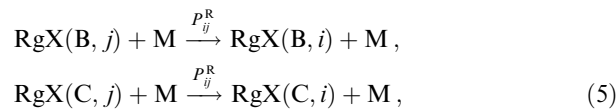
Уравнения (2) и (3), а также их модификации, служили основой исследования в ряде работ [7–10, 22, 49–55]. В модифицированных феноменологических моделях принимались во внимание следующие процессы: вклад в вынужденное излучение нескольких нижних колебательных уровней $KrF(B)$ [22, 8, 53–55, 11], столкновительное перемешивание электронных состояний $RgX(B)$ и $RgX(C)$ [51, 22, 9, 54, 55, 11], взаимодействие эксимеров $RgX(B, C)$ с электронами плазмы [51, 55, 56].

2.2. Модели поуровневой кинетики

В 1981 г. Дрийлинг и Сетсер исследовали спектры излучения $XeCl(B-X)$ и $XeCl(C-A)$, возникающего при взаимодействии $Xe(^3P_2$ или $^3P_1)$ с Cl_2 , CCl_4 , $COCl_2$ в присутствии He, Ne, Ar и N_2 при давлении 0,1–15 мбар [23]. В большинстве опытов верхние колебательные уровни эксимеров $XeCl(B, C)$ были заселены больше, чем нижние. По зависимости колебательных распределений от давления буферного газа были определены константы скорости колебательной релаксации и конверсии энергии между состояниями B и C:

$$k_R = k_0 P_{ij}^R, \quad k_T = k_0 P_{ij}^T. \quad (4)$$

Здесь k_0 — константа скорости газокинетических столкновений, P_{ij}^R и P_{ij}^T — вероятности переходов в одном столкновении молекулы $XeCl$ с атомом буферного газа M:



Аналогичная методика была использована в работе [25], в которой наблюдалась квазистационарная хемиллюминесценция KrF^* и $XeCl^*$. В этом эксперименте были определены эффективные константы скорости релаксации, учитывающие как релаксацию за счет переходов между электронными состояниями B и C, так и VT-переходы внутри состояния B.

В качестве примера усовершенствования хемиллюминесцентной методики можно привести исследование молекулы $XeCl$ [57]. В этом опыте проводилось заселение определенных колебательных уровней, $XeCl(B, v=0)$ и $XeCl(C, v=0, 1)$. Точное заселение определенных колебательных уровней достигалось с помощью реакций фотоассоциации атомов Xe и Cl в поле лазерного излучения, а также посредством лазерного возбуждения ван-дер-ваальсовской молекулы $XeCl(X)$. Зарегистрированные спектры флуоресценции $XeCl(B-X)$ и $XeCl(C-A)$ были разрешены по времени и по длине волны света. По этим данным были определены константы скорости VT-релаксации и перемешивания электронных состояний B и C, а также излучательные времена жизни и константы скорости тушения состояний $XeCl(B, C)$.

Теоретическое исследование релаксации KrF^* в [24] было основано на численном решении системы уравнений поуровневой кинетики для заселенностей всех колебательных уровней $\text{KrF}(\text{B})$. Кинетические уравнения учитывали рекомбинацию ионов Kr^+ и F^- , которая приводит к заселению самых высоких уровней $\text{KrF}(\text{B})$, колебательные VT-переходы, спонтанное излучение, столкновительное тушение и вынужденное излучение с нижних колебательных уровней $\text{KrF}(\text{B})$, $0 \leq v \leq 4$ (рис. 1). Константы скорости VT-релаксации были оценены с помощью теоретической модели симметричного обмена зарядом между атомом Kr буферного газа и ионом Kr^+ молекулы $\text{KrF}(\text{B})$, характеризующейся ионным типом связи. Предложенная модель предсказывает высокую скорость потери колебательного возбуждения $\text{KrF}(\text{B})$: VT-переходы являются многоквантовыми (рис. 2) и характеризуются константами скорости $k_{\text{VT}} \geq 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Несмотря на это, согласно численному решению кинетических уравнений, колебательная релаксация протекает так медленно, что часть электронного возбуждения теряется в результате спонтанного излучения и столкновительного тушения. Результаты численных расчетов [24] объяснили влияние колебательной релаксации на процесс генерации света в KrF -лазере [21].

Суммируя результаты исследований поуровневой кинетики, выделим следующие особенности колебательных переходов. В одном столкновении с атомом буферного газа молекула $\text{RgX}(\text{B}, \text{C})$ теряет сразу много колебательных квантов, и колебательные переходы могут сопровождаться изменением электронного состояния В на С или С на В. В качестве иллюстрации в табл. 1 приведены значения средней теряемой в одном столкновении колебательной энергии $\text{XeCl}^*(v = 100)$. Значения $\langle \Delta \epsilon_{\text{R}} \rangle$ соответствуют переходам без изменения электронного состояния (5), $\langle \Delta \epsilon_{\text{T}} \rangle$ — переходам с изменением

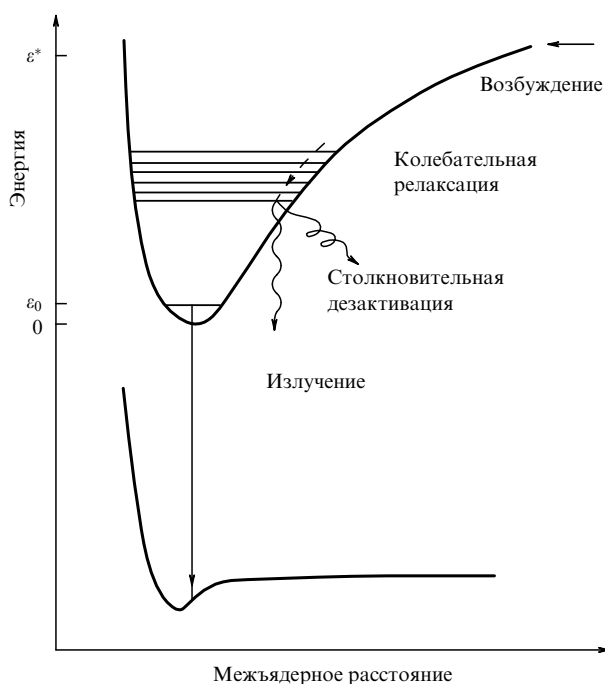


Рис. 1. Схематическое изображение электронных термов эксимерных молекул и основные кинетические процессы.

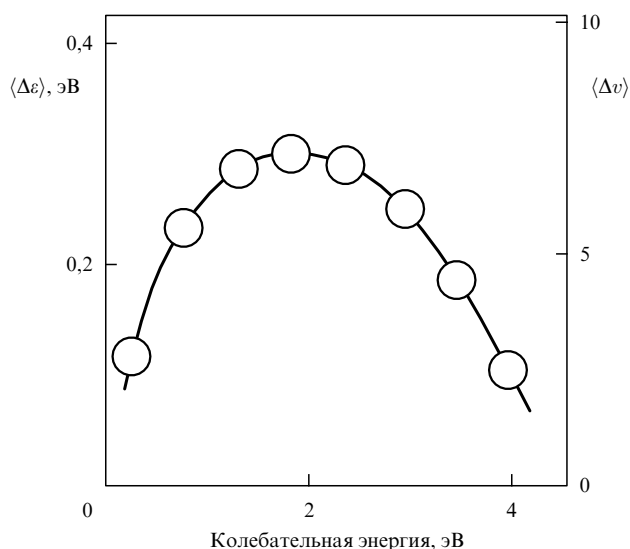


Рис. 2. Средняя энергия, переданная в столкновениях $\text{Kr} + \text{KrF}^*$, как функция начальной колебательной энергии KrF^* [24].

Таблица 1. Усредненные по всем столкновениям характеристики реакций (5) и (6) с участием $\text{XeCl}^*(v = 100)$ [23]

М	$\langle \Delta \epsilon_{\text{R}} \rangle$, эВ	$\langle \Delta v_{\text{R}} \rangle$	$\langle \Delta \epsilon_{\text{T}} \rangle$, эВ	$\langle \Delta v_{\text{T}} \rangle$
He	0,09	3,8	0,22	9,1
Ne	0,13	5,5	0,28	11,7
Ar	0,23	9,9	0,36	15,1
Kr	0,39	16,4	0,54	22,8

электронного состояния (6). В таблице также оценено среднее изменение числа колебательных квантов XeCl^* в одном акте реакции (5) или (6). Величина $\langle \Delta v \rangle$ изменяется в пределах от 4 до 23 в зависимости от характера процесса и сорта буферного газа. Аналогичные величины приведены на рис. 2, построенном при моделировании столкновений KrF^* с атомами Kr [24]. Как видно из табл. 1 и рис. 2, процесс колебательной релаксации эксимерных молекул сопровождается многоквантовыми переходами и требует многих столкновений с атомами буферного газа. Поток возбуждения по колебательным уровням молекул можно описать, используя диффузионное приближение.

2.3. Диффузионное приближение

Колебательные переходы молекул, очевидно, можно рассматривать как движение возбуждения в пространстве колебательной энергии. При этом для моделирования колебательной релаксации можно использовать диффузионное уравнение Фоккера–Планка [58, 35, 43, 44]. Это уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial \epsilon} B(\epsilon) \rho(\epsilon) \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \rho + \frac{f}{T \rho} \right) + \tau_u^{-1}(\epsilon) f = r(\epsilon, t). \quad (7)$$

Здесь $f(\epsilon, t)$ — функция распределения, которую вводят так, что $f(\epsilon, t)$ есть число молекул в интервале колебательной энергии $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ в момент времени t . Обычно $f(\epsilon, t)$ описывает колебательное возбуждение в кластере столкновительно смешанных состояний. Например, при релаксации галогенидов инертных газов RgX обычно

перемешаны состояния В и С [20, 22, 25, 53, 59–62]. При этом колебательное распределение внутри одного электронного состояния i описывают функцией $f_i(\varepsilon, t) = (g_i / \sum_i g_i) f(\varepsilon, t)$, где g_i — электронная кратность вырождения состояния i . Для эксимеров $\text{RgX}(\text{B}, \text{C})$, в частности, имеем $i = \text{B}, \text{C}$; $g_{\text{B}} = g_{\text{C}} = 2$.

В уравнение (7) входят $B(\varepsilon)$ — коэффициент диффузии, $\rho(\varepsilon)$ — плотность колебательных состояний. В области нижних колебательных уровней имеет место приближенное равенство [36]

$$B(\varepsilon) = \frac{T\varepsilon}{\tau_v}, \quad (8)$$

которое используют для определения времени колебательной релаксации τ_v или константы скорости k_{VT} , $\tau_v^{-1} = k_{\text{VT}}[\text{M}]$, где $[\text{M}]$ — концентрация молекул (атомов) М буферного газа. Частота $\tau_v^{-1}(\varepsilon)$ в уравнении (7) есть сумма вероятностей излучательной и безызлучательной дезактивации молекулы (см. рис. 1). Образование электронно-возбужденных молекул характеризуется темпом накачки $r(\varepsilon, t)$.

Уравнение Фоккера–Планка применимо, если распределение молекул по колебательной энергии описывается плавной функцией ε :

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \ll 1.$$

Для многоквантовых процессов, согласно [44, 35], диффузионное уравнение Фоккера–Планка обладает намного большей общностью, чем уравнения, описывающие колебательную релаксацию одноквантовыми переходами. К достоинствам диффузионных моделей релаксации следует отнести возможность простого аналитического исследования разнообразных кинетических проблем. Так, применение (7) позволило объяснить ряд известных физических эффектов и предсказать новые [63–72]. В частности, было проанализировано влияние колебательной релаксации на эффективность эксимерных лазеров. Были изучены особенности люминесценции эксимерных молекул при импульсном возбуждении и особенности восстановления коэффициента усиления света в импульсном генераторе лазерного излучения. Было показано, что в активных средах эксимерных лазеров может наблюдаться усиление света не только в УФ, но и дальнем ИК диапазоне [68]. Было объяснено [72], почему различные измерения одного и того же кинетического параметра часто дают существенно отличающиеся значения, зависящие от методики измерения, энергии образуемых электронно-возбужденных молекул и состава газовой смеси.

3. Распределение электронно-возбужденных молекул по колебательной энергии

3.1. Характерные особенности колебательных распределений

Наиболее общей задачей теории колебательной релаксации является вычисление функции $f(\varepsilon_v, t)$, характеризующей распределение молекул по колебательной энергии. Функция распределения может быть найдена как численно, с помощью решения системы уравнений

поуровневой кинетики, так и аналитически, из уравнения Фоккера–Планка (7).

Здесь следует упомянуть особенности релаксации эксимерных молекул, важные для дальнейшего рассмотрения. В активных средах эксимерных лазеров длительность импульса накачки (порядка 100 нс) намного превышает времена электронно-колебательной релаксации, например, τ_u — это величина порядка 3 нс. Поэтому вначале мы можем ограничиться изучением квазистационарных распределений молекул по ε . Вследствие кинетических особенностей эксимерные молекулы обычно образуются на высоких колебательных уровнях с энергией ε^* порядка 5 эВ. Поэтому нас будет интересно распределение молекул в широком интервале ε .

И модели поуровневой кинетики, и диффузионная модель предсказывают одинаковый характер распределения молекул по колебательной энергии. Типичное колебательное распределение, найденное с помощью поуровневой модели [24], показано на рис. 3. Видно, что квазистационарное распределение имеет две характерные особенности. А именно, распределение в области высоких колебательных состояний описывается плавной функцией ε . В то же время распределение молекул по низким колебательным уровням близко к высокотемпературному больцмановскому распределению.

Согласно диффузионной модели, в области высоких колебательных состояний с $\varepsilon \gg T$ колебательное распределение описывается плавной функцией ε [63]:

$$f(\varepsilon) = \frac{RT}{B(\varepsilon)} \exp \left[- \int_{\varepsilon}^{\varepsilon^*} \frac{T d\varepsilon}{\tau_u(\varepsilon) B(\varepsilon)} \right], \quad (9)$$

где R — темп образования молекул с энергией ε^* , $r(\varepsilon) = R\delta(\varepsilon - \varepsilon^*)$. В частности, при выполнении приближений $B(\varepsilon) = T\varepsilon/\tau_v$ и $\tau_u = \text{const}$ функция распределения (9) изменяется как $\varepsilon^{1-\tau_v/\tau_u}$. Таким образом, распределение молекул в широкой области высоких колебательных состояний существенно отличается от равновесного.

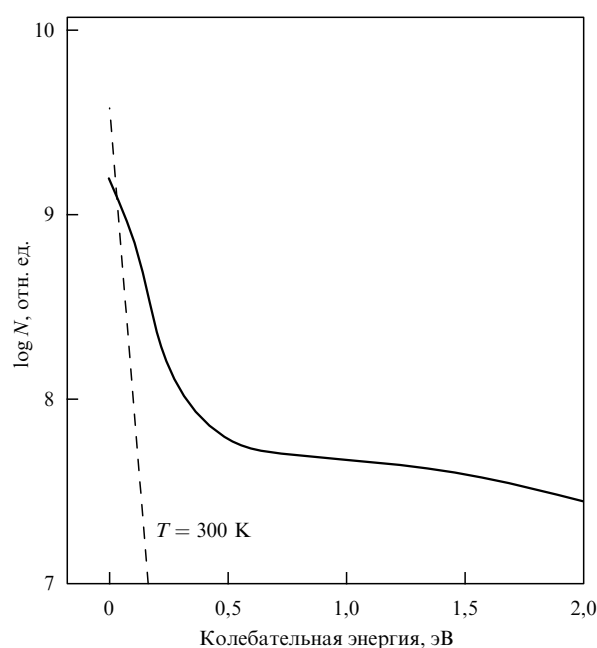


Рис. 3. Зависимость заселенностей колебательных уровней $\text{Krf}(\text{B})$ от колебательной энергии [24] (давление буферного газа (Kr) — 1 бар).

3.2. Колебательная температура

Рассмотрим представленные на рис. 3 относительные заселенности колебательных состояний $\text{KrF}(\text{B})$ в области малых колебательных энергий $\varepsilon \ll D$, D — энергия диссоциации молекулы. Для полулогарифмического масштаба рисунка бoльцмановское распределение будет представлено прямой, а на рис. 3 — это штриховая линия, соответствующая равновесному распределению с $T_v = T = 300$ К. Как видно из рис. 3, распределение молекул по нижним колебательным уровням близко к бoльцмановскому с $T_v > T$. Вычисления, проведенные в [24] для давлений буферного газа $p = 0,5$; 1 и 2 бар, показали, что T_v убывает с увеличением давления, но при любом p колебательная температура заметно превышает T .

Диффузионная модель колебательной релаксации предсказывает, что при малых колебательных энергиях ($\varepsilon \ll D$) функцию распределения можно аппроксимировать функцией [72]:

$$f(\varepsilon) = \frac{N}{T} \eta^v \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_v}\right), \quad (10)$$

где

$$T_v = \frac{T}{(1 - \tau_v/\tau_u)}, \quad (11)$$

$$\eta^v \equiv \exp\left[-\int_T^{\varepsilon^*} \frac{T d\varepsilon}{\tau_u(\varepsilon)B(\varepsilon)}\right]. \quad (12)$$

Как показано ниже, фактор η^v учитывает потерю молекул при их релаксации с верхних колебательных уровней на нижние. Таким образом, распределение молекул по нижним колебательным состояниям можно характеризовать бoльцмановской функцией (10) с колебательной температурой $T_v > T$.

Вывод о близости распределения молекул по нижним колебательным уровням к бoльцмановскому согласуется с экспериментальными исследованиями спектров люминесценции $\text{XeCl}(\text{B}-\text{X})$ [59, 73] и $\text{KrF}(\text{B}-\text{X})$ [62, 74]. Однако при умеренных давлениях буферного газа $p = 1 \div 3$ бар в [73, 62, 74] сообщалось о близости наблюдавшегося спектра излучения $\text{RgX}(\text{B}-\text{X})$ к спектру, вычисленному для $T_v = T = 300$ К. В то же время в [26] было проведено экспериментальное исследование спектрального распределения коэффициента усиления света g в активной среде XeCl -лазера при давлении гелия $p = 3$ бар. Был найден вклад в g переходов $\text{XeCl}(\text{B}, v' = 1) \rightarrow \text{XeCl}(\text{B}, v'' = 1)$ и $\text{XeCl}(\text{B}, v' = 0) \rightarrow \text{XeCl}(\text{B}, v'' = 1)$ и определена $T_v \simeq 600$ К. Экспериментальное изучение хорошо разрешенного спектра люминесценции $\text{XeF}(\text{B}-\text{X})$ в широком диапазоне давлений гелия и неона [75, 76] также показало, что термализация распределения $\text{XeF}(\text{B})$ по колебательным уровням не наблюдается вплоть до давлений буферного газа $p \simeq 4$ бар.

Таким образом, аппроксимация (10), найденная аналитически [72] и численно [24], качественно согласуется с экспериментальными данными. Вместе с тем существуют различия в экспериментальных значениях T_v , определенных при регистрации фотопереходов с нижних колебательных уровней $\text{XeCl}(\text{B})$ и $\text{KrF}(\text{B})$. По-видимому, это может быть связано с тем, что профиль спектра излучения $\text{B} \rightarrow \text{X}$ слабо зависит от T_v , по крайней мере, для эксимера KrF . Действительно, для связанно-свобод-

ных переходов $\text{KrF}(\text{B}, v \rightarrow \text{X})$ увеличение v от 0 до 4 не приводит к заметному изменению спектральной плотности коэффициента Эйнштейна [24], а бoльцмановский фактор $\exp[-(\varepsilon_v - \varepsilon_0)/T]$ уменьшается от 1 до 2×10^{-3} .

