

УДК 621.327

М.С. Кленівський, В.А. Кельман, Ю.В. Жменяк, Ю.О. Шпеник

Інститут електронної фізики НАН України

вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017

e-mail: mironkle@rambler.ru

## ЕМІСІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕКСИЛАМП НА ПАРОГАЗОВИХ СУМІШАХ ЦИЛІНДРИЧНОЇ ГЕОМЕТРІЇ

Вивчено обмеження на досяжні енергетичні характеристики ексиламп на парогазових сумішах за рахунок процесів радіального переносу, визначено константи швидкості реакцій заміщення в робочих сумішах ексиламп.

**Ключові слова:** ексилампа, парогазова суміш, процеси відновлення, міжімпульсний проміжок.

### Вступ

Протягом останнього десятиріччя нами досліджуються ексилампи на парогазових сумішах типу Rg/AX [1-4]. Тут Rg – атом важкого інертного газу, AX – молекула галогеніду лужного металу (А – атом лужного металу, X – атом галогену).

Сфери застосування ексиламп можуть бути найрізноманітнішими: фотохімія, біологія, медицина, мікроелектроніка, екологія. Зокрема, як альтернатива хлоруванню, знезараження питної води УФ-випромінюванням може стати вагомим кроком в напрямку впровадження європейських стандартів. Добре зарекомендували себе ексилампи і в сфері руйнування різного роду шкідливих речовин (наприклад [5]), особливо промислових відходів, утилізація окремих видів з яких поки переважно полягала в їх зберіганні в сховищах.

Використання суміші інертного газу з паром галогеніду лужного металу в якості галогеноносія має відчутні переваги у порівнянні з традиційним газонаповненням ексиламп: нетоксичність донора галогену та тривалий час роботи без поповнення суміші.

В даній роботі виконано критичний аналіз деяких результатів наших попередніх досліджень [1-4] з метою виявлення факторів обмеження енергетичних параметрів ексиламп на парогазових сумішах

та зроблена спроба оцінки констант швидкостей окремих реакцій заміщення, що призводять до утворення ексіплексних молекул.

### Техніка і методика дослідження

Генерація спонтанного випромінювання ексіплексних молекул RgX\* здійснювалась нами у поздовжньому імпульсно-періодичному розряді з частотою повторення імпульсів 1-10 кГц в газорозрядних трубках (ГРТ) циліндричної геометрії з плавленого кварцу завдовжки 30-40 см та внутрішнім діаметром 16 мм [6].

Збудження розряду в ГРТ реалізовувалось за схемою із резонансною перезарядкою розрядного конденсатора ємністю 1650 пФ та високовольтним тиратронним комутатором ТГИ1-2000/35.

Система реєстрації випромінювання базувалася на основі монохроматора MS 7504i. Інтегральні характеристики отримувалися з використанням в якості фотореєструючого пристрою CCD камери HS 101H фірми Hamamatsu, а імпульсні – фотоелектронного помножувача ФЭУ-106 з виводом сигналу на осцилограф С1-99.

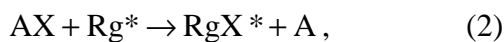
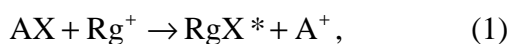
Необхідна концентрація молекул галогеноносія в досліджуваних ексилампах задавалася підбором температури нагріву солі типу AX, при якій встановлюється відповідний тиск насиченої пари.

Енергетичні дефекти  $\Delta E$  та константи швидкості  $k_{зам}$  реакцій заміщення

Робоча суміш, $\lambda_{max}$ , нм	Реакція заміщення	$\Delta E$ , еВ	$k_{зам}$ , см <sup>3</sup> /с
Xe/NaCl 308	$Xe^+ + NaCl \rightarrow XeCl^* + Na^+$	0,23	
	$Xe^* + NaCl \rightarrow XeCl^* + Na$	1,7	$6,9 \cdot 10^{-10}$
Xe/KCl 308	$Xe^+ + KCl \rightarrow XeCl^* + K^+$	0,14	
	$Xe^* + KCl \rightarrow XeCl^* + K$	0,81	$9,7 \cdot 10^{-10}$
Xe/CsCl 308	$Xe^+ + CsCl \rightarrow XeCl^* + Cs^+$	-0,09	
	$Xe^* + CsCl \rightarrow XeCl^* + Cs$	-0,02	$8,4 \cdot 10^{-10}$
Xe/CsBr 282	$Xe^+ + CsBr \rightarrow XeBr^* + Cs^+$	0,19	
	$Xe^* + CsBr \rightarrow XeBr^* + Cs$	0,27	$1,7 \cdot 10^{-10}$

