

15
И Н С Т И Т У Т
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СОАН СССР

И Я Ф 21 - 72

А.А.Подминогин

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НФ

Новосибирск

1972

1. Введение

В работах /1, 2/ были исследованы спектрально-временные характеристики вынужденного излучения лазера на смеси $F_2 + H_2$, возбуждаемого мощным электрическим разрядом малой длительности.

Быстрое инициирование реакции $F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$ позволяет получить мощное вынужденное излучение на колебательно-вращательных переходах возбужденных молекул HF . Возрастание температуры смеси, увеличение концентрации продукта реакции (HF) приводит к уменьшению времени релаксации колебательных состояний, что в свою очередь является причиной увеличения потерь внутри резонатора.

Настоящая работа посвящена измерению коэффициента поглощения рабочей смеси во время самоподдерживающейся химической реакции и измерению времени колебательной релаксации молекул HF .

2. Измерение коэффициента поглощения продуктами релаксации

а) Экспериментальная установка.

Установка (рис.1) включает в себя следующие элементы:

- 1 - Зеркало с $R = 5$ м из стекла с алюминиевым покрытием;
- 2, 8 - кварцевая электроразрядная трубка с окнами из LiF , установленными под углом Брюстера, и металлическим экраном;
- 3, 12 - генератор коротких в/в импульсов;
- 4 - газовая система с двумя баллонами для F_2 и H_2 и форвакуумным насосом;
- 5 - плоская полированная пластина из LiF (второе зеркало резонатора);
- 6, 10 - кварцевая пластинка;
- 7, 9 - детектор инфракрасного излучения ($Ge Au$);
- 11 - в/в выпрямитель на 25 кв ;
- 13 - генератор запускающих импульсов.

Разрядная кварцевая трубка (две) длиной $l = 50$ см с $d_{\text{вн}} = 12$ мм оканчивается металлическими держателями окон, которые служат электродами разряда.

Генератор коротких в/в импульсов (два) собран по схеме, приведенной в /1/. Генератор при напряжении на накопителе 25 кв, выдает на 75-омную нагрузку колоколообразный импульс напряжением 60 кв длительностью $2 \cdot 10^{-7}$ сек с фронтами $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ сек.

Газовая система выполнена из медных трубок с $d_{\text{вн}} = 2$ мм. Давление смеси $F_2 + H_2$ измерялось U -образным манометром, заполненным фторированным маслом.

Установка содержит две обособленные системы - I и II.

I - представляет лазер на смеси $F_2 + H_2$, описанный в работах /1, 2/.

II - аналогична I-й, но без резонатора, через которую проходит лазерный импульс от I-й длительностью $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ сек. Спектр лазерного излучения лежит в области $2,7 \div 3$ мкм.

Лазерный импульс из I-й трубки во II-ю может быть послан с любой задержкой относительно начала разряда в последней. Смесь $F_2 + H_2$ как в I-й, так и во II-й трубках каждый раз приготавливается заново.

б) Результаты эксперимента

Эксперимент проводился на смеси $F_2 + H_2$ при давлениях:

I - трубка - $P(F_2 + H_2) = 20 \div 10$ мм рт.ст.

II - трубка - $P_{F_2} = 6 \div 12$; $P_{H_2} = 8 \div 16$ мм рт.ст.

Импульс вынужденного излучения (трубка I) проходит через трубку II с различными задержками относительно начала разряда в последней. Разряд во II трубке каждый раз производился на новой смеси $F_2 + H_2$. Лазерный импульс измерялся на входе и на выходе разрядной трубки II с помощью двух детекторов $GeAu$. Когда лазерный импульс проходит во II трубке раньше начала разряда в ней, то поглощение практически отсутствует. Если лазерный импульс совпадает с моментом времени, отстоящим от начала тока разряда в трубке II на $1 \div 3 \cdot 10^{-7}$ сек, то наблюдается усиление лазерного импульса. При посылке лазерного импульса в

трубку II с задержкой $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ сек и более относительно начала тока разряда в ней наблюдается интенсивное поглощение.