В заключение анализа $f(\varepsilon)$ следует подчеркнуть, что формулу (10) можно использовать только в области низких колебательных уровней при $\tau_v < \tau_u$. При увеличении колебательной энергии функция (10) плавно переходит в степенную функцию (9). При низких давлениях буферного газа от 0 до 30 мбар имеет место неравенство $\tau_v > \tau_u$, т.е. процесс колебательной релаксации протекает медленнее, чем спонтанное излучение. В этом случае нижние колебательные уровни обычно заселены меньше, чем верхние [23], т.е. имеет место инверсная заселенность уровней.

4. Константы скорости VT-релаксации

Надежность той или иной модели колебательной релаксации во многом зависит от достоверности используемых констант скоростей релаксационных процессов. Данные по использованию констант скорости колебательной релаксации некоторых эксимерных молекул приведены в табл. 2–4. Видно, что константы скорости сходных кинетических процессов изменяются в широком диапазоне. При более внимательном изучении таблиц обнаруживаем, что константы скорости колебательной релаксации имеют разный физический смысл. Таким образом, важно знать не только значение k_{VT} , но и ту формулу, в которую входит данная константа.

Таблица 2. Константы скорости VT-релаксации и VT-переходов k_{VT} , $10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$

Эксимер	M	k_{VT}	Параметр	Литература
ArF(B)	Ne	20	Параметр уравнения (2)	[52]
Cl ₂ (D')	He	0,12	Константа скорости реакции Cl ₂ [*] + He → Cl ₂ (v = 0) + He	[77]
HgBr(B)	He Ne Ar N ₂ Xe	2,0 2,0 7,7 15,3 28	Параметр уравнения (7)	[78]
I ₂ (D')	Ar	2	Параметр выражения (1)	[47]
	Ar	2	Параметр уравнения (7)	[64]
	SF ₆	4	Параметр уравнения (7)	
	CF ₄	10		
	C ₃ F ₈	22		
	C ₅ F ₁₂	36		
XeBr(B)	Ar	2 ÷ 100	$k_{v,v'}^{\text{BB}}, v = 30 \div 150$	[79]
XeF(B)			$k_{v,v-1}^{\text{BB}} = vk_0,$ $k_{v,v'}^{\text{BC}} = k_1 \exp [-(\varepsilon_v^{\text{B}} - \varepsilon_{v'}^{\text{C}})/T]$ k_0	[80]
	He	0,6	k_1	
	Ar	2		
	N ₂	5		
	He	0,4		
	Ar	2		
	N ₂	8		
XeF(B, C)	He Ne	0,1	Константа скорости термолонизации для нижних колебательных уровней	[76]

Таблица 3. Константы скорости VT-релаксации и VT-переходов KrF(B, C)

М	k_{VT} , 10^{-11} см ³ с ⁻¹	Параметр	Литература
He	$0,6 \pm 0,3$	Параметр выражения (1) с $\lambda_1 = 248,5$ нм и $\lambda_2 = 247; 246$ нм	[20]
Ar	5	Параметр уравнения (2)	[21] [50] [10] [81] [53] [22]
Ne	4	Параметр 10-ти уравнений типа (2) для [KrF(B, C, $v = 0 \div 4$)]	
Kr	5	Параметр уравнения (2)	[53] [10]
Kr	10 10–100	Сумма по v' констант скорости реакций $Kr + KrF^*(v) \rightarrow KrF^*(v') + Kr$ $\varepsilon_v = 0 \div 2$ эВ $\varepsilon_{v'} = 2 \div 4$ эВ	[24]
He	$0,8 \pm 0,5$ $2,5 \pm 0,5$ $3,0 \pm 0,7$ $4,0 \pm 1,2$	$k'(j) \equiv k_{i-1}^{BB} + k_{i-1}^{BC}$, где i — блок из 9-ти колебательных уровней $k'(v = 13)$ $k'(v = 22)$ $k'(v = 31)$ $k'(v = 40)$	[25]
Ne	$1,2 \pm 0,5$ $2,5 \pm 0,8$ $3,5 \pm 0,8$	$k'(v = 13)$ $k'(v = 22)$ $k'(v = 31)$	
Ar	42 ± 12 42 ± 23 58 ± 12 42 ± 17	$k'(v = 13)$ $k'(v = 19)$ $k'(v = 22)$ $k'(v = 31)$	
Ar	4	Параметр уравнения (7)	[66]
Kr	10		

4.1. Особенности определения констант скорости VT-релаксации

В литературе, посвященной моделированию эксимерных лазеров, можно выделить несколько типичных случаев использования термина константа скорости колебательной (VT) релаксации. Во-первых, этот термин используется по отношению к параметрам уравнения (2). Во-вторых, константами скорости VT-релаксации иногда называют константы скорости переходов между колебательными уровнями молекул RgX(B, C) (4). В-третьих, константы k_{VT} вводят так, как это принято в диффузионной модели колебательной релаксации [43]. В-четвертых, в некоторых работах для определения k_{VT} (или τ_v) используют измерения, которые не зависят от скоростей переходов (5) и (6). Так, в [83], а затем в [22, 8, 53, 25] временем VT-релаксации называли время τ_s восстановления коэффициента усиления света g после прохождения через KrF-лазер короткого светового импульса. Однако эксперимент [83], моделирование $g(t)$ с помощью кинетических уравнений типа (2) [22] и диффузионной модели колебательной релаксации [84] показывают, что τ_s равно времени жизни эксимерных молекул KrF(B, C) τ_u и не зависит от k_{VT} .

При использовании констант скорости колебательной релаксации в феноменологических моделях необходимо учитывать следующее. С одной стороны, параметры k_{VT} можно рассматривать как подгоночные параметры, пренебрегая перераспределением молекул по высоким колебательным уровням при изменении

Таблица 4. Константы скорости VT-релаксации и VT-переходов XeCl(B, C)

М	k_{VT} , 10^{-11} см ³ с ⁻¹	Параметр	Литература
Ar	10–15 5	Параметр уравнения (2)	[49] [51]
He	$0,15 - 1,1 - 2,5 - 4,4$	$k_R(j) \equiv \sum_{i < j} k_{ji}^{BB} = \sum_{i < j} k_{ji}^{CC}$, где j, i — блоки из 4-х колебательных уровней	[23]
Ne	$0,5 - 2,9 - 6,2 - 9,5$	$k_R(4) - k_R(30) - k_R(70) - k_R(130)$	
Ar	$2,5 - 13 - 25 - 35$		
Kr	$0,6 - 2,7 - 5,5 - 7,3$	$k_T(j) \equiv \sum_{i < j} k_{ji}^{BC} = \sum_{i < j} k_{ji}^{CB}$ $k_T(4) - k_T(30) - k_T(70) - k_T(130)$	
He	$0,5 - 1,8 - 2,5 - 2,5$		
Ne	$0,7 - 2,6 - 3,5 - 3,5$		
Ar	$3,0 - 11 - 15 - 15$		
Kr	$3,0 - 11 - 16 - 16$		
Xe	20 5,3	Константа скорости реакции $XeCl^*(v = 2) + M \rightarrow$ $\rightarrow XeCl^*(v = 1, 0) + M$ $XeCl(B, v = 1) + M \rightarrow$ $\rightarrow XeCl(C) + M$	[57]
Ne	$0,3 \div 0,5$	$k_{1,0}^{BB} - k_{0,1}^{BB}$	[28]
Ar	17 ± 5 31 ± 9 43 ± 13	$k'(i) \equiv k_{i-1}^{BB} + k_{i-1}^{BC}$, где i — блок из m колебательных уровней, $m = 20, 16, 11$ $k'(v = 33)$ $k'(v = 60)$ $k'(v = 75)$	[25]
Ar	10 16	Константа скорости реакции $XeCl(B) + Ar \rightarrow$ $\rightarrow XeCl(B, v = 0) + Ar$ $XeCl(B) + Ar \leftarrow$ $\leftarrow XeCl(B, v = 0) + Ar$	[82]
Ne	7,7 2,3	Константа скорости реакции $XeCl^{**} + Ne \rightarrow$ $\rightarrow XeCl(B, v > 1) + Ne$ $XeCl^* + Ne \rightarrow$ $\rightarrow XeCl(C, v > 2) + Ne$	[11]
Xe	3,0 20 11	$k_{v>1, v=0}^{BB}, k_{v>2, v=0,1}^{CC}, k_{v>1, v>2}^{BC}$, $k_{v=0, v=0,1}^{BC}$ $k_{v>1, v=0}^{BB}, k_{v>2, v=0,1}^{CC}$, $k_{v>1, v>2}^{BC}, k_{v=0, v=0,1}^{BC}$	
He	0,8	Параметр уравнения (7)	[71]
Ne	2		
Ar	5		
Kr	6		

состава газовой смеси, поля лазерного излучения и т.п. Так, авторы работы [22, с. 4314] отмечают: "... нельзя думать, что использованные кинетические уравнения описывают точные физические процессы передачи колебательной энергии ...". Далее в [22] подчеркивается, что найденные в работе значения k_{VT} — величины, справедливые только для одной конкретной кинетической модели.

С другой стороны, легко найти условие, при выполнении которого параметр τ_v^{-1} уравнения (2) связан с вероятностями элементарных процессов передачи энергии. Это условие требует, чтобы заселенности колеба-

тельных уровней с $v \neq 0$ были равны

$$n_v = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_0}{T}\right) \frac{\theta_0(N - n_0)}{1 - \theta_0}. \quad (13)$$

Действительно, вычисляя скорости переходов между основным ($v = 0$) и всеми остальными ($v \neq 0$) колебательными уровнями, с учетом (13) найдем:

$$\frac{1}{\tau_0} \sum_v (P_{v0} n_0 - P_{0v} n_v) = \frac{1}{\tau_v} (n_0 - \theta_0 N),$$

где τ_0 — время свободного пробега эксимерных молекул в газе, $P_{v'v}$ — вероятность перехода с колебательного уровня v на колебательный уровень v' в одном столкновении с атомом (молекулой) буферного газа,

$$\tau_v = (1 - \theta_0) \tau_0 \left(\sum_v P_{v0} \right)^{-1}.$$

Таким образом, использование (2) будет строго обоснованным, если существует бальмановское распределение молекул (13) по высоким колебательным уровням, не дающим вклада в усиление света.

При использовании параметров k_{VT} в моделях поуровневой кинетики следует учитывать проблему неоднозначности определения кинетических параметров. Эта проблема обсуждалась в исследованиях [23, 25] и состоит в том, что одни и те же экспериментальные данные можно объяснить, используя различные наборы параметров (4). Подобная проблема возникает всегда, когда число независимых переменных превышает число уравнений, в которые входят эти переменные.

Рассмотрим вычисление параметра k_{VT} диффузионного уравнения (7). В общей теории колебательной релаксации двухатомных молекул [43, 36] вся информация о колебательных переходах молекул заложена в коэффициент диффузии $B(\varepsilon)$. Для многоквантовых переходов эксимерных молекул $B(\varepsilon)$ следует определять из соотношения [70]

$$B(\varepsilon) = k_0[M]T\langle(\Delta\varepsilon)\rangle, \quad (14)$$

где $\langle(\Delta\varepsilon)\rangle$ — средняя энергия, теряемая молекулой $RgX(B, C)$ в одном столкновении с атомом буферного газа. При давлениях буферного газа $p \geq 0,1$ бар столкновительное перемешивание состояний B и C протекает намного быстрее других релаксационных процессов, и $\langle(\Delta\varepsilon)\rangle$ следует вычислять по формуле [70]:

$$\begin{aligned} \langle(\Delta\varepsilon)\rangle = \frac{1}{2} \left[\sum_{v'} P_{v'v}^{BB}(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}) + \sum_{v'} P_{v'v}^{CC}(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}) + \right. \\ \left. + \sum_{v'} P_{v'v}^{BC}(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}) + \sum_{v'} P_{v'v}^{CB}(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}) \right]. \end{aligned}$$

Чтобы определить k_{VT} , используют (14) и аппроксимацию $B(\varepsilon)$ в области нижних колебательных уровней (8). В частности, вычисление $\langle(\Delta\varepsilon)\rangle$ было проведено в [70] с использованием вероятностей (5) и (6) из [23]. Вычисленную зависимость $\langle(\Delta\varepsilon)\rangle$ от ε_v можно было аппроксимировать линейной функцией при $v = 16 \div 60$,

$$\langle(\Delta\varepsilon)\rangle = \frac{k_{VT}}{k_0} \varepsilon. \quad (15)$$

Определенные из этого соотношения константы скорости колебательной релаксации приведены в табл. 4.

Косвенная проверка найденных по (15) значений k_{VT} была проведена с помощью теории колебательной релаксации ангармонических осцилляторов [36]. Согласно этой теории, при неадиабатических столкновениях осциллятора Морзе с атомами инертного газа зависимость коэффициента диффузии B от ε определяется формулой

$$B(\varepsilon) = \frac{2TD}{\tau_v} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{D}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{D}} \right),$$

где

$$\frac{1}{\tau_v} = \frac{4}{\tau_0} \frac{M_p}{\mu} \lambda_m^2,$$

D — энергия диссоциации, M_p — приведенная масса атома и осциллятора, μ — приведенная масса осциллятора, λ_m — параметр, зависящий от соотношения масс атомов осциллятора. В рамках данной модели отношение $k_{VT}(M)\mu/[k_0(M)M_p]$ не должно зависеть от сорта инертного газа M . Согласно вычислениям [70], проведенным для $HeCl$, величина $k_{VT}\mu/(k_0M_p)$ равна 0,08 для He , Ar и 0,06 — для Ne , Kr . Таким образом, вычисленные значения $k_{VT}(M)\mu/[k_0(M)M_p]$, действительно, слабо зависят от M .

Как видно из табл. 2–4, один и тот же термин применялся по отношению к параметрам различных кинетических уравнений. Поэтому при использовании констант k_{VT} следует учитывать то, что различные кинетические модели могут по-разному объяснять одни и те же экспериментальные данные. Проиллюстрируем последнее утверждение следующим примером.

4.2. Интенсивность боковой люминесценции эксимерных молекул

Для изучения активных сред лазеров в ряде работ люминесценция электронно-возбужденных молекул наблюдалась в перпендикулярном к оси лазера направлении [7]. Впервые закономерности этой, так называемой боковой, люминесценции были объяснены с использованием феноменологической модели колебательной релаксации [21]. В рамках этой модели была получена формула для отношения интенсивностей люминесценции электронной полосы I в условиях лазерной генерации и без нее, —

$$\frac{I}{I_0} = \frac{N(\Phi)}{N(0)} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\Phi}{\Phi + \Phi'_s}. \quad (16)$$

Здесь

$$\Phi'_s = \Phi_s \frac{1 + \tau_u/\tau_v}{1 + \theta_0 \tau_u/\tau_v}, \quad (17)$$

$\Phi_s = h\nu/(\sigma\tau_u)$ — насыщающий световой поток, найденный с использованием простейшей двухуровневой схемы лазера [7, с. 46],

$$\beta = 1 + \theta_0 \frac{\tau_u}{\tau_v}. \quad (18)$$

В спектре люминесценции $XeF(B-X)$ можно выделить линии, соответствующие переходам с определенных

колебательных уровней XeF(B). Поэтому для отношения заселенностей колебательного уровня с энергией ε_0 была найдена формула, аналогичная (16):

$$\frac{n_0(\Phi)}{n_0(0)} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\beta_0}\right) \frac{\Phi}{\Phi + \Phi'_s}. \quad (19)$$

Здесь β_0 — параметр, зависящий от времени жизни верхнего и нижнего лазерного уровней, времен колебательной релаксации верхних и нижних уровней и распределений населенности этих уровней [7, с. 376].

Формулы (16), (19) многократно использовались для обработки экспериментальных данных и последующего расчета эффективности эксимерных лазеров. Так, измерение I/I_0 было проведено в активных средах эксимерных лазеров на KrF [21, 53], XeCl [49], ArF [52], а измерение $n_0(\Phi)/n_0(0)$ — в XeF-лазере [85]. Согласно (18), параметр β линейно зависит от константы скорости колебательной релаксации k_{VT} . Поэтому измерения β использовались для определения констант скорости колебательной релаксации в рамках феноменологической модели [21, 53, 49, 52].

Формулы, совпадающие с (16) и (19), были также получены с помощью диффузионной модели колебательной релаксации [70]. Однако зависимость величин Φ'_s и β от параметров электронно-колебательной релаксации k_{VT} , τ_u оказалась принципиально иной. А именно, насыщающий световой поток Φ'_s был определен формулами табл. 5, а параметры β и β_0 — выражениями

$$1 - \frac{1}{\beta} = \eta_{st}\eta_l, \quad 1 - \frac{1}{\beta_0} = \eta_l.$$

Здесь $\eta_{sp}(\varepsilon_0)$ и $\eta_{st}(\varepsilon_0)$ — соответственно квантовый выход спонтанного и предельный квантовый выход вынужденного излучения с колебательного уровня с энергией ε_0 . Эти параметры определены в следующем разделе. Множитель η_l учитывает вынужденные фотопереходы с нижнего лазерного уровня на верхний. Величина η_l зависит от τ — эффективного времени рассеяния нижнего лазерного уровня; τ_{ul} — времени перехода молекул RgX с верхнего на нижний лазерный уровень в результате спонтанного излучения и безызлучательной дезактивации или δ — вероятности перехода молекулы I_2 [86] из верхнего электронного состояния D' на нижний лазерный уровень (см. табл. 5). Согласно диффузионной модели релаксации, величина η_{st} примерно равна параметру η^v (12), который по порядку величины можно оценить как $(T/\varepsilon^*)^{\tau_v/\tau_u}$. Таким образом, учет неравновес-

ного распределения молекул по колебательным уровням приводит к более сложной, чем (18), зависимости β от k_{VT} и τ_u . Кроме того β зависит не только от k_{VT} , τ_u и τ , но и от энергии образования электронно-возбужденных молекул ε^* .

Таким образом, феноменологическая [21] и диффузионная [70] модели дают совпадающую формулу для зависимости интенсивности боковой люминесценции от светового потока Φ . Однако определения насыщающего светового потока Φ'_s и других параметров уравнений (16) и (19) в [70] существенно отличаются от общепринятых (17), (18) [7–10, 21, 22, 49–55].

5. Квантовые выходы спонтанного и вынужденного излучения

Процесс релаксации электронно-возбужденных молекул с высоких на нижние колебательные уровни сопровождается потерей части возбужденных молекул. Данные потери приводят, в частности, к снижению эффективности или невозможности генерации света в активных средах лазеров. Вычисление эффективности лазеров является поэтому одним из наиболее важных приложений теории. В настоящее время накоплен обширный материал по эффективности эксимерных лазеров. Закономерности, обнаруженные экспериментально, можно использовать для проверки сделанных теоретических приближений.

5.1. Квантовый выход спонтанного излучения

Влияние процесса колебательной релаксации на эффективность эксимерных лазеров в рамках диффузионной модели было изучено в ряде работ [63–66, 68–70]. Так, в исследовании [63] квантовый выход спонтанного излучения $\eta_{sp}(\varepsilon_v)$ был определен как отношение числа фотонов, спонтанно излученных с v -го колебательного уровня i -го электронного состояния, к числу образованных молекул N . Вычисления показали, что η_{sp} по порядку величины равна произведению двух сомножителей: (τ_u/τ_r) и η^v .