Поперечний транспорт реагентів в  
ексилампах

Загальноновизнаним [7] є спосіб генерації ексиплексних молекул в таких сумішах, який полягає у реалізації умов для ефективного перебігу так званих реакцій заміщення



іонізованими  $Rg^+$  чи збудженими в метастабільні стани  $Rg^*$  атомами інертного газу атома А чи іона  $A^+$  лужного елемента в молекулах галогенідів лужних металів.

Іншими словами, можна сказати, що в даних сумішах ексиплексна молекула формується на основі молекули галогеніду лужного металу простим заміщенням з неї лужного металу. В результаті такого заміщення ексиплексні молекули  $RgX^*$  утворюються переважно в збудженому В-стані.

За відсутності констант швидкостей реакцій заміщення (1), (2) вважалося, що

найбільшій ефективності саме вказаним каналам перебігу реакцій відповідають найменші значення їх дефектів енергій  $\Delta E$  (табл. 1). Оцінки дефектів енергій для даних реакцій виконані нами в припущенні, що ексиплексна молекула утворюється в найнижчому коливному рівні електронного В-стану. Тому, при значеннях дефектів енергій дещо більших нуля, повинно реалізовуватися утворення ексиплексних молекул у вищих коливних станах, а спектральна ширина  $B \rightarrow X$  смуги на піввисоті повинна корелювати зі значеннями дефектів енергій в розумних межах.

Опираючись на результати наших попередніх досліджень [1-4], зазначимо, що ці твердження в цілому слід вважати цілком адекватними. Адже, зокрема, найвищих енергетичних характеристик серед вивчених нами допоки  $XeCl^*$  випромінювачів отримано для передостанньої з табл. 1 суміші –  $Xe/CsCl$  – близько 10 Вт. Крім того, як видно із рис. 1, ширина спектрів випромінювання сумішей корелює з величинами обчислених дефектів.