На рис.2 приведена зависимость коэффициента поглощения от величины задержки посылки лазерного импульса относительно начала тока разряда в трубке II. Давление смеси в этом случае было $P(F_2 + H_2) = 8 \div 12$ мм рт.ст. Величина коэффициента поглощения ($\mu_{\text{погл}}$) при изменении задержки до $2 \cdot 10^{-5}$ сек сильно нестабильна, т.е. нет повторяемости. Тем не менее усредненные значения $\mu_{\text{погл}}$ дают колебательный характер изменения. После времени $2 \cdot 10^{-5}$ сек. $\mu_{\text{погл}}$ монотонно уменьшается. Увеличение давления смеси в трубке II приводит к росту среднего значения $\mu_{\text{погл}}$ и уменьшению времени задержки, в течение которого $\mu_{\text{погл}}$ заметно меняется.

На основании полученных результатов можно утверждать, что в течение этого времени идет цепная реакция, инициированная электрическим разрядом, а колебательный характер изменения $\mu_{\text{погл}}$ во времени, по-видимому, обязан ударным процессам в трубке, происходящим в радиальном направлении (отражение ударных волн от стенки и коллапсирование в центре), и влияющим на характеристики протекания реакции. Продольные нестабильности не должны заметно сказываться, т.к. они усредняются на длине трубки. Характер сигнала хемиллюминесценции (рис.3) также дает основание утверждать, что реакция идет в течение времени $\sim 10^{-5}$ сек.

Дальнейшее монотонное уменьшение $\mu_{\text{погл}}$ является следствием уменьшения температуры в объеме во времени.

На рис.2 пунктирной линией дана зависимость $\mu_{\text{погл}}$ на повторных разрядах (в "отработанной" смеси трубки II). В этом случае зависимость $\mu_{\text{погл}}$ от времени задержки момента подачи лазерного импульса относительно начала разряда в трубке II имеет на всем протяжении монотонный характер, а величина $\mu_{\text{погл}}$ в любой момент времени меньше, чем в предыдущем случае (кривая лежит ниже).

Такой характер изменения λ погл. в этом случае объясняется отсутствием цепной реакции (разряд в "отработанной" смеси), следовательно, и температура в объеме только от разряда - ниже.

Выводы

1. Очень быстрое нарастание поглощения с момента начала цепной реакции обязано наработке в объеме HF в основном состоянии за счет колебательной релаксации.

2. Генерация прекращается значительно раньше окончания цепной реакции, по-видимому, из-за того, что скорость релаксации становится сравнимой со скоростью заселения в процессе реакции и далее превышает последнюю.

3. Рост температуры в объеме увеличивает коэффициент поглощения.

Второй частью работы было измерение времени релаксации колебательно-вращательных уровней молекулы HF в различных условиях.

3. Измерение времени релаксации возбужденных молекул HF .

а) Эксперимент.

Эксперимент проводился на этой же установке, что и первый. Только использовалась одна разрядная трубка. В систему напускался HF при давлениях от 1 до 12 мм рт.ст. Возбуждение HF осуществлялось электрическим разрядом длительностью $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ сек.

Выход излучения фиксировался детектором $GeAu$ в радиальном направлении разрядной трубки. Одновременно производилось измерение тока в разряде и напряжения на нем с целью определения энергии, вложенной в объем от разряда. Ток измерялся малоиндуктивным шунтом, а напряжение емкостным делителем напряжения. По величине энергии, вложенной в объем от разряда, оценивалась температура в объеме.

Данная методика проведения эксперимента обусловлена очень большой реакционной способностью HF при повышении температуры. Импульсный нагрев HF с помощью разряда позволяет измерить времена релаксации в широком диапазоне температур, с гарантией того, что концентрация HF в объеме фиксирована и не появляются примеси, которые бы могли уменьшить собственное время релаксации.

Температура в объеме варьировалась изменением напряжения на накопителе генератора, т.е. изменением вклада энергии в объем от разряда, и добавлением в $HF N_2$. Добавление азота к HF не влияет на скорость релаксации HF , но позволяет в наших условиях снять зависимость времени релаксации в диапазоне давлений HF от 1 до 12 мм при разных фиксированных температурах. Измерения проводились каждый раз на новой порции смеси, т.к. многократные разряды в одной и той же смеси приводят к уменьшению времени релаксации, по-видимому, из-за поступления примеси со стенки разрядной трубки.