Наиболее важным выводом теории является предсказываемая немонотонная зависимость η_{sp} от давления буферного газа p . Действительно, фактор η^v сильно зависит от параметра $\kappa \equiv \tau_v/\tau_u$. Если пренебречь тушением эксимеров в столкновениях с двумя молекулами (атомами) буферного газа M , то значение κ примерно равно

$$\frac{k_M}{k_{VT}} + \frac{1}{k_{VT}\tau_r} \frac{1}{[M]},$$

где k_M — константа скорости тушения эксимерных молекул частицами M , τ_r — излучательное время жизни. Таким образом, при увеличении $[M]$ параметр κ уменьшается, а фактор $\eta^v(\kappa) \simeq (T/\varepsilon^*)^\kappa$ — возрастает с насыщением при $[M] \gg (k_M\tau_r)^{-1}$. В то же время другой, зависящий от $[M]$, сомножитель $\tau_u/\tau_r \simeq 1/(1 + k_M\tau_r[M])$ — убывающая функция $[M]$. Следовательно, произведение η^v и τ_u/τ_r немонотонно зависит от p . Предсказываемая зависимость η_{sp} от давления буферного газа проиллюстрирована с помощью рис. 4. На этом рисунке приведена $I_{sp}(p) = \eta_{sp}(p)R$ — интенсивность спонтанного излучения $I_2(D' \rightarrow A')$ в газовых смесях, возбуждаемых некогерентным ультрафиолетовым излучением с темпом накачки R , который не зависит от p . Комментарии

Таблица 5. Параметры формул (16), (19), (21)*

Параметр	RgX(B → X)-лазер	I ₂ (D' → A')-лазер
$\frac{\Phi'_s}{\Phi_s}$	$\frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}} \frac{\tau_u}{\tau_r} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{ul}} + \frac{\tau}{\tau_r} \frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}}\right)^{-1}$	$\frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}} \frac{\tau_u}{\tau_r} \left(1 + \frac{\tau}{\tau_r} \frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}}\right)^{-1}$
η_l	$\left(1 - \frac{\tau}{\tau_{ul}}\right) \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{ul}} + \frac{\tau}{\tau_r} \frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}}\right)^{-1}$	$\left(1 - \frac{\delta}{\tau_r} \frac{\tau}{\eta_{sp}}\right) \left(1 + \frac{\tau}{\tau_r} \frac{\eta_{st}}{\eta_{sp}}\right)^{-1}$
$\frac{\gamma}{\gamma'}$	$1 - \frac{\tau}{\tau_{ul}}$	$1 - \frac{\delta}{\tau_r} \frac{\tau}{\eta_{sp}}$

* В таблице $\tau_r^{-1} \equiv (g_i/\sum_i g_i) A_{i-1}$, A_{i-1} — коэффициент Эйнштейна для перехода между электронными состояниями i и l , $\eta_{sp} \equiv \eta_{sp}(\varepsilon_0)$, $\eta_{st} \equiv \eta_{st}(\varepsilon_0)$.

руя зависимость η_{sp} от p , следует отметить, что для эксимеров галогенидов инертных газов важны трехчастичные реакции тушения со скоростями $k_M^M[M][M]$. В этом случае

$$\kappa \simeq \frac{k_M}{k_{VT}} + (k_{VT}\tau_r)^{-1} \frac{1}{[M]} + \frac{k_M^M}{k_{VT}} [M],$$

и, следовательно, фактор η^v — немонотонная функция p .

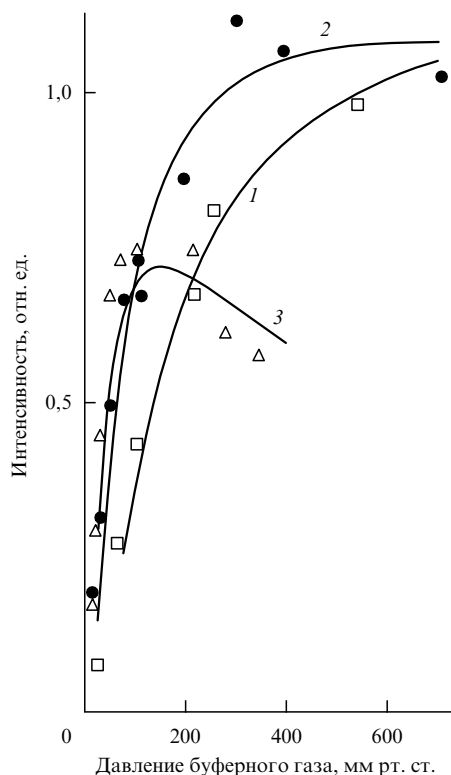


Рис. 4. Расчетная (кривые) [64] и измеренная (точки) [87] зависимости интенсивности спонтанной люминесценции $I_2(D' \rightarrow A')$ от давления буферного газа: 1 и \square — CF_4 , 2 и \bullet — C_3F_8 , 3 и \triangle — C_5F_{12} .

5.2. Предельный квантовый выход вынужденного излучения

Важной характеристикой лазера является предельный квантовый выход вынужденного излучения η_{st} . Этот параметр был введен как максимально возможное отношение числа когерентно излученных фотонов к числу образованных молекул [63, 64]. Предельный квантовый выход η_{st} соответствует насыщению лазерного перехода, нулевой заселенности нижнего лазерного уровня и отсутствию поглощения в активной среде. Формула для η_{st} может быть записана в виде

$$\eta_{st}(\varepsilon_v) = \frac{\eta^v}{G(a, 1; \varepsilon_v/T)}, \quad (20)$$

где G — вырожденная гипергеометрическая функция второго рода [88].

Предельные квантовые выходы η_{sp} и η_{st} по порядку величины равны η^v . Однако значение η_{st} может в несколько раз превышать значение η_{sp} . Данное свойство проиллюстрировано с помощью рис. 5, на котором $\eta_{st}(p)$ и $\eta_{sp}(p)$ соответствуют переходу $I_2(D', v = 0 \rightarrow A')$ [64].

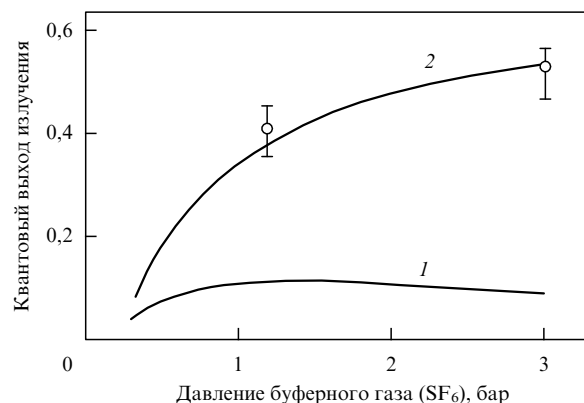


Рис. 5. Квантовые выходы спонтанного η_{sp} (кривая 1) и вынужденного η_{st} (20) (кривая 2) излучения для перехода $I_2(D', v = 0 \rightarrow A')$. Экспериментальные значения соответствуют параметрам $I_2(D' \rightarrow A')$ -лазера [89].

5.3. Квантовый выход излучения эксимерного лазера

В недавнем исследовании [70] была предложена более детальная модель колебательной релаксации электронно-возбужденных молекул в активных средах молекулярных лазеров на электронных переходах. В этой модели было учтено насыщение коэффициента усиления света и конечное время опустошения нижнего лазерного уровня. Квантовый выход излучения лазера η вычислялся как отношение удельного числа лазерных фотонов, покидающих резонатор за 1 с, к темпу накачки возбужденных молекул. Решение кинетического уравнения позволило определить η в виде:

$$\eta = \eta_{st}(\varepsilon_0) \eta_l \eta_{em}. \quad (21)$$

Здесь

$$\eta_{em} \equiv \frac{\Phi}{\Phi + \Phi'_s} - \frac{1}{\gamma'} \frac{\Phi}{\Phi'_s}.$$

В таблице 5 приведены формулы для η_l , Φ'_s/Φ_s и γ'/γ , где γ — отношение коэффициента усиления слабого сигнала $g_0 = R\sigma A_{i-l}(g_i/\sum_i g_i)\eta_{sp}$ к коэффициенту световых потерь α .

Таким образом, квантовый выход излучения представим в виде произведения трех множителей. Множитель η_{st} учитывает влияние возбуждения, VT-релаксации и тушения молекул в верхнем электронном состоянии. Множитель η_{em} называется квантовым выходом вывода излучения и учитывает зависимость η от Φ и γ . Множитель η_l учитывает вынужденные фотопереходы с нижнего лазерного уровня на верхний. Хотя формула для η_{em} и имеет обычный вид [7], параметры Φ'_s и γ' зависят от скорости электронно-колебательной релаксации в верхнем электронном состоянии, а также кинетики заселения и опустошения нижнего лазерного уровня. Значения Φ'_s были измерены в ряде экспериментов.

Следует отметить, что при обработке экспериментальных данных первоначально использовались другие определения насыщающего светового потока: $\Phi'_s = \Phi_s$ и (17). Эти качественные различия обусловлены предварительными предположениями о характере распределения молекул по колебательным уровням в моделях [7, 21]. Так, если заселен только один уровень верхнего элект-

ронного состояния, то в качестве Φ'_s , действительно, необходимо использовать $h\nu/(\sigma\tau_u)$. Формула (17) была получена с помощью феноменологической модели релаксации [21]. В этой модели пренебрегают изменениями колебательных распределений в области высоких колебательных уровней (см. предыдущий раздел).

Из формулы для η_{em} , в частности, следует, что оптимальным для вывода лазерного излучения является такой коэффициент отражения зеркал, при котором

$$\Phi = \Phi_0 \equiv \Phi'_s (\sqrt{\gamma'} - 1). \quad (22)$$

При $\Phi = \Phi_0$ квантовый выход η достигает своего максимального значения

$$\eta_{\max} = \eta_{st}(\epsilon_0)\eta_l \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\gamma'}}\right)^2. \quad (23)$$

Приведенные формулы позволили изучить зависимость η от времени расселения нижнего лазерного уровня [70]. Учет влияния τ на η особенно важен для XeF(B–X)-лазера. В этом лазере нижний лазерный уровень — это связанное состояние с энергией диссоциации [90] $D \simeq 1200 \text{ см}^{-1}$. Поскольку скорость диссоциации XeF(X) возрастает с увеличением T , активную среду лазера разогревали [85, 91–94]. При этом увеличивалась внутренняя эффективность лазера η_{int} , связанная с η соотношением: $\eta_{int} = (h\nu/E)\eta$, где $h\nu$ — энергия излучаемого фотона, E — энергия, затрачиваемая на образование одной электронно-возбужденной молекулы (табл. 6).

Таблица 6. Температурная зависимость внутренней эффективности XeF-лазера при давлении газа $p = 3 \text{ бар}$

Смесь	$\eta_{int}, \%$ $T = 300 \text{ К}$	$T, \text{ К}$	$\eta_{int}(T), \%$	$\frac{\eta_{int}(T)}{\eta_{int}(300 \text{ К})}$	Литература
NF ₃ –Xe–Ne	1,8	450	5,5	3,1	[91]
		500	5,2	2,9	
NF ₃ –Xe–Ne	—	500	—	1,5*	[85]
F ₂ –Xe–Ne	$2,0 \pm 0,1$	450	$3,5 \pm 0,3$	1,7	[93]
NF ₃ –Xe–Ne	2,0	450	3,2	1,6	[93]
NF ₃ –Xe–Ne	4,7	425	6,0	1,3	[94]
		475	5,7	1,2	

* Определено из (19) посредством измерения интенсивности боковой люминесценции для перехода $B(v' = 0) \rightarrow X(v'' = 3)$ с $\lambda = 353 \text{ нм}$.

В большинстве работ в спектре излучения XeF-лазера при $T = 300 \text{ К}$ наиболее интенсивной была линия с $\lambda = 353 \text{ нм}$, соответствующая переходу $B, v' = 0 \rightarrow X, v'' = 3$. При $T \simeq 450 \text{ К}$ выходная энергия лазера распределяется примерно одинаково между линией с $\lambda = 353 \text{ нм}$ и двумя линиями переходов $B, v' = 0 \rightarrow X, v'' = 2$ и $B, v' = 1 \rightarrow X, v'' = 4$ с $\lambda = 351 \text{ нм}$. Следовательно, для оценок η в качестве τ можем использовать вычисленное [90] время расселения четвертого ($v'' = 3$) колебательного уровня XeF(X). Согласно кинетическому исследованию [90], произведение τ на концентрацию атомов неона N равно $4,5 \text{ нс} \cdot \text{ам}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $1,2 \text{ нс} \cdot \text{ам}$ при $T = 450 \text{ К}$.

Данные значения $N\tau$ и результаты исследования XeF-лазера [85] позволяют оценить значение параметра η_l . Как было показано [85], основной причиной дезактивации XeF(B) является взаимодействие с электронами, и $\tau_u = 3,8 \text{ нс}$, $\tau_{ul} = 4,4 \text{ нс}$. Так как в широком диапазоне 6 УФН, т. 168, № 4

$\kappa = 0,2 \div 0,4$ выполняется приближенное равенство $(\tau_r/\tau_u)\eta_{sp} \approx 0,8\eta_{st}$, то при $T = 300 \text{ К}$ имеем $\eta_l = 0,65$. Если учесть только излучательные переходы между верхним и нижним лазерными уровнями, т.е. принять $\tau_{ul} = \tau_r = 16 \text{ нс}$, то вычисление даст примерно то же значение $\eta_l = 0,57$. Таким образом, при $T = 300 \text{ К}$ в результате неполного опустошения нижнего лазерного уровня эффективность XeF-лазера снижается примерно в два раза.

При повышении температуры активной среды величина η_l увеличивается. Так, расчет для $T = 450 \text{ К}$ при $\tau_{ul} = 4,4 \text{ нс}$ дает $\eta_l(450 \text{ К})/\eta_l(300 \text{ К}) = 1,53$ (при $\tau_{ul} = \tau_r$ имеем $\eta_l(450 \text{ К})/\eta_l(300 \text{ К}) = 1,36$). Найденное увеличение η_l хорошо согласуется с экспериментальными температурными зависимостями η_{int} (см. табл. 6). Отметим, однако, что при увеличении T изменяется не только η_l . Происходит изменение коэффициента поглощения УФ излучения α [7]. Кроме того, η_{st} также зависит от T . В рассматриваемой модели характерное время τ входит не только в формулу для η_l , но определяет также Φ_0 — оптимальный для вывода излучения световой поток, а также величину γ' (см. (22), (23)). Возможно, частично с этим связано падение η_{int} при увеличении T выше 450 К в экспериментах с фиксированным R (см. табл. 6).

Формулы для η_{sp} , η_{st} и η были использованы для изучения активных сред ряда эксимерных лазеров. При теоретическом исследовании люминесценции $I_2(D' \rightarrow A')$ были определены параметры k_{VT} и k_Q молекулы $I_2(D')$ [64]. Значения этих параметров использовались для вычисления квантового выхода вынужденного излучения $I_2(D' \rightarrow A')$ -лазера. Аналогичным образом были изучены оптические свойства эксимерной молекулы KrF(B). Были проведены аналитические вычисления эффективности KrF-лазера [66, 68] и коэффициента усиления света в KrF-усилителе [69]. Зависимость η от времени опустошения нижнего лазерного уровня проиллюстрирована на примере температурной зависимости КПД XeF-лазера [70].

Важной особенностью эксимерного лазера является резкое снижение эффективности заселения нижних колебательных уровней, наблюдаемое при понижении давления буферного газа p . Это свойство видно из рис. 4 и 5. В частности, согласно диффузионной модели колебательной релаксации, эффективность образования верхнего лазерного уровня в KrF(B–X)-лазере резко падает при давлениях буферного газа около $0,1 \text{ бар}$. Данный вывод хорошо согласуется с недавними измерениями коэффициента усиления излучения KrF(B–X) в смесях Kr и F₂, возбуждаемых электронным пучком при $p = 50 \div 200 \text{ мбар}$ [95] и продольным электрическим разрядом при $p = 130 \div 530 \text{ мбар}$ [96].

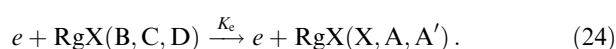
В литературе известны упрощенные модели колебательной релаксации эксимерных молекул [7–10, 19, 21, 22, 49–55]. В этих моделях колебательная релаксация учитывается с помощью введения дополнительного подгоночного параметра k_{VT} . Использование такого феноменологического подхода при вычислении квантовых выходов спонтанного и вынужденного излучения приводит к тому, что игнорируется ряд важных физических эффектов. А именно, упрощенные модели неадекватно описывают зависимость квантовых выходов излучения от давления, температуры и состава газа. Ими принципиально нельзя описать различные механизмы образования электронно-возбужденных молекул.

Другими словами, в некоторых случаях принципиально важно моделировать кинетику релаксации эксимерных молекул с учетом последовательного заселения большого числа колебательных состояний.

6. Индуцированные электронами переходы в эксимерах галогенидов инертных газов

6.1. Взаимодействие эксимерных молекул с электронами

Образование активной среды эксимерного лазера сопровождается взаимодействием эксимерных молекул с электронами плазмы, которая создается электрическим разрядом или электронным пучком. Электроны участвуют в нескольких релаксационных процессах. Основным процессом является тушение эксимеров электронным ударом [97]:



Константы скорости тушения K_e для ArF^* , KrF^* и XeCl^* были определены в экспериментах [98, 49, 99] и имели порядок $10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Для вычисления K_e было использовано несколько теоретических моделей.

Чтобы оценить K_e по порядку величины, можно использовать борновское приближение [100, 101, 2]. Оно дает завышенные значения сечения неупругого рассеяния электронов, если энергия перехода сравнима с кинетической энергией электронов. Именно такое соотношение энергий имеет место в плазме эксимерных лазеров. Поэтому в [102] было проведено более точное вычисление сечений рассеяния электронов в реакциях (24) с помощью модифицированного метода прицельного параметра и волновых функций электронов молекул KrF и XeF .

На основе полуэмпирического способа расчета сечения возбуждения оптически разрешенных состояний электронным ударом [103] для константы скорости тушения было получено выражение [97]

$$K_e = 1,1 [\text{см}^{-1/2}] \frac{\lambda^{7/2}}{\tau_{nm}}, \quad \frac{1}{\tau_{nm}} \equiv \frac{g_m f_{mm} 8\pi^2 e^2}{g_n m c \lambda^2} . \quad (25)$$

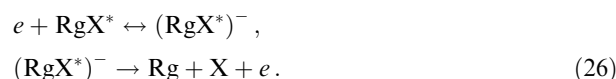
Здесь λ , f_{mm} — соответственно длина волны и сила осциллятора перехода, τ_{nm} — время жизни. Выражение (25) применимо, если кинетическая энергия электронов мала по сравнению с энергией перехода. Сравнение значений K_e , вычисленных различными методами, с экспериментальными данными проводится в табл. 7. Видно, что экспериментальные и расчетные данные

Таблица 7. Константы скорости тушения эксимерных молекул электронами

RgX	$K_e, 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$		
	Эксперимент [98, 49, 99]	Расчет [102]	Расчет по (25)
ArF	23	—	0,9
KrF	20*	3*	1,1
XeF	40	7	1,8
XeCl	—	—	1,4

* Более точное значение K_e лежит в пределах $(3 \div 6) \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (см. текст).

отличаются друг от друга. Это расхождение было объяснено наличием дополнительного механизма тушения [97]. А именно, было изучено образование связанного состояния электрона и молекулы [104, 105] с последующей пеннинговской ионизацией:



Для константы скорости тушения в реакциях (26) была получена формула [97]:

$$K_e = \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{\hbar \Gamma_1}{\sqrt{T} \omega} \exp \left(- \frac{U_0}{T} \right) , \quad (27)$$

где $\hbar \omega$ — колебательный квант автоионизационного состояния, U_0 — энергия возбуждения нижнего автоионизационного состояния, Γ_1 — ширина автоионизационного уровня, отвечающего распаду на электрон и RgX^* . Подбирая соответствующее значение Γ_1 , можно согласовать экспериментальные и теоретические значения K_e .