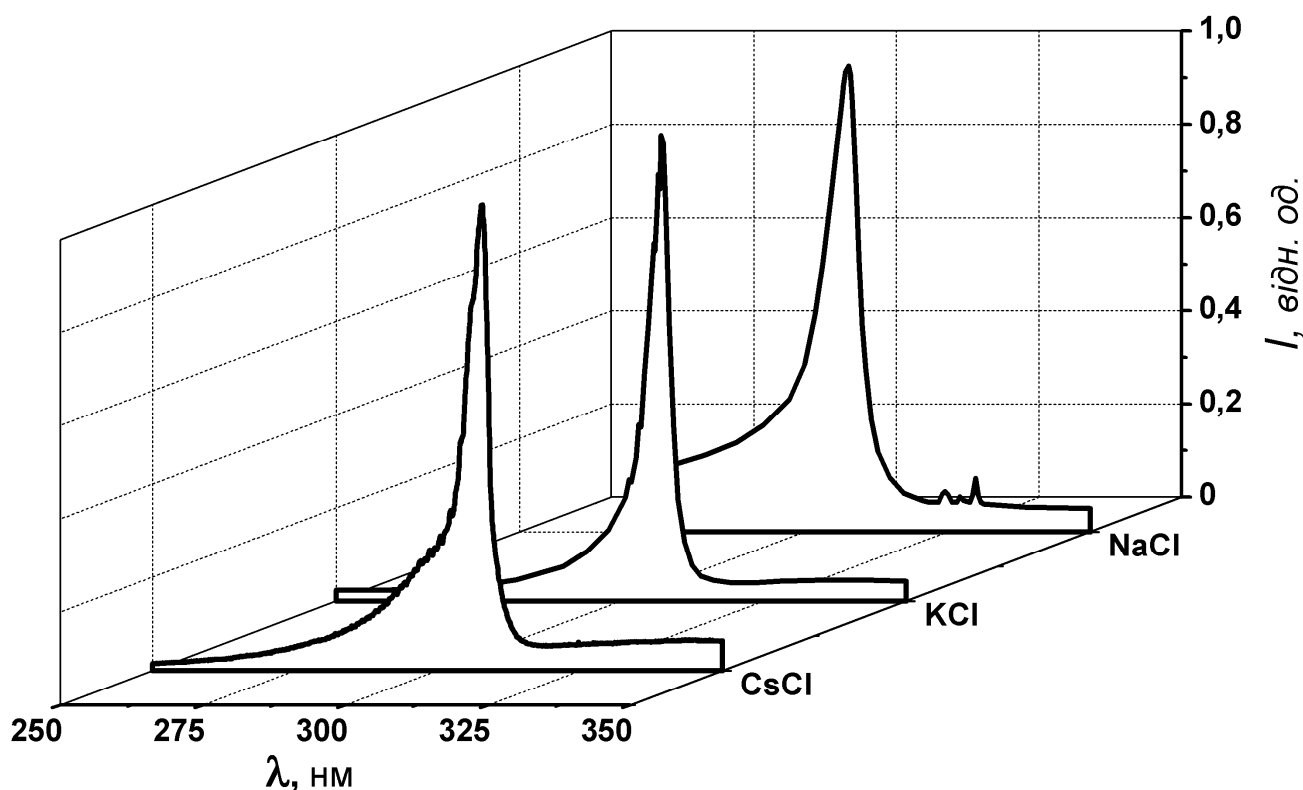


Рис. 1. Спектри випромінювання ексиплексних молекул  $\text{XeCl}^*$ , що збуджувались в сумішах ксенону з парами  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  та  $\text{CsCl}$  [1-4].

Досягнуті на даний момент експлуатаційні характеристики, зокрема середні потужності УФ- випромінювання робочих середовищ на парогазових сумішах типу Rg/AX вже тепер наближають їх до кращих зразків ексиламп із традиційним газонаповненням. На нашу думку, цьому сприяє ще й та обставина, що створення активних реагентів (метастабільних та іонізованих станів інертного газу) здійснюється протягом сприятливого для цього короткотривалого імпульсу струму, коли до ГРТ прикладений імпульс високої напруги, а більша частина випромінювання ексиплексних молекул виникає у сприятливий для ефективного протікання реакцій заміщення – післяімпульсний період. Так, на рис. 2 приведені часовий хід імпульсу струму в ГРТ та імпульсу емісії  $B \rightarrow X$  переходу ексиплексних молекул  $\text{XeBr}^*$  [8] в спектральному максимумі на довжині хвилі 282 нм. Тривалість імпульсу струму по основі складала 370 нс, а імпульсу емісії значно перевищила 1 мкс, причому добре видно, що випромінювання ексиплексних молекул

розпочинається практично водночас із розвитком струму в ГРТ. В той же час понад 80% потужності випромінювання ексиплексних молекул припадає на післяімпульсний період.

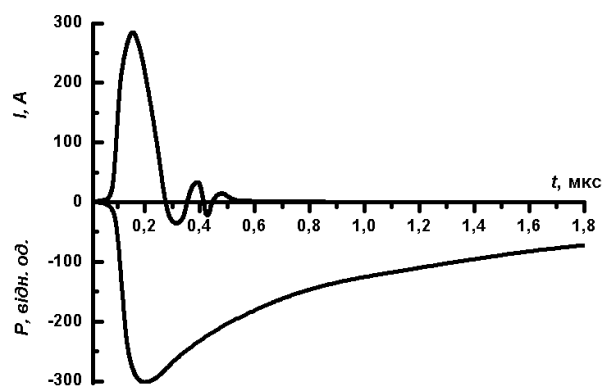
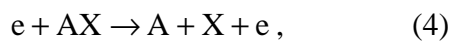
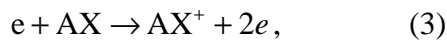


Рис. 2. Часові форми імпульсів струму ГРТ і емісії електронного  $B \rightarrow X$  переходу ексиплексних молекул  $\text{XeBr}^*$ . Суміш  $\text{Xe}/\text{CsBr}$ , напруга на випрямлячі 4 кВ, частота збудження розряду 7 кГц, тиск ксенону 20 Тор, температура ГРТ 958 К.