б) Результаты эксперимента

В процессе проведения эксперимента были исследованы зависимости времени релаксаций возбужденных молекул HF от давления последнего при четырех фиксированных значениях температуры. Температура определялась по энергии, вложенной в объем от разряда. При этом фиксировалось давление $P(HF + N_2)$, а изменялось только их соотношение. Было выбрано два значения

$P(HF + N_2) = 10$ и $P(HF + N_2) = 20$ мм рт.ст. Дополнительно, при этих значениях давления смеси, разряд осуществлялся при двух значениях напряжения (U_3) на накопителе импульсного генератора 15 и 25 кв. Значения температур без учета потерь энергии на ионизацию и излучение следующие:

$$U_3 = 15 \text{ кв} \quad \begin{cases} P(HF + N_2) = 20 \text{ мм рт.ст.} - 1400^\circ\text{K} \\ P(HF + N_2) = 10 \text{ мм рт.ст.} - 1850^\circ\text{K} \end{cases}$$
$$U_3 = 25 \text{ кв} \quad \begin{cases} P(HF + N_2) = 20 \text{ мм рт.ст.} - 3000^\circ\text{K} \\ P(HF + N_2) = 10 \text{ мм рт.ст.} - 4300^\circ\text{K} \end{cases}$$

Оценки потерь энергии на ионизацию дают величину $\sim 10\%$. Излучение начинает заметно сказываться при температурах выше 3000°K . Это приводит к завышенным значениям температуры. С

другой стороны при определении температуры считалось, что ток разряда течет по всему сечению трубки и энергия вкладывается в объеме равномерно. На самом деле ток течет не по всему сечению трубки, следовательно, температура возбужденного объема за счёт этого должна быть выше.

Типичная осциллограмма сигнала излучения, несущая информацию о времени релаксации HF , приведена на рис.4. Начальный выброс на осциллограмме характеризует время высвечивания Ne .

По полученным результатам построены зависимости (рис.5) обратной величины времени релаксации ($1/\tau$) от давления P_{HF} для разных значений температур. Эти зависимости получились близкими к линейным.

Наличие этих экспериментальных данных позволило в каждом отдельном случае оценить величину $P\tau$ и получить зависимость последней от температуры (рис.6). Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными значениями $P\tau$ в исследованной области температур, опубликованными в работе /3/.

Дополнительно было исследовано влияние водорода на скорость релаксации HF . Добавление водорода в HF увеличивает скорость релаксации за счет резонансной передачи возбуждения HF водороду. Без потери кванта идет передача и обратно на HF . Указанный механизм при коротком возбуждении электрическим разрядом проявляется в сигнале излучения из объема (рис.7) в виде двух времен.

Первое короткое время характеризует релаксацию HF с учетом передачи возбуждения на Ne .

Второе время характеризует вероятность обратной передачи возбуждения от Ne на HF . Причем, первое время укорачивается с увеличением давления Ne , а второе — удлиняется с одновременным уменьшением интенсивности на втором времени.

В работе /4/ было замечено влияние Ne , как увеличение времени релаксации HF . Из-за большого времени возбуждения (~ 10 мксек) они не могли решить времени релаксации HF с учётом передачи возбуждения на Ne , а наблюдали лишь процесс передачи возбуждения с Ne на HF .

По полученным результатам найдена зависимость (рис.8) времени релаксации с учетом передачи возбуждения HF на Ne от давления водорода при $P_{(HF)} = 5$ мм рт.ст. для двух значений температур 1400 и 3000°K (температура также определена из расчета вложенной энергии в объем от разряда).