Для эксимера KrF^* был проведен повторный, более строгий, анализ как экспериментальных, так и теоретических данных [106]. Был сделан вывод, что измерения [98] и вычисления [102] дают одинаковую константу скорости реакции (24): $K_e(E/N) = (3 \div 6) \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, где E/N — отношение напряженности электрического поля к концентрации частиц.

В активных средах эксимерных лазеров на переходах XeF и XeCl электроны могут играть и положительную роль, ускоряя расселение нижнего лазерного уровня в реакциях диссоциации и колебательной релаксации $\text{RgX}(\text{X})$ [107].

Электроны плазмы оказывают значительное влияние на колебательное распределение стабильных молекул. Это может проявляться в особенностях кинетики активных сред. Так, учет каскадного заселения колебательных уровней HCl с $v = 0 \div 3$ при столкновениях с электронами позволил теоретически объяснить экспериментальные данные, полученные для XeCl -лазера [82, 108–113]. Аналогично, в модели ArF -лазера [114] учитывались колебательное возбуждение F_2 электронами и прилипание электронов к колебательно-возбужденной молекуле F_2 . Влияние зависимости константы скорости диссоциативного прилипания от степени колебательного возбуждения приводит к прилипательно-колебательной неустойчивости разряда [115].

Кроме реакций тушения (24), (26) электроны вызывают переходы между электронными и колебательными состояниями молекул $\text{RgX}(\text{B}, \text{C}, \text{D})$.

При численном моделировании XeCl -лазера [51] учитывалась колебательная релаксация эксимеров $\text{XeCl}(\text{B}, \text{C})$ на электронах. А именно, заселенности нижних колебательных состояний $\text{XeCl}(\text{B})$ и $\text{XeCl}(\text{C})$ вычислялись по уравнениям типа (2), в правые части которых были включены слагаемые вида $-k_{ve} n_e (n_0 - \theta_e N)$, где n_e — концентрация электронов,

$$\theta_e \equiv \exp \left(- \frac{\varepsilon_0}{T_e} \right) \left[\sum_v \exp \left(- \frac{\varepsilon_v}{T_e} \right) \right]^{-1} .$$

Подгоночный параметр k_{ve} обычно называли константой скорости Ve -релаксации. Численное значение

$k_{ve}(\text{XeCl}) = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ было найдено при вычислении отношения интенсивностей люминесценции $\text{XeCl}(\text{B} \rightarrow \text{X})$ и $\text{XeCl}(\text{C} \rightarrow \text{A})$, измеренного в [49]. Аналогичный подход использовался при моделировании колебательной релаксации эксимерных молекул галогенидов инертных газов [56]. При сравнении квантовых выходов генерации эксимерных лазеров, найденных экспериментально [116–118] и теоретически [56], были определены константы скорости Ve -релаксации: $k_{ve}(\text{KrF}) = (2 \div 3) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k_{ve}(\text{XeCl}) = 5 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Анализ влияния электронов на колебательные и электронные ($\text{B}, \text{C} \leftrightarrow \text{D}$) переходы в эксимерах RgX был проведен в [71] без использования каких-либо подгоночных параметров.

6.2. Влияние электронов на кинетику колебательной релаксации

В плазме эксимерных лазеров кинетическая энергия электронов значительно превышает энергию колебательных переходов эксимеров $\hbar\omega_{mm}$. Поэтому для вычисления сечения неупругого рассеяния электронов можно применить метод Бете–Борна. При этом константа скорости перехода из состояния m с энергией E_m в состояние n с энергией E_n будет пропорциональна квадрату дипольного момента перехода μ_{mn} [71]:

$$k_{mn} = \frac{16\sqrt{\pi} \mu_{mn}^2}{3a\sqrt{2T_e m_e}} \exp\left(\frac{E_m - E_n}{2T_e}\right) K_0\left(\frac{|E_m - E_n|}{2T_e}\right). \quad (28)$$

Здесь a — боровский радиус, m_e — масса электрона, $K_0(x)$ — модифицированная функция Бесселя (предполагается, что электроны имеют максвелловское распределение по скоростям с температурой T_e).

Формула (28) применима при малых значениях параметра Мессии [100] $\delta = \omega_{mn}l/v$, где l — характерный размер молекулы, v — скорость налетающей на молекулу частицы. В плазме эксимерных лазеров критерий $\delta \ll 1$ для электронов выполняется. Вычисление δ для рассеяния ионов в тех же условиях дает $\delta \gg 1$. Вследствие этого в плазме эксимерных лазеров воздействие иона на эксимерную молекулу близко к воздействию соответствующей нейтральной частицы. Отметим, что в формуле (28) учтено только взаимодействие электрона с дипольным моментом молекулы. Учет квадрупольного и поляризационного взаимодействий в настоящее время практически невозможен из-за отсутствия необходимых данных. У электроотрицательных молекул RgX , в принципе, возможен механизм колебательного возбуждения через автоионизационное состояние отрицательного иона $(\text{RgX}^*)^-$ [97, 101].

Формула (28) позволяет оценить влияние электронов плазмы на кинетику переходов с малой передачей энергии. В частности, с помощью (28) была изучена роль электронов в кинетике колебательной релаксации эксимерных молекул.

Уравнение колебательной релаксации (7) легко обобщить на случай, когда релаксация обусловлена столкновениями молекул не только с атомами (молекулами) буферного газа, но и электронами. Очевидно, в этом случае поток

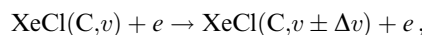
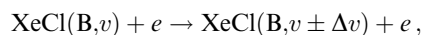
в (7) следует заменить на $j + j_e$, где

$$j_e \equiv -k_{ve}n_e T_e \varepsilon \rho \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{f}{\rho} + \frac{f}{T_e \rho} \right), \quad (29)$$

k_{ve} — константа скорости колебательной релаксации на электронах. При взаимодействии эксимерных молекул RgX^* с электронами вероятности прямых ($v \rightarrow v-1$) и обратных ($v \leftarrow v-1$) переходов близки, так как T_e намного больше, чем колебательный квант молекулы $\hbar\omega$. В этом случае для расчета k_{ve} следует использовать выражение [36, 43]

$$\frac{1}{2} \sum_n (\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2 k_{mn} = k_{ve} \varepsilon_m T_e \quad (\varepsilon_m \ll D). \quad (30)$$

В качестве примера проанализируем колебательную релаксацию молекулы XeCl на электронах. Рассмотрим переходы между колебательными уровнями одного электронного состояния:



где $\Delta v = 1, 2, 3$. Необходимые для вычислений значения μ_{mn} были найдены в [71] с использованием теоретических расчетов [119]. Для переходов между соседними колебательными уровнями $\text{XeCl}(\text{B}, \text{C})$ имеем $E_v - E_{v-1} = \hbar\omega \simeq 0,02 \text{ эВ}$ и $\mu_{v,v-1}^2 \simeq 0,2v \text{ Д}^2$ ($1 \text{ Д} = 10^{-18} \text{ ед. СГС}$). При типичном значении $T_e = 3 \text{ эВ}$ константы скорости этих переходов равны $k_{v,v-1} \simeq k_{10}v$, где $k_{10} \simeq 2 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Константа скорости Ve -релаксации — параметр формулы (29), который определяется выражением (30), — отличается от k_{10} . Численное значение k_{ve} можно оценить как

$$k_{ve} \simeq \frac{\hbar\omega}{T_e} k_{10}. \quad (31)$$

В рассматриваемом примере $k_{ve} = 2,5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для C -состояния и $k_{ve} = 3,2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для B -состояния XeCl . Для столкновительно смешанных состояний B и C (при давлениях буферного газа $p \geq 0,1 \text{ бар}$) имеем $k_{ve} = 2,9 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [71].

Сравнивая эту константу с константами, введенными при моделировании люминесценции XeCl , обнаруживаем, что подгоночные параметры [56, 51] превышают значение [71] соответственно на три и четыре порядка величины. Как и в случае констант k_{VT} из табл. 2–4, различие констант k_{ve} обусловлено их использованием в разных кинетических моделях. Константа k_{ve} из [71] должна входить в кинетическое уравнение (7), а константы k_{ve} из [56, 51] — в уравнения типа (2).

В [56, 71] была оценена роль электронов в колебательной релаксации эксимерных молекул. Найдем, следуя [71], степени ионизации плазмы $\alpha \equiv n_e/[M]$, при которых влиянием электронов на кинетику колебательной релаксации можно пренебречь. В рамках диффузионной модели искомые значения α , очевидно, должны определяться условием

$$|j_e| \ll |j|, \quad (32)$$

где j_e — поток (29), j — поток, найденный без учета влияния электронов.

В области высоких колебательных уровней ($\varepsilon \gg T$) функция распределения (10) является плавной, и выполняется приближенное равенство [63]

$$\frac{1}{f} \frac{df}{d\varepsilon} \approx \frac{\alpha - 1}{\varepsilon}.$$

Неравенство (32) при этом приобретает вид: $\alpha \ll k_{VT}/k_{Ve}$. В области нижних колебательных уровней, согласно (10), имеем

$$\frac{1}{f} \frac{df}{d\varepsilon} = -\frac{1}{T_v}.$$

Отсюда следует более жесткое условие на α :

$$\alpha \ll \frac{T}{T_e} \frac{k_{VT}}{k_{Ve}} \approx \frac{T}{\hbar\omega} \frac{k_{VT}}{k_{10}}. \quad (33)$$

Как следует из приведенных выше данных, отношение k_{VT}/k_{Ve} по порядку величины равно 10^{-1} при $T/T_e \approx 10^{-2}$. В плазме эксимерных лазеров обычно $\alpha = 10^{-6} \div 10^{-5}$ [7], поэтому критерий (33) выполняется. Таким образом, в обычных условиях электроны плазмы не оказывают существенного влияния на кинетику колебательной релаксации эксимерных молекул.

Здесь следует, однако, отметить, что в недавних экспериментах [120, 121] образование эксимерных молекул проводилось в плазме с $\alpha \approx 0,1$. При таких условиях скорость колебательной релаксации эксимеров на электронах сравнима и даже превышает скорость VT-релаксации эксимеров на атомах буферного газа.

6.3. Переходы между В-, С- и D-состояниями RgX

В рамках модели Бете–Борна с использованием (28) была изучена также кинетика переходов между колебательными уровнями электронных В-, С- и D-состояний RgX при столкновениях молекул с электронами. Необходимые для расчетов k_{mn} значения $E_m - E_n$ и $\mu_{mn}^2 = \mu^2 q_{v'v''}$, где $q_{v'v''}$ — фактор Франка–Кондона ($\sum_{v''} q_{v'v''} = 1$), были вычислены в [122] по данным [119, 123]. Расчетные значения параметров приведены в табл. 8. В активных средах эксимерных лазеров состояния В и С столкновительно-связаны, поэтому для перехода из этих состояний имеем $k_{B,C \rightarrow D} = (k_{B \rightarrow D} + k_{C \rightarrow D})/2$. В частности, для молекулы XeCl $k_{B,C \rightarrow D} \approx 0,8 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [71]. Это теоретическое значение совпадает с экспериментальным [124].

Константа скорости $k_{B,C \rightarrow D}$ позволяет оценить влияние электронов на заселенность D-состояния эксимерной молекулы RgX. В простейшей кинетической модели для расчета заселенностей RgX(D) — N_1 и RgX(B, C) — N_2 ис-

пользуются следующие уравнения баланса [124]:

$$\begin{aligned} (A_1 + Q_1 + K_{12})N_1 - K_{21}N_2 &= R_1, \\ -K_{12}N_1 + (A_2 + Q_2 + K_{21})N_2 &= R_2. \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь A_1 — коэффициент Эйнштейна для перехода $D \rightarrow X$, A_2 — полусумма коэффициентов Эйнштейна для переходов $B \rightarrow X$ и $C \rightarrow A$, Q_1, Q_2 — вероятности безызлучательной дезактивации молекул RgX(D) и RgX(B, C) в 1 с, $K_{21} = k_{B,C \rightarrow D} n_e$ и $K_{12} = K_{21} \exp(\Delta E/T_e)$ ($\Delta E \equiv T_D - T_B$, $\Delta E = 1,3 \text{ эВ}$ для RgX = XeCl) — вероятности прямых и обратных переходов RgX(B, C) + $e \leftrightarrow$ RgX(D) + e ; R_1, R_2 — скорости заселения RgX(D) и RgX(B, C) соответственно. Согласно (34), имеем

$$\frac{N_1}{N_2} = b \frac{A_2 + Q_2 + K_{21}(1 + 1/b)}{A_1 + Q_1 + K_{12}(1 + b)}, \quad (35)$$

где $b = R_1/R_2$ — доля молекул RgX, образовавшихся в состоянии D.

Согласно (35), электроны плазмы эксимерных лазеров при типичных концентрациях $n_e \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [7, 124] вызывают заселение состояния RgX(D), причем зависимостью [RgX(D)] от n_e нельзя пренебречь ни при каком значении b . В частности, в активной среде [20] при концентрации электронов $n_e = (2 \div 3) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ концентрация молекул KrF(D) составляла 15–20 % концентрации [KrF(B)].

7. Моменты колебательного распределения

7.1. Средняя колебательная энергия

Одним из преимуществ аналитического решения кинетического уравнения (7) является простота вычисления моментов функции распределения, таких как

$$\langle \varepsilon^n \rangle = \frac{\int_0^D d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} dt \varepsilon^n f(\varepsilon, t)}{\int_0^D d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} dt f(\varepsilon, t)}. \quad (36)$$

Действительно, в некоторых случаях необходимо знать не саму функцию $f(\varepsilon, t)$, а $\langle \varepsilon^n \rangle$, поскольку, численные значения первого и второго моментов $\langle \varepsilon \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle$ наиболее наглядно показывают, насколько реальные колебательные распределения отклоняются от равновесного.

При изучении колебательной релаксации эксимерных молекул зависимость B и τ_u от ε , как правило, неизвестна. Было выяснено, однако, что измеряемые величины обычно слабо зависят от конкретного вида $B(\varepsilon)$ и $\tau_u(\varepsilon)$ [65, 69]. Это позволяет пренебрегать зависимостью τ_u и ρ от ε и аппроксимировать $B(\varepsilon)$ линейной функцией (8). Использование этих приближений дает возможность найти аналитическое решение уравнения Фоккера–Планка в виде разложения по полиномам Лагерра:

$$f(\varepsilon, t) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \sum_n a_n(t) L_n\left(\frac{\varepsilon}{T}\right).$$

Моменты $\langle \varepsilon \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle$ будут выражаться через коэффициенты разложения a_2 и a_1 . Для накачки

$$r(\varepsilon, t) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} t_e} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{t_e}\right)^2\right] \delta(\varepsilon - \varepsilon^*), \quad (37)$$

Таблица 8. Реакции взаимодействия эксимерных молекул с электронами

RgX	Переход	$E_m - E_n$, эВ	μ , Д	q_{00}	k_{mn} , $\text{см}^3 \text{ с}^{-1}$
KrF	B, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–0,73	0,59	0,82	$1,1 \times 10^{-8}$
	C, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–0,63	0,26	0,93	$2,6 \times 10^{-9}$
XeF	B, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–1,35	1,01	0,76	$1,9 \times 10^{-8}$
	C, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–1,30	0,48	0,75	$4,5 \times 10^{-9}$
XeCl	B, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–1,35	0,71	0,88	$1,1 \times 10^{-8}$
	C, $v' = 0 \rightarrow D, v'' = 0$	–1,28	0,31	0,88	$2,2 \times 10^{-9}$

в частности, имеем [72]

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\kappa \varepsilon^* + T}{1 + \kappa}, \quad \langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{\kappa (\varepsilon^*)^2}{2 + \kappa} + \frac{4(\kappa \varepsilon^* + T)T}{(2 + \kappa)(1 + \kappa)}. \quad (38)$$

Сравним данные моменты с соответствующими характеристиками высокотемпературного бoльцмановского распределения,

$$f_B(\varepsilon) = \frac{N}{T_v} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_v}\right). \quad (39)$$

Вычисление средних значений ε^n для (39) дает

$$\langle \varepsilon \rangle_0 = T_v, \quad \langle \varepsilon^2 \rangle_0 = 2T_v^2. \quad (40)$$

Значения $\langle \varepsilon \rangle$, определяемые формулами (40) и (38), часто отличаются друг от друга на порядок величины. Проиллюстрируем данное утверждение следующими оценками. В недавнем эксперименте [59] осуществлялось импульсное образование молекул $\text{XeCl}(\text{B}, \text{C})$ с колебательной энергией $\varepsilon^* \simeq 1,2$ эВ. Изучение вклада отдельных колебательных уровней с $v = 0 \div 5$ в усредненный по времени спектр люминесценции $\text{XeCl}(\text{B} \rightarrow \text{X})$ позволило определить $T_v = 500$ К. Здесь следует отметить, что реальное распределение (10) имеет такой же вид, как и бoльцмановское распределение (39), но формула (10) применима в узком интервале ε . Если значение параметра T_v известно, по формуле (11) можно определить и значение τ_v/τ_u . В рассматриваемом примере $\kappa = 0,4$. Далее из (38) следует, что $\langle \varepsilon \rangle = 0,34$ эВ. Это значение $\langle \varepsilon \rangle$ в восемь раз больше, чем измеренная колебательная температура $T_v = 500$ К и $\langle \varepsilon \rangle_0$.

Для эксимерных молекул, образующихся в активных средах эксимерных лазеров, характерны еще более высокие значения $\langle \varepsilon \rangle$. Действительно, активные среды эксимерных лазеров возбуждаются электронным пучком или электрическим разрядом. При таком способе накачки молекулы RgX образуются, в основном, вблизи границы диссоциации с $\varepsilon^* \simeq D = 4 \div 5$ эВ. Для характерного значения $\kappa = 0,3$ имеем $\langle \varepsilon \rangle \simeq 1$ эВ. Таким образом, вычисление $\langle \varepsilon \rangle$ показывает, что на практике значительная часть эксимерных молекул заселяет высокие колебательные уровни.

7.2. Динамика колебательного распределения при импульсном возбуждении

Изучим более детально динамику колебательного распределения при импульсном возбуждении высоких колебательных уровней. Для этого проанализируем результаты вычислений [67, 72] зависящих от времени моментов

$$\bar{\varepsilon}^n(t) = \frac{\int_0^D \varepsilon^n f(\varepsilon, t) d\varepsilon}{\int_0^D f(\varepsilon, t) d\varepsilon}. \quad (41)$$

Используя те же приближения, что и в разделе 7.1, для темпа накачки

$$r(\varepsilon, t) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\Delta_0} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^*}{\Delta_0}\right)^2\right] \delta(t)$$

легко найти

$$\bar{\varepsilon}(t) = T(1 - z) + \varepsilon^* z, \\ \bar{\varepsilon}^2 - (\bar{\varepsilon})^2 \equiv \Delta(t) = T^2(1 - z)^2 + 2T\varepsilon^*(1 - z)z + \Delta_0^2 z^2, \quad (42)$$

где $z \equiv \exp(-t/\tau_v)$. При $t = 0$ формулы (42) соответствуют параметрам начального распределения: $\bar{\varepsilon} = \varepsilon^*$ и $\Delta = \Delta_0$. При $t = t_m \equiv \tau_v \ln(\varepsilon^*/T)$ и $\varepsilon^* \gg T$, $\varepsilon^* \gg \Delta_0$ имеем $\bar{\varepsilon} = 2T$ и $\Delta = \sqrt{3}T$. Найденное значение $\bar{\varepsilon}$ всего лишь в два раза больше своего равновесного значения T . При $t = 2t_m$ отклонением $\bar{\varepsilon} = T(1 + T/\varepsilon^*)$ от T можно пренебречь. Таким образом, в электронно-возбужденном состоянии с течением времени устанавливается бoльцмановское колебательное распределение с $T_v = T$. Динамика релаксации колебательного распределения проиллюстрирована на рис. 6.