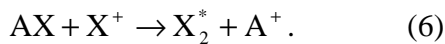
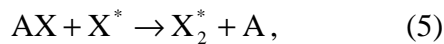
Розглянемо один із важливих, на нашу думку, аспектів обмеження досяжних енергетичних характеристик випромі-

новачів із імпульсним збудженням, що пов'язаний із процесами поперечного переносу. Річ у тім, що значна частина молекул галогеніду лужного металу протягом імпульсу витрачається на утворення ексиплексних молекул.

Протягом імпульсу збудження окрім реакцій заміщення, до зменшення концентрації галогеноносія безперечно, призводять ще й реакції електронної іонізації та електронної дисоціації молекул АХ:



а також ще й реакції, що призводять до утворення молекул галогену:



Оцінки переконують, що для типового значення ємності розрядного конденсатора 1650 пФ та зарядній напрузі близько 10 кВ його запас енергії достатній для деструкції 10-20% молекул броміду цезію (концентрація  $7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає тиску насиченої пари при температурі 950 К) протягом імпульсу струму. Таким чином, до початку чергового імпульсу їх концентрація знижується.

Рівноважна передімпульсна концентрація молекул галогеноносія АХ визначається встановленою динамічною рівновагою між втратами цих молекул протягом імпульсу та їх відновленням шляхом їх дифузії зі стінок ГРТ на її вісь за міжімпульсний період. По суті, формуються два зустрічні потоки частинок, які забезпечують певне рівноважне значення концентрації молекул галогеніду лужного металу. При перевищенні часу, необхідного для повного відновлення до термічно-рівноважного значення концентрації молекул АХ над тривалістю міжімпульсного проміжку, ця рівноважна концентрація стає меншою порівняно з термічно-рівноважним значенням (формується “дефіцит”

робочих молекул), а це й обмежує зверху оптимальні значення робочих частот.

Наведемо тут спрощену оцінку значення граничної частоти для випадку випромінювача на суміші Хе/CsBr. Застосовуючи модель пружних куль і дані атомних і молекулярних радіусів [9], повний переріз розсіювання в зіткненнях Хе + CsBr оцінимо як  $\sigma = 8,66 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Середня газокінетична відносна швидкість Хе і CsBr складатиме

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}} \approx 5 \cdot 10^4 \left( \frac{\text{см}}{\text{с}} \right), \text{ де } T - \text{ абсолютна}$$

температура газу,  $\mu$  – приведена маса молекули CsBr і атома Хе. Середня довжина вільного пробігу молекул CsBr в ксеноні тиском 1 Тор (температура газу 1000 К) складатиме

$$\lambda = \langle v \rangle \cdot t = \frac{1}{N(\text{Хе}) \cdot \sigma} \approx 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ (см)}, \text{ де } t -$$

середній час між послідовними зіткненнями. Тоді коефіцієнт дифузії становитиме  $D = \langle v \rangle \cdot \frac{\lambda}{3} \approx 188 \left( \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right)$ , а час

повного відновлення концентрації молекул CsBr на осі розряду до термічно-рівноважного значення за рахунок їх дифузії зі стінок ГРТ буде рівний  $\Delta t = \frac{R^2}{6D}$ .

При тиску газу 1 Тор та радіусі розрядної області ГРТ  $R = 0,6 \text{ см}$ , час повного відновлення концентрації молекул CsBr складе  $\Delta t \approx 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ . Зазначимо, що відповідне значення граничної частоти становить близько 3 кГц. Графічна залежність розрахованої граничної частоти збудження розряду для даної геометрії ГРТ, при якій ще встигає повністю відновитися концентрація молекул на осі розряду до термічно-рівноважного значення за рахунок їх дифузії зі стінок ексилампи від тиску ксенону приведена на рис. 3. Заштрихована область відповідає дефіциту молекул броміду цезію на осі розряду. Відмітимо, що при сталій температурі добуток величини тиску ксенону на граничне значення частоти збудження розряду є незмінним, тобто має місто відношення  $p(\text{Хе}) \cdot f_{\text{lim}} = \text{const}$ .