Автор выражает глубокую благодарность Г.Г.Долгову-Савельеву за внимательное отношение к работе, Г.М.Чумаку за ценные советы при обсуждении результатов и В.Н.Бородкину за помощь при проведении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Г.Долгов-Савельев, А.А.Подминогин, Оптика и Спектроскопия, XXXII, вып.1, 1972.
2. Г.Г.Долгов-Савельев, А.А.Подминогин, Сборник Квантовая электроника, 1972 (в печати).
3. *H.K. Shin, Chemical Physics Letters*, 10, 81, 1971
4. *J.R. Aizy, S.F. Fried, Chemical Physics Letters, Vol. 8, 23, 1971.*

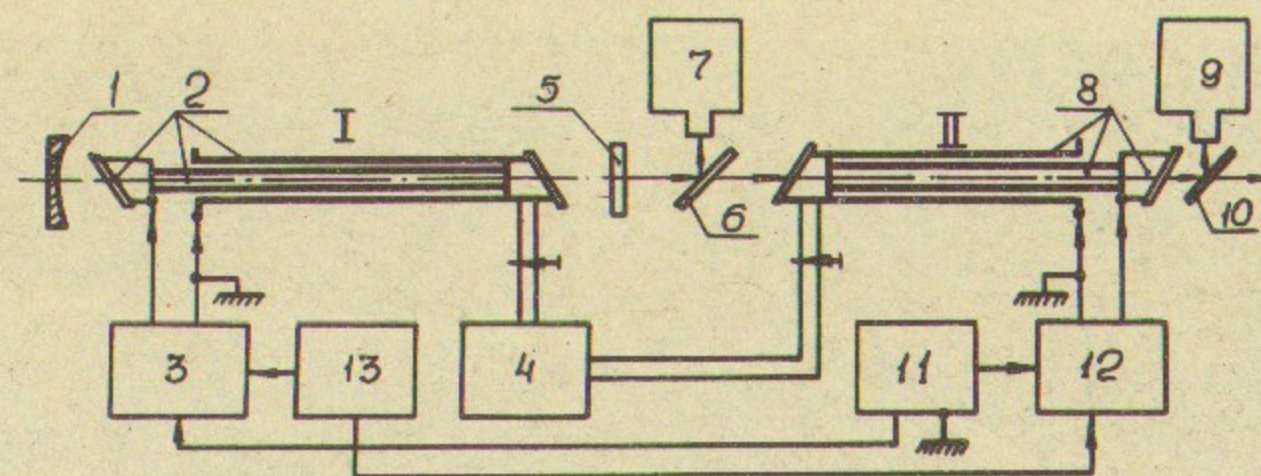


Рис.1. Схема установки: 1-зеркало $R = 5\text{м}$; 2,8-кварцевая электроразрядная трубка с окнами из LiF ; 3,12-генератор коротких в/в импульсов; 4-газовая система; 5-плоская пластина из LiF ; 6,10-кварцевая пластина; 7,9-детектор инфракрасного излучения; 11-в/в выпрямитель; 13-генератор запускающих импульсов