Приведенные данные и рис. 6 позволяют оценить характерное время, необходимое для установления колебательного равновесия при импульсной накачке. Очевидно, оно равно t_m . Сравним эту величину с другими характеристиками процесса колебательной релаксации.

При исследовании $\text{KrF}(\text{B}-\text{X})$ -лазера [69] были изучены временные характеристики коэффициента усиления света $g(t)$. Особенность эксимеров KrF заключается в том, что вклад в излучение света с $\lambda = 248$ нм дают несколько колебательных уровней электронного состоя-

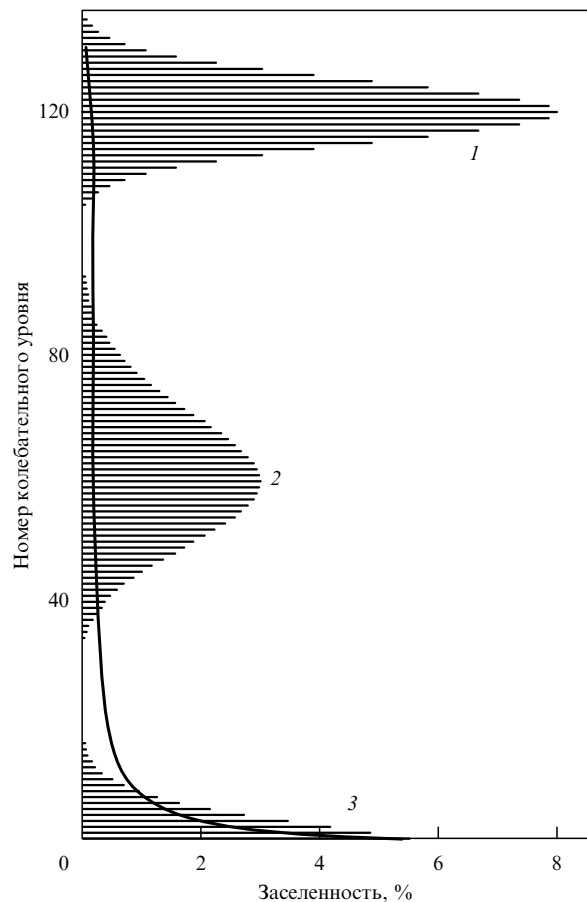


Рис. 6. Нестационарные колебательные распределения, вычисленные для $\varepsilon^* = 120 \hbar\omega$, $T = \hbar\omega$ и $\tau_v = 0,3\tau_u$. Диаграмма 1 соответствует $t = 0$, 2 — $t = \tau_v \ln 2$, 3 — $t = \tau_v \ln(\varepsilon^*/T)$. Сплошная кривая — огибающая для проинтегрированных по времени заселенностей $\int_0^\infty n_v(t) dt / (2\tau_u)$.

ния В. Поэтому коэффициент усиления света выражается через сумму:

$$g(t) = \frac{\sigma}{\hbar\omega} \sum_{v=0}^2 f(\varepsilon_v, t).$$

В [69] была найдена задержка между импульсом накачки (37) и импульсом усиления (рис. 7),

$$t_d = \langle t \rangle = \tau_u + \tau_v \ln \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon'},$$

где $\varepsilon' = 3\hbar\omega$,

$$\langle t^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} t^n g(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} g(t) dt}.$$

Кроме того была вычислена продолжительность импульса люминесценции t_b ,

$$t_b^2 = \langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2 = t_c^2 + \tau_u^2.$$

Аналогичным образом была найдена величина, характеризующая асимметрию $g(t)$: $\langle (t - \langle t \rangle)^3 \rangle = 2\tau_u^3$. Сравнивая формулы для t_d и t_b , обнаруживаем, что функция $g(t)$ имеет максимум при $t \simeq t_m$.

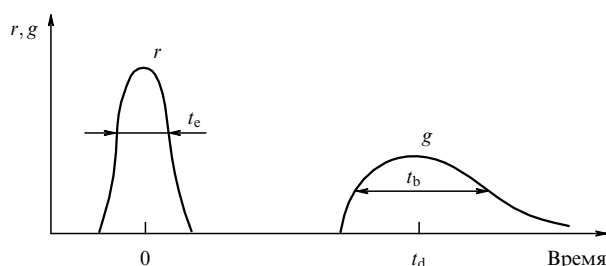


Рис. 7. Сравнение импульсов возбуждения и усиления эксимеров KrF.

Кроме исследования KrF(B-X)-лазера была изучена люминесценция других молекул. Так, в [67, 72] вычислялась интенсивность люминесценции I_v для излучательного перехода с v -го колебательного уровня. Согласно этим исследованиям, рассматриваемым более подробно в следующем разделе, при возбуждении эксимерных молекул коротким импульсом накачки функция $I_0(t)$ имеет максимум при

$$t_{\max} = \tau_v \left(\ln \frac{\varepsilon^*}{T} + \ln \frac{\tau_u}{\tau_v} \right). \quad (43)$$

Формула (43) применима при $\varepsilon^* \gg T$.

Таким образом, интенсивность импульсной люминесценции $I_v(t)$ для переходов с низких колебательных уровней максимальна при $t \simeq \tau_v \ln(\varepsilon^*/T)$ ($\varepsilon^* \gg T$). Как уже отмечалось выше, в этот момент времени значение $\bar{\varepsilon}$ (42) примерно в два раза превышает T и намного меньше, чем усредненная по времени колебательная энергия $\langle \varepsilon \rangle$ (38).

Этот вывод можно сравнить с экспериментальными данными. В эксперименте [59] смесь Cl_2 и Xe с парциаль-

ным давлением 100 мм рт. ст. возбуждалась световым импульсом длительностью $t_e = 6 \div 8$ нс. Как обсуждалось, по профилю усредненного по времени спектра люминесценции $\text{XeCl}(B \rightarrow X)$ была определена колебательная температура T_v . Усреднение по времени было проведено для трех временных интервалов: 0–30 нс, 30–150 нс и 0–150 нс. Вычисление τ_u с использованием кинетических параметров [59] дает $\tau_u = 14$ нс для рассматриваемой газовой смеси. Следовательно, при $\kappa = 0,4$ имеем $\tau_v = 6$ нс и, согласно (43), $t_{\max} = 27$ нс. Вычисленное значение момента времени $t \simeq 30$ нс, при котором интенсивность люминесценции $I_0(t)$ максимальна, согласуется с измерениями [59]. Для времени усреднения спектра люминесценции от 0 до 30 нс измеренная температура T_v превышала 500 К, но была ниже 800 К. Для времени усреднения от 30 до 150 нс T_v была меньше 500 К и примерно равна 300 К. Средняя температура T_v (для $t = 0 \div 150$ нс) была равна 500 К. При $t = t_{\max}$, согласно формулам (11) и (42), имеем $\bar{\varepsilon} = 420$ К. Таким образом, формула для $\bar{\varepsilon}(t)$ хорошо согласуется с наблюдавшейся в [59] динамикой распределения молекул $\text{XeCl}(B)$ по нижним колебательным уровням.

8. Некоторые приложения диффузионной модели

8.1. Кинетика импульсной люминесценции

Диффузионная модель колебательной релаксации была использована не только для определения $\langle \varepsilon^n \rangle$, $\bar{\varepsilon}^n(t)$ и $\langle t^n \rangle$, но и для непосредственного вычисления интенсивности люминесценции эксимерных молекул. Так, в работе [67] была изучена импульсная люминесценция $I_2(D' \rightarrow A')$, возникавшая при субнаносекундном возбуждении смеси I_2 и Ar [47]. В [67] было найдено простое аналитическое решение уравнения (7) с (8), постоянными τ_u и ρ , и

$$r(\varepsilon, t) = N_0 \delta(\varepsilon - \varepsilon^*) \delta(t). \quad (44)$$

В частности, при $\varepsilon < T$ функцию распределения $f(\varepsilon, t)$ аппроксимировали функцией

$$f(0, t) = \frac{N}{T} z^\kappa (1 - z)^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{T} \frac{z}{1 - z}\right), \quad (45)$$

где $z \equiv \exp(-t/\tau_v)$.

Аналитическое решение уравнения Фоккера–Планка позволило объяснить результаты эксперимента, в котором люминесценция $I_2(D' \rightarrow A')$ наблюдалась для двух длин волн: $\lambda_1 = 342$ нм и $\lambda_2 = 323$ нм и при разных давлениях буферного газа: 150, 300 и 700 мм рт. ст. На рисунке 8 представлена зависимость $I_v(t)$ для $v = 0$ (переход с λ_1) и $v = 9$ (переход с λ_2 [48]), а на рис. 9 — зависимость $I_0(t)$, измеренная и вычисленная при давлениях аргона 150, 300 и 700 мм рт. ст. Из рисунков видно, что теоретические и экспериментальные зависимости хорошо согласуются друг с другом при $t < 30$ нс.

При вычислениях [67] использовался следующий набор параметров: $k_{VT} = 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $\tau_u = \tau_r = 6,7$ нс, $\varepsilon^* = 0,5$ эВ, где τ_r — эффективное излучательное время жизни. Эти параметры были получены из сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей $I_v(t)$. Кроме того, данные значения параметров

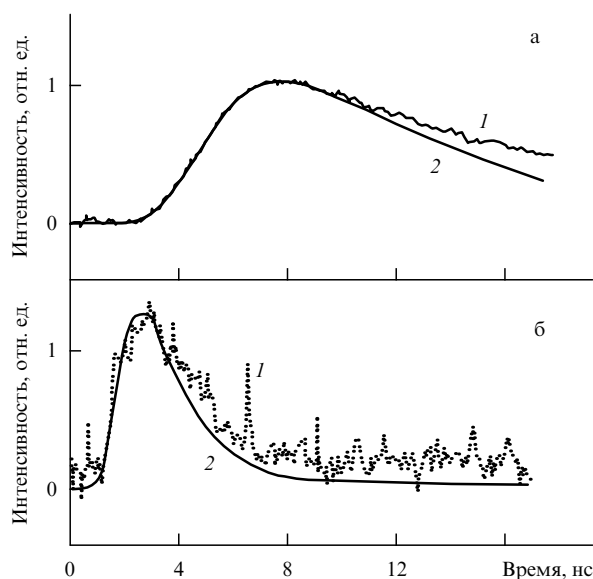


Рис. 8. Временная зависимость интенсивности люминесценции для переходов $I_2(D', v=0)$ с $\lambda = 342$ нм (а) и $I_2(D', v=9)$ с $\lambda = 323$ нм (б) при давлении буферного газа 700 мм рт. ст.: 1 — экспериментальная зависимость [47], 2 — расчет с использованием диффузионной модели релаксации [67].

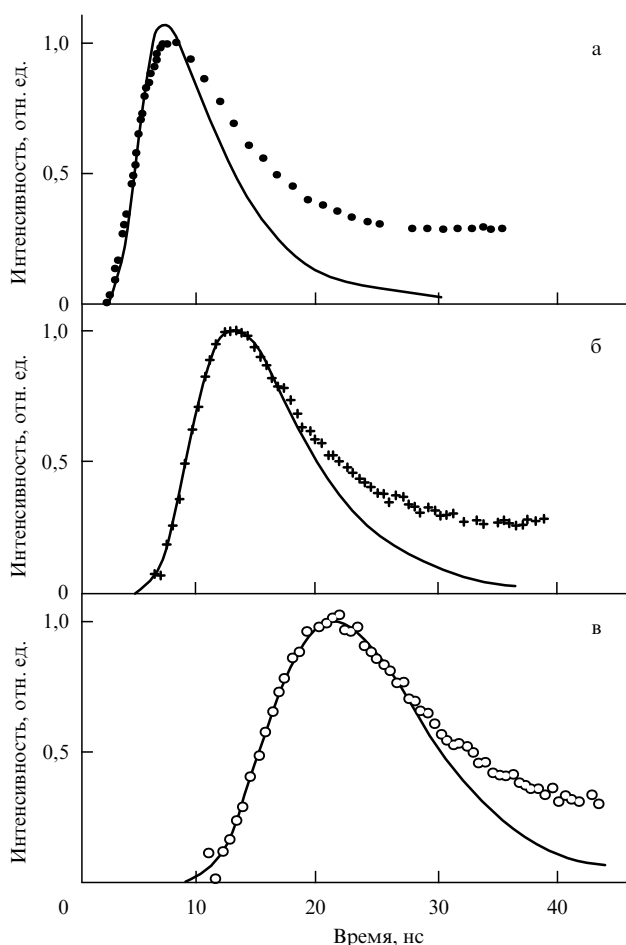


Рис. 9. Интенсивность люминесценции $I_2(D', v=0)$, $\lambda = 342$ нм, как функция времени. Давление Ar , мм рт. ст.: (а) 700, (б) 300, (в) 150; точки — экспериментальные значения, сплошная кривая — расчет по формуле (45) [67].

использовались ранее для вычисления квантового выхода люминесценции $I_2(D' \rightarrow A')$ [64].

Как видно из рис. 9, теоретические кривые $I_0(t)$ хуже согласуются с экспериментальными при $t > 30$ нс. Такое несоответствие объясняется тем, что была использована формула (44), которая описывает образование I_2^* в реакциях электронов с молекулами $I_2(X)$. Тем самым не были учтены более медленные процессы передачи энергии от возбужденных атомов Ar^* и молекул Ar_2^* на $I_2(X)$, а также реакции ион-ионной рекомбинации [125].

Формула (45) позволяет сравнить предсказания различных кинетических моделей относительно динамики импульсной люминесценции. При моделировании кинетики эксимерных молекул часто использовался феноменологический подход, обсуждавшийся в разделах 2.1 и 4.2. В упрощенной кинетической модели [21] заселенность основного колебательного уровня n_0 определяется из уравнений (2) и (3). Из этих уравнений следует, что при мгновенном образовании N_0 колебательно-возбужденных молекул ($R = N_0 \delta(t)$) заселенность n_0 должна изменяться по закону:

$$n_0 = N_0 \theta_0 z^\kappa (1-z), \quad (46)$$

где $\kappa \equiv \tau_v/\tau_u$.

В диффузионной модели релаксации из (45) следует

$$n_0 = N_0 \frac{g_i}{\sum_i g_i} \frac{\hbar\omega}{T} z^\kappa (1-z)^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{T} \frac{z}{1-z}\right). \quad (47)$$

Сравним (46) и (47), предполагая, что параметры τ_v и τ_u одинаковы в упрощенных и диффузионной моделях и $\varepsilon^* \gg T$. Функция (46) имеет максимум при $t = t_{\max}$, где

$$t_{\max} = \tau_v \ln\left(\frac{\tau_u}{\tau_v} + 1\right). \quad (48)$$

Максимум функции (47) достигается в более поздний момент времени (43). Соответственно, максимальное значение (47) будет меньше максимального значения (46) в $(\varepsilon^*/T)^\kappa$ раз. Таким образом, модель, учитывающая неравновесное заселение многих колебательных уровней, предсказывает намного более высокие релаксационные потери возбужденных молекул. Например, при $\tau_v = \tau_u$, согласно (46) и (48), имеем $n_0(t_{\max}) \simeq (1/4)N_0$ и $n_0(t_{\max}) \sim (T/\varepsilon^*)N_0$ в соответствии с (47) и (43) (обычно отношение T/ε^* — величина порядка 0,01).

8.2. Динамика восстановления коэффициента усиления света в активных средах эксимерных лазеров

Одним из проявлений кинетики колебательной релаксации электронно-возбужденных молекул является динамика коэффициента усиления света $g(t)$ в эксимерных лазерах. Впервые детальное изучение динамики $g(t)$ было проведено для эксимерного усилителя на $HeCl$ [26]. В эксперименте [26] наблюдалось восстановление g после прохождения через активную среду насыщающего светового импульса пикосекундной длительности. Было обнаружено, что при $t > 0,2$ нс коэффициент усиления света изменяется по закону

$$g(t) = g_0 - \Delta g \exp\left(-\frac{t}{\tau_g}\right). \quad (49)$$

где параметр $\tau_s = 2,5$ нс был назван временем запасаения энергии. Здесь время $t = 0$ соответствует прохождению насыщающего импульса. При $0 < t < 0,2$ нс восстановление g определяется процессами вращательной релаксации и столкновительного перемешивания XeCl(B) и XeCl(C) , а также диссоциацией XeCl(X) [26, 27].

Для теоретического изучения наносекундной динамики $g(t)$ была использована диффузионная модель колебательной релаксации [67]. Мгновенная дезактивация ΔN молекул, заселяющих колебательный уровень с энергией ε_0 , при стационарной накачке высоких колебательных уровней моделировалась функцией

$$r(\varepsilon, t) = r_0(\varepsilon) - \Delta N \delta(\varepsilon - \varepsilon_0) \delta(t).$$

Для такой зависимости $r(\varepsilon, t)$ было найдено аналитическое решение уравнения Фоккера – Планка [67]:

$$f(\varepsilon, t) = f_0(\varepsilon) - \frac{\Delta N}{T} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_u}\right) \times \\ \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-n \frac{t}{\tau_v}\right) L_n\left(\frac{\varepsilon_0}{T}\right) L_n\left(\frac{\varepsilon}{T}\right), \quad (50)$$

где f_0 — стационарная функция распределения. При нулевой заселенности нижнего лазерного уровня XeCl коэффициент усиления света определяют как $g(t) = \sigma f(\varepsilon_0, t) \hbar \omega$, где $\varepsilon_0 = 0,5T$ для основного колебательного уровня эксимера XeCl(B) [26]. Из (50) следует, что при $t \geq \tau_v$ функция $g(t)$ практически не зависит от τ_v и выполняется равенство (49), где $\tau_s = \tau_u$ и $\Delta g = \sigma \Delta N (\hbar \omega / T) \exp(-\varepsilon_0 / T)$.

Таким образом, время восстановления коэффициента усиления света τ_s примерно равно времени тушения электронно-возбужденных молекул τ_u .

Этот вывод согласуется с результатами измерений (49). Действительно, для смеси с парциальными давлениями HCl 3 мм рт. ст., Xe 15 мм рт. ст. и Ne 5 бар и концентрацией электронов $9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ было измерено время восстановления коэффициента усиления света $\tau_s = 2,5$ нс. Вычисление τ_u с помощью теоретической модели XeCl -лазера [99] дает близкое значение $\tau_u = 2,4$ нс.

9. Усиление дальнего ИК излучения галогенидами инертных газов

Одним из основных выводов теории колебательной релаксации, подтвержденным большим количеством данных, является вывод о неравновесном заселении высоких колебательных уровней. На основании этой особенности эксимерных молекул было теоретически предсказано [126] новое физическое явление. А именно, было указано на 1) существование инверсии населенности между определенными колебательно-вращательными уровнями эксимерных молекул и 2) возможность получения лазерной ИК генерации в активных средах эксимерных лазеров.

9.1. Критерии инверсии населенности на колебательно-вращательных переходах

Рассмотрим распределение эксимерных молекул по колебательной энергии в области высоких колебательных уровней. Для накачки типа $r = R \delta(\varepsilon - \varepsilon^*)$ с учетом ангармонизма колебаний была найдена следующая

стационарная функция распределения [63]:

$$f_0(\varepsilon) = R \tau_v \frac{\hbar \omega}{2D} \frac{[1 - (1 - \varepsilon/D)^{1/2}]^{\kappa-1}}{[1 - (1 - \varepsilon^*/D)^{1/2}]^{\kappa}} \rho(\varepsilon), \quad (51)$$

где $\rho(\varepsilon)$ — плотность колебательных состояний осциллятора Морзе. В атмосфере легких инертных газов характерным значением τ_v является $10^2 \tau_0$, где τ_0 — время свободного пробега эксимерной молекулы в газе. Время же вращательной релаксации τ_{RT} — величина порядка τ_0 [26, 127, 75, 27, 128, 129, 76, 46]. Таким образом, если выполняются условия

$$\tau_{RT} \ll \tau_u, \quad \tau_{RT} \ll v^{-1} \tau_v, \quad (52)$$

то распределение эксимерных молекул по вращательным уровням будет бальцовым с температурой среды T .