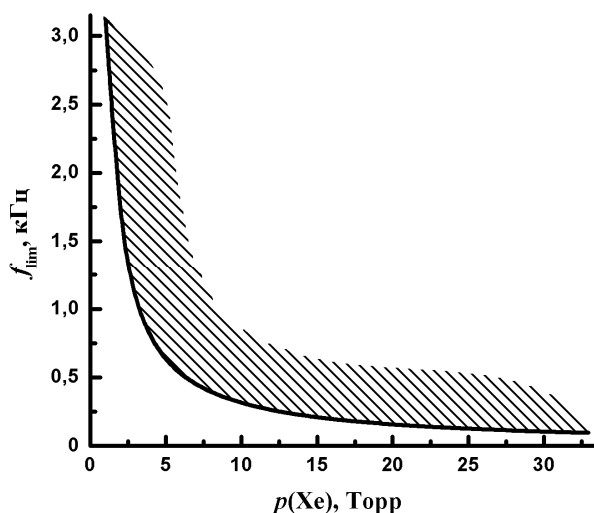


Рис. 3. Залежність граничної частоти збудження розряду в Xe/CsBr- суміші для використовуваної геометрії ГРТ, перевернення якої веде до формування дефіциту молекул галогеноносія на осі розряду у відношенні до термічно-рівноважного значення (заштрихована область), від тиску ксенону.

Тепер зрозуміло, що саме збільшення дефіциту молекул галогеніду зі збільшенням частоти повторення імпульсів природньо пояснює залежності енергетичних характеристик

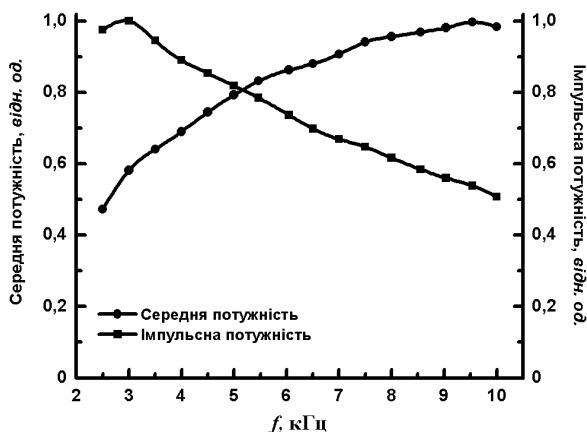


Рис. 4. Залежності середньої та імпульсної потужності випромінювання молекул ХеВr\* від частоти. Суміш Хе/СsВr, температура ГРТ 958 К, тиск ксенону 30 Тор, напруга на випрямлячі 4 кВ [8].

ХеВr\* –ексилампи (середня та імпульсна потужності) від частоти повторення імпульсів, – рис. 4. Адже зі зменшенням числа робочих молекул зменшується й питома енергія імпульсів випромінювання. Цей спад проявляється в насиченні

частотної залежності середньої потужності випромінювання.

### Оцінка констант швидкості реакцій заміщення

Обробка спадної частини фотоімпульсу дає унікальну можливість оцінити величину константи швидкості реакції заміщення за умови, що: 1) утворення метастабільних (іонізованих) атомів інертного газу відбувається переважно до початку спадної частини фотоімпульсу, а основним каналом зниження їхнього вмісту є саме реакції заміщення; 2) превалює одна з реакцій заміщення; 3) випромінювальний час життя ексиплексних молекул значно менший характерних часів зіткнених процесів. Продемонструємо таку можливість на прикладі реакції (2) для суміші Хе/СsВr:



За таких обставин інтенсивність випромінювання ексиплексних молекул визначатиметься швидкістю збіднення концентрації метастабільних станів ксенону  $N_m$  :

$$\frac{dN_m}{dt} = -N_m \cdot N_{\text{CsBr}} \cdot k_{\text{зам}} . \quad (8)$$

Тут  $N_{\text{CsBr}}$  – концентрація молекул CsBr,  $k_{\text{зам}}$  – константа швидкості реакції заміщення (7). Після перетворень отримаємо:

$$k_{\text{зам}} = \frac{\ln(P_1/P_2)}{N_{\text{CsBr}} \cdot (t_2 - t_1)} . \quad (9)$$