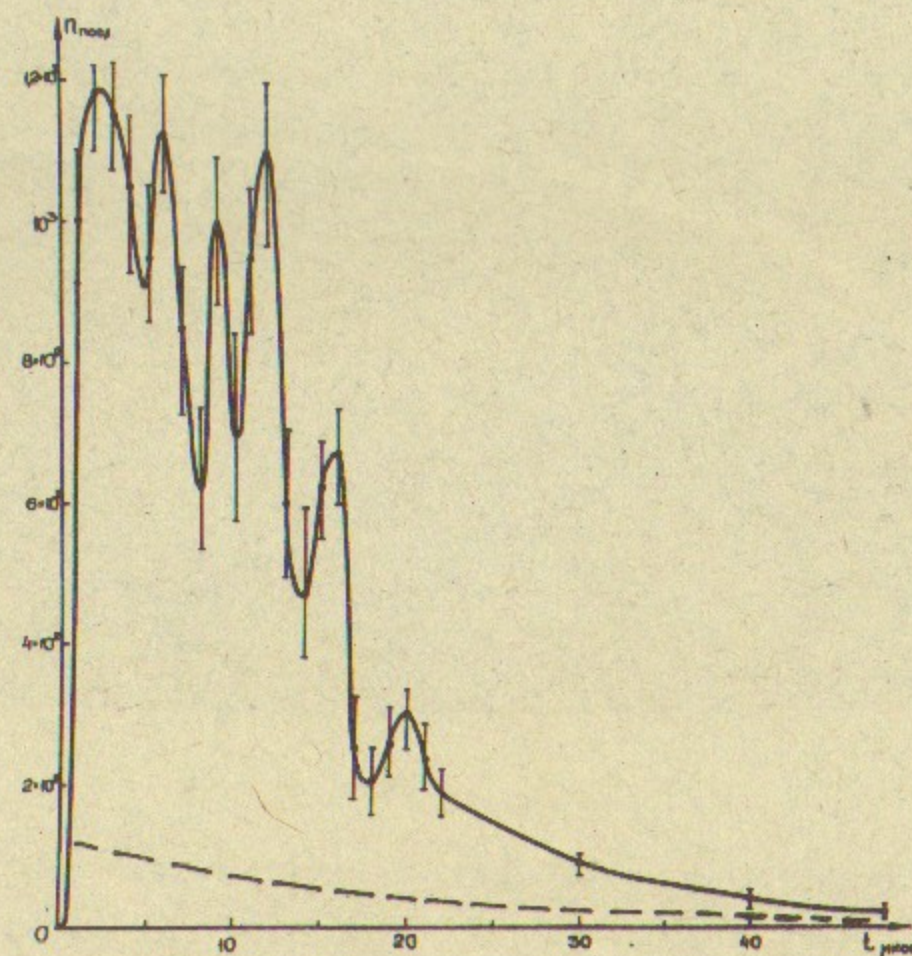


Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения от величины задержки.