Неравенства (52) накладывают ограничения на давление инертного газа и номер колебательного уровня v . При их выполнении плотность инверсии на колебательно-вращательном переходе $v, j \rightarrow v-1, j \pm 1$ равна

$$\Delta_{v-1, j \pm 1}^{v, j} = \left(\pm \frac{j}{j_{\max}^2} - \frac{1 - \kappa}{v} \right) \frac{(2j+1)B}{T} \exp\left[-\frac{j(j+1)}{T}\right] \frac{f(\varepsilon_v)}{\rho(\varepsilon_v)}, \quad (53)$$

где B — вращательная постоянная эксимерной молекулы, ε_v — энергия v -го колебательного уровня, $j_{\max} = (2B/T)^{1/2}$ — номер максимально заселенного вращательного уровня. При $\kappa > 1$ реализуется полная инверсия [130]. Усиление возможно для всех переходов P -ветвей колебательно-вращательного спектра и тех переходов R -ветвей, для которых $j < j_{\max}(\kappa - 1)/v$. При $\kappa < 1$ существует частичная инверсия, и усиление возможно только для переходов P -ветвей с $j_{\max}^2(1 - \kappa)/v < j < j_{\max}^2 \hbar \omega / T$ [126].

9.2. Коэффициент усиления света эксимерами RgX в дальней ИК области спектра

Коэффициент усиления света на переходе $v, j \rightarrow v-1, j \pm 1$ известным образом выражается через матричный элемент дипольного момента перехода $v \rightarrow v-1$ [130]. Как известно, эксимерные молекулы галогенидов инертных газов обладают ионным типом связи. Дипольный момент таких молекул приблизительно линейно зависит от межъядерного расстояния. Поэтому между соседними колебательными уровнями галогенидов инертных газов разрешены оптические переходы. Для расчета сечения вынужденного ИК излучения $\sigma_{v, j}$ необходимо знать зависимость дипольного момента молекулы от межъядерного расстояния. Эта зависимость была вычислена для молекулы RgF , где $\text{Rg} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$, и XeX , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [119, 123]. Столкновительную ширину линии ИК излучения можно принять равной 4 ГГц атм^{-1} [127]. Расчетные значения [126] параметров ИК переходов некоторых эксимерных молекул приведены в табл. 9. В ней λ — длина волны

Таблица 9. Параметры эксимерных молекул, оптически активных в ИК области спектра

Эксимер	KrF	XeF	XeCl
λ , мкм	35–50	35–60	55–70
A_1 , с^{-1}	0,8	0,9	0,2
$\sigma_{1, j_{\max}}$, $10^{-16} \text{ см}^2 \text{ атм}^{-1}$	0,5	0,6	0,3

излучения, отвечающая переходам с $v = 10$ до $v = 50$, A_1 — коэффициент Эйнштейна для перехода $v = 1 \rightarrow v = 0$, p — давление буферного газа, атм.

Коэффициент усиления ИК излучения выражается через плотность инверсии

$$\alpha_{v-1,j\pm 1}^{v,j} = \sigma_{v,j} \Delta_{v-1,j\pm 1}^{v,j}$$

и зависит от темпа образования эксимерных молекул R . Коэффициент усиления можно также выразить через концентрацию эксимерных молекул $N = \int_0^D f_0(\varepsilon) d\varepsilon$. Согласно формулам (53) и (51), для переходов с максимально заселенного вращательного уровня имеем

$$\alpha_{v-1,j_{\max}\pm 1}^{v,j_{\max}} = \left(\pm \frac{1}{j_{\max}} - \frac{1-\kappa}{v} \right) \left(\frac{\kappa}{\sqrt{e} j_{\max} v} \right) \left(\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon^*} \right)^{\kappa} N.$$

Значения N могут быть найдены по измеряемым в экспериментах мощностям спонтанного УФ излучения. Например, смесь $F_2 : Kr : He = 2 : 5 : 100$ при $p = 0,05$ атм и $T = 300$ К возбуждалась продольным электрическим разрядом в объеме 3 см^3 [131]. Полная энергия спонтанного УФ излучения KrF была равна 32 мДж при длительности импульса излучения около 100 нс . Следовательно, полная концентрация эксимерных молекул составляла примерно $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В рассматриваемой активной среде $\kappa \simeq 1$, $\varepsilon^* \simeq 1,8 \text{ эВ}$, и первый критерий (52) выполняется. Для эксимерной молекулы $KrF(B)$ на переходе $v = 25, j_{\max} = 22 \rightarrow v = 24, j = 23$ с длиной волны излучения $\lambda = 40 \text{ мкм}$ имеем $\alpha = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Переходу $v = 50, j_{\max} = 22 \rightarrow v = 49, j = 23$ соответствует $\alpha = 4 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 50 \text{ мкм}$. Коэффициент поглощения ИК излучения электронами плазмы при концентрации электронов 10^{-14} см^{-3} примерно равен 10^{-4} см^{-1} [132], что на порядок меньше коэффициента усиления света в этих же условиях.

Таким образом, в активных средах эксимерных лазеров возможно усиление не только ультрафиолетового, но и дальнего ИК излучения. Согласно теории колебательной релаксации, инверсия населенностей и усиление ИК излучения существуют для многих колебательно-вращательных переходов. Вследствие ангармонизма эксимеров RgX эффект должен наблюдаться в широком диапазоне длин волн света от 30 до 50 мкм .

10. Параметры электронной релаксации эксимерных молекул

10.1. Уравнение электронной релаксации

Для описания процессов электронной релаксации эксимерных молекул, как правило, используют интегральное уравнение для полной концентрации частиц. Это уравнение есть проинтегрированное по ε уравнение колебательной релаксации (7):

$$\frac{dN}{dt} = R - \frac{1}{\tau_{re}} N - \sum_Q K_Q[Q] N - \sum_{Q,M} K_Q^M[Q][M] N. \quad (54)$$

Здесь $N = \int f(\varepsilon, t) d\varepsilon$ — концентрация эксимерных молекул, $R = \int r(\varepsilon, t) d\varepsilon$ — суммарный темп накачки. Параметрами (54) являются эффективное излучательное время жизни $\tau_{re} = \sum_i g_i / \sum_{i,l} g_i \langle A_{i-l} \rangle$ и константы скорости $K_Q = \langle k_Q(\varepsilon) \rangle$, где $k_Q(\varepsilon)$ — константа скорости дезак-

тивации эксимерной молекулы с энергией ε в столкновениях с частицей Q . Здесь и ниже обозначение $\langle \dots \rangle$ имеет тот же смысл, что и в определении (41), которое совпадает с (36) при квазистационарном образовании эксимерных молекул. Значения K_Q обычно измеряют по наблюдению тушения люминесценции. Поэтому K_Q называют константами скорости тушения электронно-возбужденных молекул.

10.2. Вариация кинетических параметров

Измерение одного и того же кинетического параметра часто давало существенно отличающиеся результаты. Например, была определена следующая константа скорости тушения эксимеров $HeCl$ молекулами HCl : $1,4 \times 10^{-10}$ [133], $7,7 \times 10^{-10}$ [134], $1,7 \times 10^{-9}$ [49], $6,3 \times 10^{-10}$ [57], $6,3 \times 10^{-10}$ [10], $2,25 \times 10^{-9}$ [82], $7,3 \times 10^{-10}$ [60] и 8×10^{-10} [107] $\text{см}^3 \text{ с}^{-1}$. Для тушения KrF молекулами F_2 имеем константу скорости K_{F_2} , равную $7,8 \times 10^{-10}$ [135] (эту константу используют в моделях эксимерных лазеров [136–141, 22, 53, 10]), $(5,7 \pm 0,5) \times 10^{-10}$ [142], $(4,8 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ [143], $(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ [61] и $(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ [62] $\text{см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Для объяснения существующей неопределенности кинетических параметров можно выделить две группы факторов. Назовем их условно техническими и физическими. К первой группе относится сложность определения в момент измерения K_Q точного состава газовой смеси из-за высокой химической активности галогенов, особенно F_2 . Кроме того, кинетику релаксации RgX^* могут заметно изменить тушащие примеси, такие как CO_2 , O_2 , CO , NO , N_2O и соединения галогенов [60, 62].

К физическим причинам различия результатов измерения K_Q следует отнести тот факт, что ни K_Q , ни τ_{re} не являются постоянными величинами. Действительно, параметры уравнения (54) K_Q и τ_{re} зависят от распределения молекул по колебательной энергии. Впервые увеличение константы скорости процесса тушения электронного состояния D' молекул галогенов и интергалогенов инертным газом при уменьшении запаса колебательной энергии в этом состоянии было обнаружено в [144–147].

Пусть $K_Q(\varepsilon)$ или $\tau_{re}(\varepsilon)$ можно аппроксимировать функцией $\varphi = a_0 + a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2$. Тогда для колебательного распределения, найденного из уравнения Фоккера–Планка (7) с параметрами (8), $\tau_u = \text{const}$, $\rho = \text{const}$ и (37), среднее значение φ можно записать как [72]

$$\langle \varphi \rangle = (1 + \kappa)^{-2} \left[\varphi(0) + \kappa(2 + \kappa) \varphi \left(\frac{1 + \kappa}{2 + \kappa} \varepsilon^* \right) \right]. \quad (55)$$

Таким образом, если k_Q и A_{i-l} — функции ε , то кинетические параметры K_Q и τ_{re} будут зависеть от ε^* и парциальных давлений газов (через κ). Более того, при изучении нестационарных процессов K_Q может изменяться со временем, так как по определению

$$K_Q \equiv \frac{\int k_Q(\varepsilon) f(\varepsilon, t) d\varepsilon}{\int f(\varepsilon, t) d\varepsilon}.$$

Зависимость измеряемой величины от распределения молекул по колебательной энергии была изучена в работе [72]. В качестве объекта анализа было выбрано отношение интенсивностей I_b и I_n широкополосной ($C \rightarrow A$, $B \rightarrow A'$) и узкополосной ($B \rightarrow X$) люминесценции $HeCl$. При этом анализ удалось провести без

использования каких-либо подгоночных параметров. В связи с важностью изучаемой проблемы и обнаружением ряда неожиданных свойств, изучим вариацию I_b/I_n подробно.

Как известно, для эксимера XeCl разрешены следующие излучательные переходы: $B \rightarrow X$, $C \rightarrow A$ и $B \rightarrow A'$. Коэффициенты Эйнштейна A_{i-l} этих переходов зависят от ε [23–25]. Чтобы определить функции $A_{i-l}(\varepsilon)$, можно использовать результаты вычислений *ab-initio* взаимодействия конфигураций всех электронов молекулы RgX с полумпирическим учетом спин-орбитального взаимодействия [119]. С использованием данных [119] в [72] были вычислены следующие величины: $A(\varepsilon) = \int a(v, \varepsilon) dv$ — коэффициент Эйнштейна, $\lambda(\varepsilon) = cA / \int va dv$ — средняя длина волны перехода,

$$\Delta\lambda = \lambda \left[\frac{\int (\lambda v/c)^2 a dv}{A} - 1 \right]^{1/2}$$

— ширина линии связанно-свободного электронно-колебательного перехода. Здесь $a(v, \varepsilon)$ — вероятность спонтанного излучения света с частотой ν молекулой XeCl(B, C) с колебательной энергией ε , c — скорость света в вакууме. Результаты вычислений представлены на рис. 10.

Вычисленные длины волн переходов λ больше, чем наблюдаемые. Например, излучение $B \rightarrow X$ для перехода с основного колебательного уровня имеет длину волны 308 нм, вычисленное значение $\lambda(0) = 295$ нм. Тем не менее излучательные времена жизни для переходов XeCl(B, $v = 0 \rightarrow X$) и XeCl(C, $v = 0 \rightarrow A$), $\tau_B = 11,1 \pm \pm 0,2$ нс и $\tau_C = 131 \pm 10$ нс [57] хорошо согласуются с вычисленными значениями $\tau_B \equiv 1/A_{B-X}(0) = 11$ нс и $\tau_C \equiv 1/A_{C-A}(0) = 120$ нс, соответственно. Из рисунка 10а и формулы (55) следует:

$$\begin{aligned} \langle A_{B-X} \rangle &\simeq (1 + \kappa)^{-2} \tau_B^{-1}, & \langle A_{C-A} \rangle &\simeq (1 + \kappa)^{-2} \tau_C^{-1}, \\ \langle A_{B-A'} \rangle &= (1 + \kappa)^{-2} \left[A_{B-A'}(0) + \kappa(2 + \kappa) A_{B-A'} \left(\varepsilon^* \frac{1 + \kappa}{2 + \kappa} \right) \right], \end{aligned} \quad (56)$$

где $\varepsilon^* \geq 1$ эВ.

Как видно из рис. 10б и 10в, узкополосное излучение XeCl соответствует переходу $B \rightarrow X$. Интенсивность этого перехода равна

$$I_n = \frac{1}{2} \langle A_{B-X} \rangle N \equiv \frac{1}{\tau_{B-X}} N. \quad (57)$$

Согласно [148, 149] и рис. 10, полосы излучения $C \rightarrow A$ и $B \rightarrow A'$ перекрываются так, что не могут быть разделены. Следовательно, интенсивность широкополосного излучения равна $I_b = (1/2)(\langle A_{C-A} \rangle + \langle A_{B-A'} \rangle)N$. Разделив I_b на I_n , найдем отношение $\vartheta \equiv I_b/I_n$, равное

$$\vartheta = \vartheta_0 + \kappa(1 + \kappa)\tau_B A_{B-A'} \left(\varepsilon^* \frac{1 + \kappa}{2 + \kappa} \right), \quad (58)$$

где $\vartheta_0 \equiv \tau_B/\tau_C + \tau_B A_{B-A'}(0)$. Наименьшее возможное значение ϑ , вычисленное для эксимера XeCl, есть $\vartheta_0 = 0,15$.

Сравним (58) с ϑ , найденным в предположении равновесного заселения колебательных уровней XeCl(B)

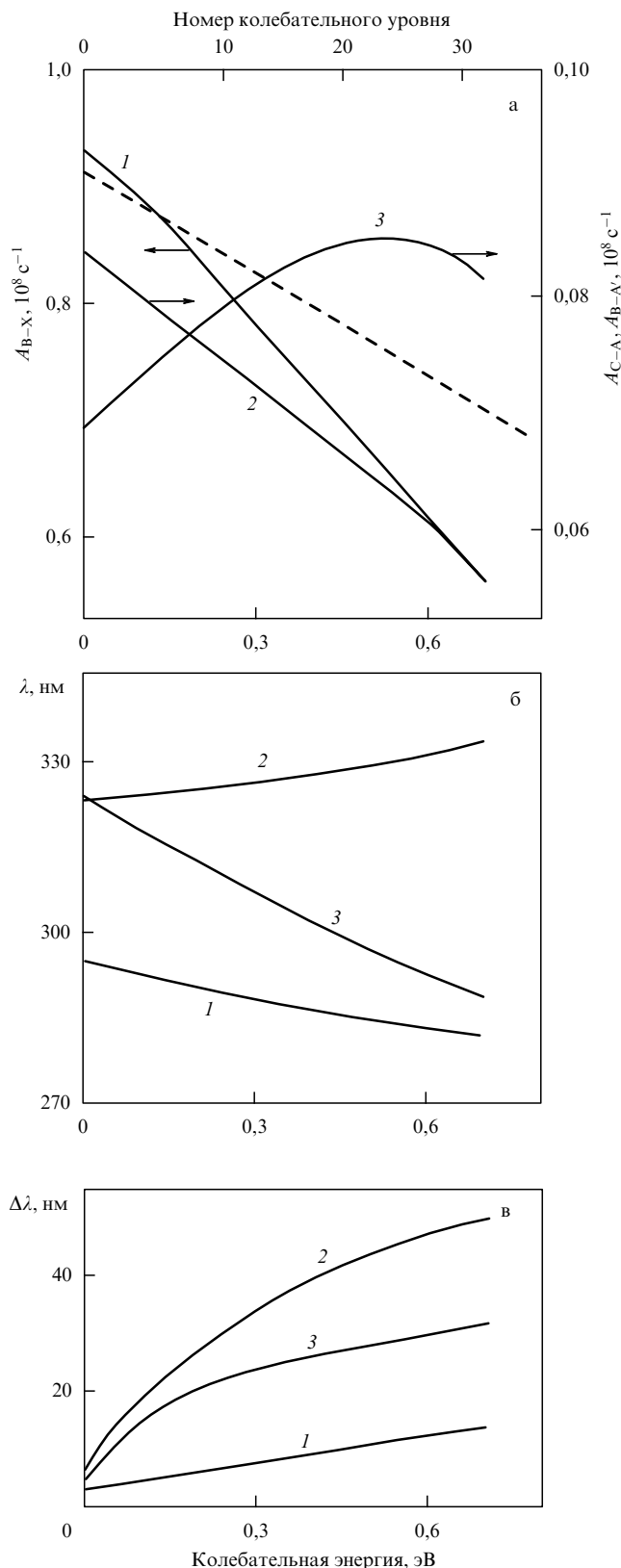


Рис. 10. Параметры переходов $B \rightarrow X$ (кривая 1), $C \rightarrow A$ (кривая 2) и $B \rightarrow A'$ (кривая 3) молекулы XeCl. Штриховая линия — зависимость $A_{B-X}(\varepsilon)$, исследованная в [25].

и XeCl(C) [148–150]:

$$\vartheta = \frac{k_C + \tau_B k_{BC}^Q (k_C + k_B) [Q]}{k_B + \tau_C k_{CB}^Q (k_C + k_B) [Q]}. \quad (59)$$

Здесь предполагается, что давление буферного газа $p > 70$ мбар. Параметры k_B и k_C были названы скоростями образования молекул $RgX(B)$ и $RgX(C)$, k_{BC}^Q и k_{CB}^Q — константами скорости столкновительного смешивания состояний В и С.

Формула (58) описывает немонотонную зависимость ϑ от давления буферного газа p . При низком p параметр κ примерно равен $(\tau_r/k_{VT}^Q)(1/[Q])$, поэтому $\vartheta(1/p)$ — линейно убывающая функция $1/p$. Минимум ϑ достигается при концентрации молекул буферного газа Q , примерно равной

$$[Q]_{\min} \simeq (k_Q^Q \tau_r)^{-1/2}. \quad (60)$$

При высоких давлениях буферного газа параметр $\kappa(p)$ возрастает как

$$\kappa \simeq \frac{k_Q(0)}{k_{VT}} + \frac{k_Q^Q(0)}{k_{VT}} [Q].$$

Следовательно, отношение $\vartheta(p)$ должно плавно увеличиваться с ростом p .

Формула (59) описывает монотонную зависимость ϑ от p . Величина ϑ изменяется от $\vartheta_1 \simeq k_C/k_B$ при низких p до $\vartheta_h \simeq (\tau_B/\tau_C)(k_{BC}^Q/k_{CB}^Q)$ в пределе бесконечно высокого давления.

Немонотонная зависимость ϑ от p , предсказываемая формулой (58), хорошо согласуется с рядом экспериментальных данных. Так, на рис. 11 [150] представлено отношение ϑ , измеренное в широком диапазоне давлений Ar, Ne, He. Для всех буферных газов $\vartheta \geq 0,15$, что согласуется с определением ϑ_0 в (58).