Тут  $P_1$  та  $P_2$  – потужності на спадній частині фотоімпульсу, що відповідають моментам часу  $t_1$  та  $t_2$ , відповідно. Отримана у такий спосіб оцінка константи швидкості реакції заміщення (7), як і для хлоридів лужних елементів, приведена в табл. 1. Зрозуміло, що отримані оцінки відповідають все ж таки умовам наших досліджень і є певною суперпозицією

констант швидкостей реакцій заміщення (1) та (2). Позначивши константи швидкостей для них  $k_1$  та  $k_2$ , матимемо:

$$k_{зам} = \frac{N^+}{N^+ + N_m} k_1 + \frac{N_m}{N^+ + N_m} k_2. \quad (10)$$

Тут через  $N^+$  та  $N_m$  позначено концентрації іонів та метастабільних атомів інертного газу (ксенону). Але, як показують оцінки, концентрація метастабільних атомів ксенону при температурі електронів в декілька електрон-вольт є не менш ніж на порядок більшою від концентрації їх іонів. Таким чином, можна вважати, що отримані значення констант швидкостей з високою достовірністю відповідають саме реакціям (2).

Зважаючи на те, що на даний час ці значення констант отримані вперше і є

достатньо якісними, вони можуть бути використані в задачах моделювання плазових процесів за участі використаних парогазових сумішей.

### Висновки

На основі аналізу результатів досліджень випромінювальних характеристик ексиламп на парогазових сумішах типу Rg/AX показано, що зростанню потужності випромінювання зі збільшенням частоти перешкоджає неповне відновлення концентрації молекул галогеніду лужного металу до рівня, що визначається тиском насиченої пари.

Вперше отримані оцінки констант швидкостей реакцій заміщення, які приводять до генерації ексиплексних молекул.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Рийвес Р.Б., Светличный Е.А., Жменяк Ю.В. та інші // ЖТФ. – 2004. – Т.74. – Вип. 10. – С. 90.
2. Рийвес Р.Б., Жменяк Ю.В., Кельман В.А. та інші // ЖТФ. – 2006. – Т.76. – Вип. 10. – С. 102.
3. Кленовский М.С., Рийвес Р.Б., Кельман В.А. та інші // ЖТФ. – 2009. – Т.79. – Вип. 7. – С. 81.
4. Кленовский М.С., Кельман В.А., Жменяк Ю.В. та інші // ЖТФ. – 2010. – Т.80. – Вип. 5. – С. 117.
5. Пикулев А.А., Цветков В.М. // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т.36. – Вип. 1. – С. 97.
6. Кленівський М.С., Кельман В.А., Жменяк Ю.В. та інші // Науковий вісник УжНУ. – 2009. – Вид. 25. – С. 158.
7. Алехин А.А., Баринов В.А., Герасько Ю.В. та інші // ЖТФ. – 1993. – Т.63. – №2. – С. 43.
8. Y. Shpenik, M. Klenivskiy, V. Kelman, Y. Zhmenyak // Bulletin of the American Physical Society «GEC 2010». – October 2010. – Vol. 55. – №7. – P.50.
9. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

Стаття надійшла до редакції 4.03.2011

M.S. Klenivskiy, V.A. Kelman, Yu.V. Zhmenyak, Yu.O. Shpenik

Institute of Electron Physics NAS Ukraine,  
88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

## EMISSION CHARACTERISTICS OF CYLINDER FORM EXCILAMPS USING GAS/VAPOUR MIXTURES

The limitations on attainable power-related characteristics of excilamps on gas/vapor mixtures due to radial transport processes are studied. The constant rates of substitution reactions in some working mixtures of excilamps are evaluated.

**Key words:** excilamp, gas/vapor mixture, restoration processes, inter-pulse period.

М.С. Кленовский, В.А. Кельман, Ю.В. Жменяк, Ю.О. Шпеник  
Институт электронной физики НАН Украины  
ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

## **ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСИЛАМ НА ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ**

Изучены ограничения на достижимые энергетические характеристики эксилламп на парогазовых смесях за счет процессов радиального переноса, определены константы скоростей реакций замещения в рабочих смесях эксилламп.

**Ключевые слова:** эксиллампа, парогазовая смесь, процессы восстановления, межимпульсный промежуток.