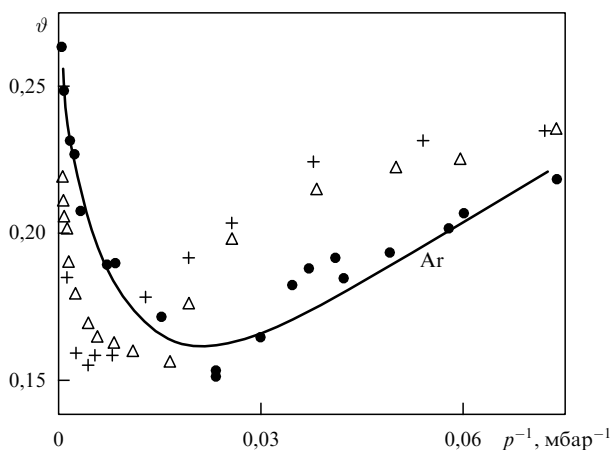


Рис. 11. Отношение ϑ для $XeCl(B, C)$ как функция обратного давления аргона (●), неона (+) и гелия (Δ).

Количественная проверка формулы (58) была основана на вычислении значения $\vartheta(\varepsilon^*, \kappa)$, соответствующего эксперименту, в котором были зафиксированы ε^* и κ и измерено ϑ . В эксперименте [59] молекулы $XeCl(B)$ с $\varepsilon^* = 1,2$ эВ создавались в результате двухфотонного поглощения лазерного излучения в смеси Cl_2 (2 мбар) и He (136 мбар). По виду проинтегрированного по времени спектра излучения $XeCl(B, v = 0 \div 3)$ была определена колебательная температура $T_v = 500$ К. Согласно (11), это значение T_v соответствует $\kappa = 0,4$. Подстановка

заданных значений ε^* и κ в (58) дает $\vartheta = 0,24$ [72], что согласуется с измеренным значением $\vartheta = 0,29 \pm 0,05$.

Сравнивая измеренное и вычисленное значения ϑ в рассмотренном выше примере, предполагаем, что представленный на рис. 10а расчет [72] по данным [119] дает заниженные значения $A_{B-A'}(\varepsilon)$ при $\varepsilon > 0,6$ эВ. В этом случае должен существовать заметный разброс в значениях ϑ , измеренных при различных условиях. Так, в активных средах электронно-пучковых и электроразрядных лазеров эксимеры, в основном, образуются с высокой энергией $\varepsilon^* \approx D$. Следовательно, в этих активных средах параметр ϑ должен иметь более высокие значения. Кроме того, функция $\vartheta(p)$ должна плавно возрастать при высоких p . При образовании $XeCl$ с низкой энергией ϑ^* величина ϑ должна быть близка к ϑ_0 и слабо зависеть от p .

Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для электроразрядного $XeCl$ -лазера [151] увеличение давления Ne от 0 до 8 бар привело к увеличению ϑ от 0,25 до 0,35. При давлении Ne в интервале 10–15 бар значение ϑ зависело от давления Xe и изменялось в пределах 0,32–0,38. В эксперименте [149] молекулы $XeCl$, по-видимому, имели низкую энергию ε^* . Значение ϑ лежало в интервале от 0,17 до 0,20 при изменении давления буферного газа (Ar) от 0,13 до 1 бар.

Измерение $\vartheta(p)$, очевидно, можно использовать для оценки кинетических параметров. Например, из положения минимумов $[He]_{\min}$ и $[Ne]_{\min}$ на рис. 11 и (60) следует, что

$$k_{He}^{He} > k_{Ne}^{Ne}. \quad (61)$$

Данное неравенство противоречит ожидаемому соотношению констант скоростей тушения RgX . Так, в модели эксимерного лазера [99] используется измеренное значение $k_{Ne}^{Ne} = 1 \times 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [133] и дается оценка $k_{He}^{He} = 5 \times 10^{-34} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$. Однако другие авторы [152] рекомендуют на два порядка более высокое значение $k_{He}^{He} = 5 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [153], которое согласуется с (61).

Проведенный анализ показывает, что отношение интенсивностей широкополосной и узкополосной люминесценции ϑ может быть найдено с помощью диффузионной модели колебательной релаксации. В этой модели ϑ зависит от энергии образованных молекул ε^* и давления буферного газа p . Аналогичная зависимость должна существовать и для эффективного излучательного времени жизни τ_{re} и констант скорости тушения K_Q . Отметим некоторые интересные особенности вариации τ_{re} и K_Q , характерные для эксимеров галогенидов инертных газов.

10.3. Эффективное излучательное время жизни

Параметр τ_{re} возникает при получении уравнения электронной релаксации (54). Для галогенидов инертных газов он, очевидно, равен

$$\tau_{re}^{-1} = \frac{1}{2} (\langle A_{B-X} \rangle + \langle A_{C-A} \rangle + \langle A_{B-A'} \rangle). \quad (62)$$

Формулу (62) можно переписать в виде

$$\tau_{re}^{-1} = \frac{1}{2} \langle A_{B-X} \rangle (1 + \vartheta), \quad (63)$$

в правую часть (63) входит изученный выше параметр $\vartheta(\varepsilon^*, \kappa)$. Чтобы найти $\langle A_{B-X} \rangle(\varepsilon^*, \kappa)$, в актуальном случае

релаксации KrF , XeCl при $\varepsilon^* \simeq D$ можно использовать первое выражение системы (56). Таким образом, оба сомножителя в правой части (63), а следовательно, и τ_{re} , зависят от ε^* и κ .

При моделировании физико-химической кинетики в активных средах эксимерных лазеров, общепринятым было следующее определение [62, 59, 22, 61, 53, 148, 150, 154]:

$$\tau_{\text{re}}^{-1} = \frac{\tau_{\text{B}}^{-1} + K_{\text{eq}} \tau_{\text{C}}^{-1}}{1 + K_{\text{eq}}}, \quad (64)$$

где $K_{\text{eq}} = \exp[(T_{\text{eB}} - T_{\text{eC}})/T]$, $T_{\text{eB}} - T_{\text{eC}}$ — энергетическое расстояние между состояниями В и С, τ_{B}^{-1} и τ_{C}^{-1} — коэффициенты Эйнштейна для спонтанных переходов $\text{B}, v=0 \rightarrow \text{X}$ и $\text{C}, v=0 \rightarrow \text{A}$, соответственно. Данное выражение для τ_{re} основано на предположении о равновесном заселении колебательных уровней RgX(B) и RgX(C) . В частности, поэтому в (64) не учитывается переход $\text{B} \rightarrow \text{A}'$, поскольку $A_{\text{B} \rightarrow \text{A}'}(0) \ll A_{\text{C} \rightarrow \text{A}}(0)$.

Формула (64) содержит параметр $T_{\text{eB}} - T_{\text{eC}}$ в правой части. Поэтому значение этого параметра можно было бы определить при исследовании кинетики электронной релаксации RgX . Разумеется, использование (64) и аналогичных формул для отношения интенсивностей широкополосной и узкополосной люминесценции RgX будет ошибочным при условии $\varepsilon^* \gg T$. Вот почему известные в литературе значения $T_{\text{eB}} - T_{\text{eC}}$, найденные при исследованиях кинетики RgX(B, C) , часто отличаются от точных спектроскопических данных. Например, для молекулы XeCl , согласно спектроскопическому измерению [155], $T_{\text{eB}} - T_{\text{eC}} = 90 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, тогда как кинетические измерения давали следующие значения этого параметра: -5.4 ± 25 [156], 128 ± 35 [149], 180 [157, 158], 220 ± 40 [150, 148], 85 [57], -22 [159] и 280 [160] см^{-1} .

10.4. Константы скорости тушения

При определении констант скорости тушения K_{Q} существует ряд проблем. Предположим вначале, что зависимость измеряемых величин от вида функции $f(\varepsilon, t)$ можно пренебречь при изменении давления буферного газа в относительно широких пределах. В этом случае интенсивность люминесценции $\text{RgX(B} \rightarrow \text{C)}$ (57) должна быть связана с концентрацией молекул $[\text{Q}]$ соотношением Штерна–Фольмера [161, 162]:

$$\frac{R}{I_{\text{n}}} = 1 + \vartheta + \tau_{\text{B-X}} \sum_{\text{Q}} \left(K_{\text{Q}} + \sum_{\text{M}} K_{\text{Q}}^{\text{M}} [\text{M}] \right) [\text{Q}] N. \quad (65)$$

Здесь R , ϑ , $\tau_{\text{B-X}}$, K_{Q} , K_{Q}^{M} , как предполагается, не зависят от $[\text{Q}]$. Слагаемое ϑ в правой части (65) учитывает излучение $\text{RgX(C} \rightarrow \text{A)}$ и $\text{RgX(B} \rightarrow \text{A}')$.

В частности, тушение люминесценции XeCl(B) в атмосфере Ne будем характеризовать константой скорости $K_{\text{Ne}} = (0,76 \pm 0,15) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, измеренной по затуханию люминесценции $\text{XeCl(B} \rightarrow \text{X)}$ [59].

Не используя никаких упрощающих предположений, из релаксационного уравнения (54) легко найти выражение, по виду совпадающее с равенством (65):

$$\frac{R}{I_{\text{n}}} = 1 + \vartheta(f) + \tau_{\text{B-X}}(f) \sum_{\text{Q}} \left(K_{\text{Q}}(f) + \sum_{\text{M}} K_{\text{Q}}^{\text{M}}(f) [\text{M}] \right) [\text{Q}] N. \quad (66)$$

В записи (66) учтено, что параметры уравнения (54) зависят от вида функции распределения по колебательной энергии $f(\varepsilon, t)$. В принципе, параметры обобщенного уравнения Штерна–Фольмера (66) — ϑ , $\tau_{\text{B-X}}$, K_{Q} , K_{Q}^{M} — могут зависеть от $[\text{Q}]$. Действительно, данные рис. 11 при $[\text{Ne}] \ll 3,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ можно представить в виде [72]:

$$\vartheta = \vartheta_1 + \tau_{\text{B-X}} K_{\text{Ne}}^* [\text{Ne}], \quad (67)$$

где $K_{\text{Ne}}^* = (0,8 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Подставляя (67) в (66) и сравнивая линейные по $[\text{Ne}]$ слагаемые с соответствующим слагаемым зависимости $R/I_{\text{n}}([\text{Ne}])$ (65), находим:

$$(0,8 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} + K_{\text{Ne}} = \\ = (0,76 \pm 0,15) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Следовательно, константой скорости дезактивации эксимеров $\langle k_{\text{Ne}} \rangle = K_{\text{Ne}}$ можно пренебречь по сравнению с измеренной константой скорости тушения люминесценции $\text{XeCl(B} \rightarrow \text{X)}$, $K_{\text{Ne}} = 0,76 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Здесь следует отметить, что мы сравниваем параметр релаксационного уравнения (54) $\langle k_{\text{Q}} \rangle$ с параметром уравнения Штерна–Фольмера (65) K_{Q} . В литературе константы скорости дезактивации эксимеров принято называть константами скорости тушения. Тем самым подразумевается, что параметр молекулярной кинетики $\langle k_{\text{Q}} \rangle$ ничем не отличается от константы K_{Q} , характеризующей тушение люминесценции.

Приведенный пример показывает, что использование этой общепринятой терминологии можно рассматривать как неявное предположение, которое может и не выполняться. Таким образом, учет зависимости кинетических параметров от вида $f(\varepsilon, t)$ важен для понимания физики наблюдаемых явлений.

Изучим отличие двух широко используемых методик измерения $K_{\text{Q}} \equiv \langle k_{\text{Q}} \rangle$. При нахождении K_{Q} методом Штерна–Фольмера измеряются величины, усредненные по времени. В этом случае функция распределения имеет свойства, изученные в разделе 3. Если $k_{\text{Q}}(\varepsilon)$ — достаточно плавная функция, то для оценки $\langle k_{\text{Q}} \rangle$ можно использовать выражение (55). В общем случае, для $k_{\text{Q}}(\varepsilon) = \sum_n a_n \varepsilon^n$ имеем

$$\langle k_{\text{Q}} \rangle = \sum_n a_n \langle \varepsilon^n \rangle. \quad (68)$$

Здесь $\langle \varepsilon^n \rangle$ — величина порядка $\kappa(\varepsilon^*)^n$. Таким образом, результат измерения K_{Q} методом Штерна–Фольмера существенно зависит от энергии образующихся молекул (ε^*) и состава газовой смеси (κ).

Другой, широко используемый, метод определения K_{Q} основан на измерении времени затухания импульсной люминесценции как функции $[\text{Q}]$. Как было показано в разделе 8, в момент измерения функция $f(\varepsilon, t)$ близка к равновесной функции распределения (39) с $T_{\text{v}} = T$ и $N = N_0 \exp(-t/\tau_{\text{u}})$. Для такого распределения моменты $\langle \varepsilon^n \rangle$ — величины порядка T^n (см. (40)). Из (68) поэтому следует

$$K_{\text{Q}} \equiv \langle k_{\text{Q}} \rangle = k_{\text{Q}}(0). \quad (69)$$

Таким образом, результат измерения K_{Q} не будет зависеть от ε^* и κ . Измеренная константа скорости

тушения люминесценции K_Q будет равна константе скорости дезактивации нижних колебательных уровней эксимерных молекул $k_Q(0)$.

Сравним значения константы скорости K_Q , которую можно измерить с помощью двух рассмотренных выше методов. Если при измерении методом Штерна–Фольмера эксимеры образуются с низкой ε , то оба метода дадут одинаковый результат (69). Пусть энергия образующихся молекул $\varepsilon^* \approx D$. В этом случае результат измерения по (66) будет зависеть от вида функции $k_Q(\varepsilon)$. Проведем анализ этой зависимости, предполагая, что $k_Q(\varepsilon)$ — убывающая, постоянная и возрастающая функция ε . Для простоты будем полагать, что при вычислении $\langle A_{B-X}(\varepsilon) \rangle$ можно использовать первое равенство (56).

Пусть $k_Q(\varepsilon)$ — убывающая функция ε , подобная функции $A_{B-X}(\varepsilon)$. Тогда $k_Q(\varepsilon)$ будет меньше, чем (69):

$$\langle k_Q \rangle \simeq \frac{1}{(1 + \kappa)^2} k_Q(0). \quad (70)$$

Множитель $(1 + \kappa)^{-2}$ для активных сред эксимерных лазеров обычно изменяется в пределах 0,5–0,7. Интересно, что в (66) войдет произведение

$$\tau_{B-X}(\kappa) K_Q(\kappa) = 2 \frac{k_Q(0)}{A_{B-X}(0)},$$

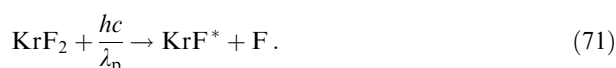
которое не будет зависеть ни от ε^* , ни от κ .

Предположим, что k_Q не зависит от ε . В этом случае константа скорости тушения люминесценции K_Q , разумеется, будет определяться равенством (69). Однако величина $\tau_{B-X} K_Q$, измеряемая методом Штерна–Фольмера, будет зависеть от состава газовой смеси:

$$\tau_{B-X}(\kappa) K_Q = 2(1 + \kappa)^2 \frac{k_Q(0)}{A_{B-X}(0)}.$$

Наиболее сильно вариация K_Q проявится, если $k_Q(\varepsilon)$ — возрастающая функция ε . Константа K_Q будет тем больше превышать (69), чем больше ε^* . Очевидно, константы K_Q , найденные по (66) и по затуханию нестационарной люминесценции, будут отличаться друг от друга. Проиллюстрируем последнее утверждение следующими примерами.

В таблице 10 приведены результаты серии экспериментов [143, 164, 163], в которых колебательно-возбужденные молекулы $KrF(B, C)$ создавались посредством фотодиссоциации молекул KrF_2 :



При фотолизе паров KrF_2 широкополосным излучением с $\lambda_p = 110 \div 180$ нм [163] наблюдалась бесструктурная полоса поглощения с максимумом на 162 нм и полушириной 21 нм. В чистых парах KrF_2 ($p < 1$ мбар) было измерено произведение $K_{KrF_2} \tau_{re}$, равное $(19,7 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ см}^3$. При добавлении к KrF_2 буферного газа (N_2) с $p = 66$ мбар колебательное возбуждение KrF^* снижалось, и величина $K_{KrF_2} \tau_{re}$ уменьшалась в два раза до значения $(10,2 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ см}^3$ (табл. 10).

При возбуждении чистых паров KrF_2 излучением $ArF(B-X)$ с $\lambda_p = 193$ нм было измерено на порядок

Таблица 10. Изменение $K_{KrF_2} \tau_{re}$ для эксимера $KrF(B, C)$

p , мбар	Смесь	$K_{KrF_2} \tau_{re}$, 10^{-18} см^3	Литература
< 1 66	KrF_2	$19,7 \pm 1,4$	[163]
	$KrF_2 - N_2$	$10,2 \pm 1,4$	
0,26–1,7 2000	KrF_2	0,95	[143] [164]
	$KrF_2 - CF_4 - N_2 - He$	0,42	
	$KrF_2 - CF_4 - Kr - He$ $KrF_2 - CF_4 - N_2 - Kr - He$		

величины меньшее значение $K_{KrF_2} \tau_{re} = 9,5 \times 10^{-19} \text{ см}^3$, $K_{KrF_2} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [143]. Основное отличие экспериментов [163] и [143] заключается в использовании накачки с различной λ_p . Очевидно, молекулы KrF^* , образующиеся в (71) при $\lambda_p \simeq 162$ нм, должны иметь энергию ε^* , примерно на 1,3 эВ большую, чем при фотолизе KrF_2 излучением с $\lambda_p = 193$ нм. Таким образом, различие результатов измерения $K_{KrF_2} \tau_{re} = \langle k_{KrF_2} \rangle \tau_{re}$ можно объяснить тем, что $k_{KrF_2}(\varepsilon)$ возрастает с увеличением ε . Если данное объяснение справедливо, то измерение $K_{KrF_2} \tau_{re}$ при $\lambda_p \simeq 162$ нм и давлении буферного газа в несколько бар должно было бы дать $K_{KrF_2} \tau_{re} \ll 10 \times 10^{-18} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Именно такой эксперимент описан в [164].

В работе [164] была проведена серия из трех экспериментов по возбуждению смесей, содержащих KrF_2 , широкополосным излучением открытого сильноточного разряда. Яростная температура использованного источника накачки в спектральной области 150–180 нм достигала 35 кК. В первом опыте возбуждали смесь KrF_2 (2,2 мбар)– CF_4 (0,33 бар)– N_2 (0,4 бар)– He (1,26 бар), во втором опыте — смесь KrF_2 (2,2 мбар)– CF_4 (0,33 бар)– Kr (0,15 бар)– He (1,51 бар) и в третьем — смесь KrF_2 (2,2 мбар)– CF_4 (0,33 бар)– N_2 (0,4 бар)– Kr (0,15 бар)– He (1,11 бар). С помощью сравнения интенсивностей люминесценции Kr_2F^* в трех опытах была оценена константа скорости $K_{KrF_2} = 6,2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, которая соответствует $K_{KrF_2} \tau_{re} = 4,2 \times 10^{-19} \text{ см}^3$.

Таким образом, использование в смеси газа-разбавителя с $p = 2$ бар при сходном механизме образования KrF^* привело к уменьшению $K_{KrF_2} \tau_{re}$ примерно в 50 раз.

Активные среды эксимерных лазеров обычно возбуждаются электронным пучком или электрическим разрядом. При такой накачке эксимерные молекулы, в основном, образуются в реакциях ионной рекомбинации и имеют $\varepsilon^* = D$. Значение D равно 4,2 эВ для молекулы $HeCl$ и 5,3 эВ для молекулы KrF . При моделировании эксимерных лазеров используют такие константы скорости: $K_{HCl} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для тушения люминесценции $HeCl$ молекулами HCl [99, 49] и $K_{F_2} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для тушения люминесценции KrF молекулами F_2 [135, 22, 53, 139, 141, 140]. Эти константы скорости в несколько раз превышают характеристики затухающей люминесценции (69): $K_{HCl} = 7,3 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для $HeCl$ [60] и $K_{F_2} = 3 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для KrF [61].

Таким образом, теория колебательной релаксации указывает одну из возможных причин разброса результатов различных измерений одного и того же кинетического параметра K_Q в широком диапазоне значений. При экспериментальном исследовании и моделировании электронной релаксации эксимерных молекул необходимо учитывать зависимость K_Q и τ_{re} от средней колеба-

тельной энергии $\langle \epsilon \rangle$. Величина $\langle \epsilon \rangle$ в свою очередь зависит от внутренней энергии образуемых молекул ϵ^* и параметра χ , т.е. от состава газовой смеси. Кроме того, следует принимать во внимание, что значения $K_Q = \langle k_Q(\epsilon) \rangle$ и (63), характеризующие усредненные по времени или квазистационарные процессы, могут отличаться от соответствующих значений (69) и (64), измеренных по затуханию нестационарной люминесценции [62, 59–61].

11. Заключение

Настоящий обзор посвящен колебательной релаксации электронно-возбужденных молекул. Проведено сравнение различных релаксационных моделей. Приведены экспериментальные значения констант скоростей колебательной релаксации, которые использовались в этих моделях. Благодаря прогрессу, достигнутому при моделировании электронно-колебательной кинетики эксимеров, были поняты такие явления, как зависимость от скорости колебательной релаксации квантовых выходов спонтанного и вынужденного излучения, кинетика люминесценции.

Следует отметить, что некоторые вопросы, связанные с динамикой электронных и колебательных переходов, изучены весьма слабо. Так, в литературе практически отсутствуют данные, позволяющие строго определить зависимость скоростей релаксационных процессов от колебательной энергии. Особенно это касается скоростей столкновительной дезактивации эксимерных молекул.

Несмотря на указанную трудность теоретического исследования проблемы, достаточно надежно установлены следующие, наиболее важные, особенности колебательных распределений. А именно, в активных средах лазеров наиболее сильно заселены нижние колебательные уровни эксимеров, колебательное распределение близко к больцмановскому. Однако в области высоких колебательных уровней распределение имеет вид плато. Принципиально важно, что средняя энергия реальных колебательных распределений намного превышает тепловую энергию. Другими словами, значительная часть молекул заселяет большое число высоких колебательных уровней.

Изложенные результаты, с одной стороны, делают возможным осмысление особенностей молекулярной релаксации, обусловленных неравновесностью заселения колебательных уровней. С другой стороны, изученные кинетические особенности могут быть использованы в исследованиях, направленных на дальнейшее совершенствование эксимерных лазеров.

Авторы благодарны А.В. Елецкому за обсуждение диффузионной модели колебательной релаксации, а также Дональду Сетсеру (D.W. Setser), Фрицу Шейферу (F.P. Schäfer), Майклу Шо (M.J. Shaw), Шандору Сатмари (S. Szatmari), В.С. Зуеву, И.П. Виноградову, А.Н. Ораевскому за обсуждение различных вопросов, затронутых в обзоре.

Список литературы

1. Елецкий А В *УФН* **125** 279 (1978)
2. Гудзенко Л И, Яковленко С И *Плазменные лазеры* (М.: Атомиздат, 1978)
3. Лакоба И С, Яковленко С И *Квант. электрон.* **7** 677 (1980)
4. Смирнов Б М *УФН* **139** 53 (1983)
5. Елецкий А В, Смирнов Б М *Физические процессы в газовых лазерах* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
6. Попов В К *УФН* **147** 587 (1985)
7. *Газовые лазеры* (Под ред. И Мак-Даниеля, У Нигэна) (М.: Мир, 1986)
8. Молчанов А Г *Тр. ФИАН* **171** 54 (1986)
9. Баранов В Ю, Борисов В М, Степанов Ю Ю *Электроразрядные эксимерные лазеры на галогенидах инертных газов* (М.: Энергоатомиздат, 1988)
10. Бойченко А М и др. *Тр. ИОФАН* **21** 44 (1989)
11. Lacour B, in *High Power Lasers — Science and Engineering* (Eds R Kossowsky, M Jelinek, R F Walter) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996)
12. Байко И Ю, Истомин Е А, Пойзнер Б Н *Квант. электрон.* **21** 1103 (1994)
13. Басов Н Г и др. *Квант. электрон.* **18** 902 (1991)
14. Szatmari S *Appl. Phys. B* **58** 211 (1994)
15. Angood S et al. *Specification for the TITANIA KrF Laser System RAL-94-014* (Rutherford Appleton Laboratory: Science and Engineering Research Council, 1994)
16. Owadano Y et al. *The Fourth International Workshop on KrF Laser Technology* (Annapolis, 1994)
17. *Nike KrF Laser Facility NRL/PU/6430-95-289* (Washington: Naval Research Laboratory, 1995)
18. Joshi C J, Corkum P B *Physics Today* **48** 36 (1995)
19. Jacob J H et al. *J. Appl. Phys.* **50** 5130 (1979)
20. Pummer H, Hohla K, Rebentrost F *Appl. Phys.* **20** 129 (1979)
21. Jacob J H et al. *Appl. Phys. Lett.* **37** 522 (1980)
22. Kannari F, Obara M, Fujioka T J. *Appl. Phys.* **57** 4309 (1985)
23. Dreiling T D, Setser D W *J. Chem. Phys.* **75** 4360 (1981)
24. Morgan W L, Winter N W, Kulander K C *J. Appl. Phys.* **54** 4275 (1983)
25. Kvaran A, Shaw M J, Simons J P *Appl. Phys. B* **46** 95 (1988)
26. Corkum P B, Taylor R S *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** 1962 (1982)
27. Szatmari S, Schäfer F P *J. Opt. Soc. Am. B* **4** 1943 (1987)
28. Bourne O L, Alcock A J *Appl. Phys. B* **32** 193 (1983)
29. Лосев С А, Генералов Н А *ДАН СССР* **141** 1072 (1981)
30. Ступоченко Е В, Лосев С А, Осипов А И *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965)
31. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
32. Лосев С А, Шаталов О П, Яловик М С *ДАН СССР* **195** 585 (1970)
33. Гордиец Б Ф, Марков М Н, Шелепин Л А *Космич. исследования* **8** 437 (1970)
34. Басов Н Г и др. *ДАН СССР* **198** 1043 (1971)
35. Смирнов Б М *Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями* (М.: Наука, 1972)
36. Сафарян М Н *ПМТФ* (1) 38 (1974)
37. Ораевский А Н, Степанов А А, Шеглов В А *Квант. электрон.* **1** 1166 (1974)
38. Ликальтер А А *ПМТФ* (3) 8 (1975)
39. Сафарян М Н, Скребков О В *ФГВ* **11** 614 (1975)
40. Беленов Э М и др. *Квант. электрон.* **2** 1629 (1975)
41. Гордиец Б Ф, Мамедов Ш С *Квант. электрон.* **2** 1992 (1975)
42. Лосев С А *Газодинамические лазеры* (М.: Наука, 1977)
43. Никитин Е Е, Осипов А И *Колебательная релаксация в газах* (М.: ВИНТИ, 1977)
44. Гордиец Б Ф, Осипов А И, Шелепин Л А *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры* (М.: Наука, 1980)
45. Шелепин Л А, в кн. *Плазма в лазерах* (Под ред. Дж Бекефи) (М.: Энергоиздат, 1982) с. 8
46. Решетняк С А, Шелепин Л А *Тр. ФИАН* **144** 37 (1984)
47. Sauer M C, Jr. et al. *J. Chem. Phys.* **64** 4587 (1976)
48. Koffend J B, Sibai A M, Bacis R *J. Phys. (Paris)* **43** 1639 (1982)

49. Tisone G C, Hoffman J M *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** 1008 (1982)
50. Kannari F et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19** 232 (1983)
51. Kannari F et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19** 1587 (1983)
52. Mandl A J. *Appl. Phys.* **59** 1435 (1986)
53. Kannari F, Shaw M J, O'Neill F J. *Appl. Phys.* **61** 476 (1987)
54. Kannari F J. *Appl. Phys.* **67** 3954 (1990)
55. Badziak J *Acta Phys. Pol. A* **78** 697 (1990)
56. Сергеев П Б *Крат. сообщ. по физике (ФИАН)* (5) 7 (1988)
57. Inoue G, Ku J K, Setser D W J. *Chem. Phys.* **80** 6006 (1984)
58. Rubin R J, Shuler K E J. *Chem. Phys.* **25** 59, 68 (1956)
59. Quinones E et al. *J. Chem. Phys.* **93** 333 (1990)
60. Yu Y C, Wategaonkar S J, Setser D W J. *Chem. Phys.* **96** 8914 (1992)
61. Gadowski W et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 153 (1992)
62. Xu J, Gadowski W, Setser D W J. *Chem. Phys.* **99** 2591 (1993)
63. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Квант. электрон.* **13** 2120 (1986)
64. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Опт. спектр.* **61** 1013 (1986)
65. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Хим. физика* **6** 304 (1987)
66. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Квант. электрон.* **15** 106 (1988)
67. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Опт. спектр.* **69** 802 (1990)
68. Datsyuk V V, Izmailov I A, Kochelap V A *Appl. Phys. B* **52** 22 (1991)
69. Datsyuk V V *Appl. Phys. B* **55** 60 (1992)
70. Дацюк В В, Измайлов И А *Квант. электрон.* **20** 129, 316 (1993)
71. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *УФЖ* **38** 242 (1993)
72. Datsyuk V V *J. Chem. Phys.* **102** 799 (1995)
73. Адамович В А и др. *Квант. электрон.* **14** 80 (1987)
74. Lo G, Setser D W J. *Chem. Phys.* **100** 5432 (1994)
75. Горбань И С и др. *Квант. электрон.* (Киев) **30** 38 (1986)
76. Зубрилин Н Г, Черноморец М П *Квант. электрон.* **18** 170 (1991)
77. Schatzlein E et al. *Appl. Phys. B* **27** 49 (1982)
78. Nai-Ho Cheung, Cool T A, Erlandson A C J. *Chem. Phys.* **86** 6203 (1987)
79. Kvaran A, Sigurdardottir I D, Simons J P J. *Phys. Chem.* **88** 6383 (1984)
80. Данилычев В А и др. *Квант. электрон.* **14** 399 (1987)
81. Suda A, Obara M, Noguchi A J. *Appl. Phys.* **58** 1129 (1985)
82. Адамович В А и др. *Квант. электрон.* **17** 1395 (1990)
83. Grattan K T V, Hutchinson M H R, Thomas K J *Opt. Commun.* **39** 303 (1981)
84. Datsyuk V *The Fourth International Workshop on KrF Laser Technology* (Annapolis, 1994)
85. Rokni M et al. *Appl. Phys. Lett.* **36** 243 (1980)
86. Зуев В С, Михеев Л Д, Широких А П *Квант. электрон.* **9** 573 (1982)
87. Бабошин В Н и др. *Квант. электрон.* **8** 1138 (1981)
88. *Справочник по специальным функциям* (Под ред. М Абрамовица, И Стиган) (М.: Наука, 1979)
89. Shaw M J et al. *Appl. Phys. Lett.* **37** 346 (1980)
90. Fulghum S F, Feld M S, Javan A *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16** 815 (1980)
91. Hsia J C et al. *Appl. Phys. Lett.* **34** 208 (1979)
92. Tuxworth R W, Lawton M, Shaw M J J. *Phys. D* **13** 135 (1980)
93. Kimura W D, Moody S E, Seamans J F *Appl. Phys. Lett.* **49** 255 (1986)
94. Litzenberger L, Mandl A *Appl. Phys. Lett.* **52** 1557 (1988)
95. Hirst G J, Shaw M J *Appl. Phys. B* **52** 331 (1991)
96. Lee Y W et al. *Opt. Commun.* **94** 546 (1992)
97. Елецкий А В, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **84** 1639 (1983)
98. Trainor D W, Jacob J H *Appl. Phys. Lett.* **37** 675 (1980)
99. Hokazono H et al. *J. Appl. Phys.* **56** 680 (1984)
100. Смирнов Б М *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме* (М.: Атомиздат, 1968)
101. Смирнов Б М *Ионы и возбужденные атомы в плазме* (М.: Атомиздат, 1974)
102. Hazi A U, Rescigno T N, Orel A E *Appl. Phys. Lett.* **35** 477 (1979)
103. Елецкий А В, Смирнов Б М *ЖТФ* **38** 3 (1968)
104. Смирнов Б М *Отрицательные ионы* (М.: Атомиздат, 1978)
105. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **147** 459 (1985)
106. Kushner M J, Hanson D E, Schneider B I *Appl. Phys. Lett.* **55** 2482 (1989)
107. Кауль В Б, Кунц С Э, Мельченко С В *Квант. электрон.* **22** 555 (1995)
108. Борисов В М и др. *Квант. электрон.* **12** 1641 (1985)
109. Демьянов А В и др. *Квант. электрон.* **13** 1250 (1986)
110. Блинов И О и др. *Квант. электрон.* **15** 2441 (1988)
111. Демьянов А В и др. *Квант. электрон.* **19** 848 (1992)
112. Демьянов А В и др. *Квант. электрон.* **22** 673 (1995)
113. Longo S et al. *Appl. Phys. B* **54** 239 (1992)
114. Бойченко А М и др. *Квант. электрон.* **19** 486 (1992)
115. Елецкий А В *ЖТФ* **56** 850 (1986)
116. Клементов А Д, Морозов Н В, Сергеев П Б *Квант. электрон.* **12** 1607 (1985)
117. Клементов А Д, Морозов Н В, Сергеев П Б *Квант. электрон.* **13** 1730 (1986)
118. Клементов А Д, Морозов Н В, Сергеев П Б *Квант. электрон.* **15** 276 (1988)
119. Hay P J, Dunning T H, Jr. *J. Chem. Phys.* **69** 2209 (1978)
120. Алехин А А и др. *ЖТФ* **63** (2) 43 (1993)
121. Алехин А А и др. *ЖТФ* **63** (2) 65 (1993)
122. Дацюк В В, Измайлов И А *Квант. электрон.* (Киев) **40** 25 (1991)
123. Dunning T H, Jr., Hay P J J. *Chem. Phys.* **69** 134 (1978)
124. Sze R C, in *Top. Meet. Excim. Lasers Dig. Techn. Pap.* (New York, 1979) p. Tu A 8/1
125. Пикаев А К *ХВЭ* **19** 196 (1985)
126. Дацюк В В, Измайлов И А, Кочелап В А *Письма в ЖТФ* **14** 432 (1988)
127. Blauer J A et al. *Appl. Opt.* **23** 4352 (1984)
128. Zhao Q, Szatmari S, Schafer F P *Appl. Phys. B* **47** 325 (1988)
129. Taylor A J, Gibson R B, Roberts J P *Appl. Phys. Lett.* **52** 773 (1988)
130. *Химические лазеры* (Под ред. Н Г Басова) (М.: Наука, 1982)
131. Gerber T, Lüthy W, Burkhard P *Opt. Commun.* **35** 242 (1980)
132. Kochelap V A, Datsyuk V V, Izmailov I A *J. Phys. IV* **1** C7-583 (1991)
133. Finn T G et al. *Appl. Phys. Lett.* **36** 789 (1980)
134. Levin L A et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-17** 2282 (1981)
135. Rokni M, Jacob J H, Mangano J A *Phys. Rev. A* **16** 2216 (1977)
136. Rokni M et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** 464 (1978)
137. Greene A E, Brau C A *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** 951 (1978)
138. Karasawa S, Shimauchi J. *Spectrosc. Soc. Japan* **28** 308 (1979)
139. Morgan W L, Szöke A *Phys. Rev. A* **23** 1256 (1981)
140. Shaw M J *Appl. Phys. B* **30** 5 (1983)
141. Mandl A, Klimek D, Parks J H J. *Appl. Phys.* **55** 3940 (1984)
142. Quigley G P, Hughes W M *Appl. Phys. Lett.* **32** 627 (1978)
143. Eden J G et al. *Appl. Phys. Lett.* **32** 733 (1978)
144. Бибинов Н К, Виноградов И П, Михеев Л Д *Квант. электрон.* **10** 833 (1983)
145. Бибинов Н К и др. *Успехи фотоники* (8) 51 (1983)
146. Бибинов Н К, Виноградов И П *Хим. физика* **7** 297, 455 (1988)
147. Виноградов И П *Дисс. ... докт. физ.-мат. наук* (Л.: ЛГУ им. А.А. Жданова, 1990)
148. Yu Y C, Setser D W, Horiguchi H J. *Phys. Chem.* **87** 2199 (1983)
149. Tellinghuisen J, McKeever M R *Chem. Phys. Lett.* **72** 94 (1980)
150. Brashears H C, Jr., Setser D W J. *Phys. Chem.* **84** 224 (1980)
151. Lo D, Zheng C-E J. *Phys. D* **20** 714 (1987)
152. Багинский В М и др. *Квант. электрон.* **13** 751 (1986)
153. Misunami M et al. *Rev. Laser Eng.* **9** 512 (1981)
154. Lee Y-W, Endoh A *Appl. Phys. B* **52** 245 (1991)
155. Jouvét C, Lardeux-Dedonder C, Solgadi D *Chem. Phys. Lett.* **156** 569 (1989)
156. Bokor J, Rhodes C K J. *Chem. Phys.* **73** 2626 (1980)

157. Grieneisen H P, Hu Xue-Jing, Kompa K L *Chem. Phys. Lett.* **82** 421 (1981)
158. Marowsky G et al. *J. Chem. Phys.* **75** 1153 (1981)
159. Le Calvé J et al., in *Photophysics and Photochemistry above 6 eV* (Ed. F Lahamani) (Amsterdam: Elsevier, 1985) p. 639
160. Lo D, Zheng C-E *J. Phys. D* **20** 714 (1987)
161. Stern O, Volmer M *Phys. Z.* **20** 183 (1919)
162. Кондратьев В Н, Никитин Е Е *Кинетика и механизмы газофазных реакций* (М.: Наука, 1974)
163. Бибинов Н К и др. *Хим. физика* **5** 615 (1986)
164. Зуев В С и др. *Квант. электрон.* **8** 2183 (1981)

Vibrational relaxation of excimers

V.V. Datsyuk

*Department of Physics, Kiev T. Shevchenko University,
ul. Vladimirskaia 64, 252033 Kiev, Ukraine
Tel. (380-44) 266-44 77
Fax (380-44) 266-40 36
E-mail: teamoptp@pd.ups.kiev.ua*

I.A. Izmailov, V.A. Kochelap

*Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of the Ukraine,
prosp. Nauki 45, 252650 Kiev, Ukraine
Tel. (380-44) 265-77 78
E-mail: class@semicond.kiev.ua*

A review of the vibrational relaxation of excimers is presented. Various kinetic models, used in the literature to interpret experimental data and to model excimer lasers, are discussed. Of these, the ones based on the Fokker–Planck diffusion equations are of greatest generality due to the essentially nonequilibrium population of the hundreds of high vibrational levels and because of the multiquantum nature of the transitions involved. Numerous manifestations of these important kinetic features are discussed. The diffusion relaxation concept has led to an overestimate of the influence of vibrational relaxation on excimer laser parameters, the saturation intensity and quantum yield expressions departing considerably from those commonly used. To gain insight into relaxation physics, considerable attention is given to the identification of kinetic parameters capable of adequately describing the electronic vibration kinetics. Rate coefficients for the vibrational relaxation of excimers are given.

PACS numbers: **31.50. + w**, 33.70.Fd, 42.55.Gp, 82.40.Tc

Bibliography — 164 references

Received 28 May 1996, revised 5 December 1997