Рис. 3. Сигнал хемилюминесценции

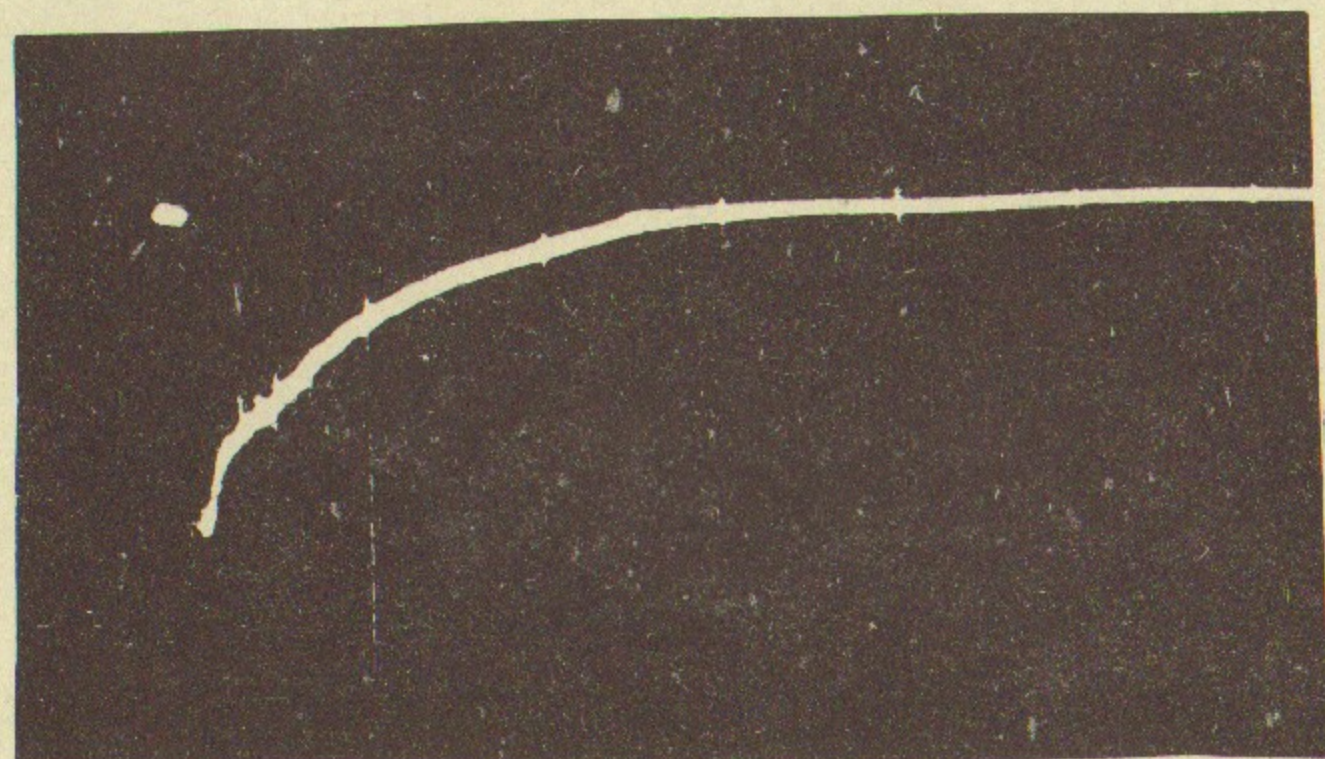


Рис. 4. Осциллограмма сигнала излучения HF.
 $P_{HF} = 6$ мм рт.ст. $P_{N_2} = 15$ мм рт.ст.;
 Развертка 5 мксек/дел.

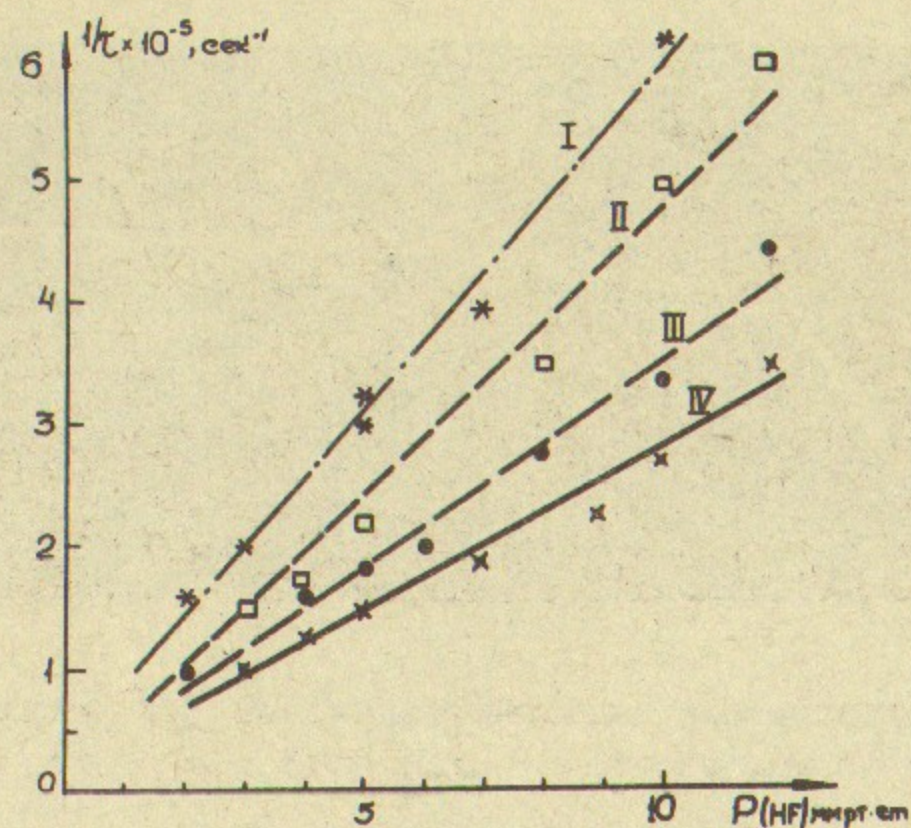


Рис. 5. Зависимость $1/\tau$ от P_{HF} при температурах:
 I - $T = 4300^\circ K$; $P_{(HF+N_2)} = 10$ мм рт.ст. } $U_z = 24$ кв.
 II - $T = 3000^\circ K$; $P_{(HF+N_2)} = 20$ мм рт.ст. }
 III - $T = 1850^\circ K$; $P_{(HF+N_2)} = 10$ мм рт.ст. } $U_z = 14$ кв.
 IV - $T = 1400^\circ K$; $P_{(HF+N_2)} = 20$ мм рт.ст. }

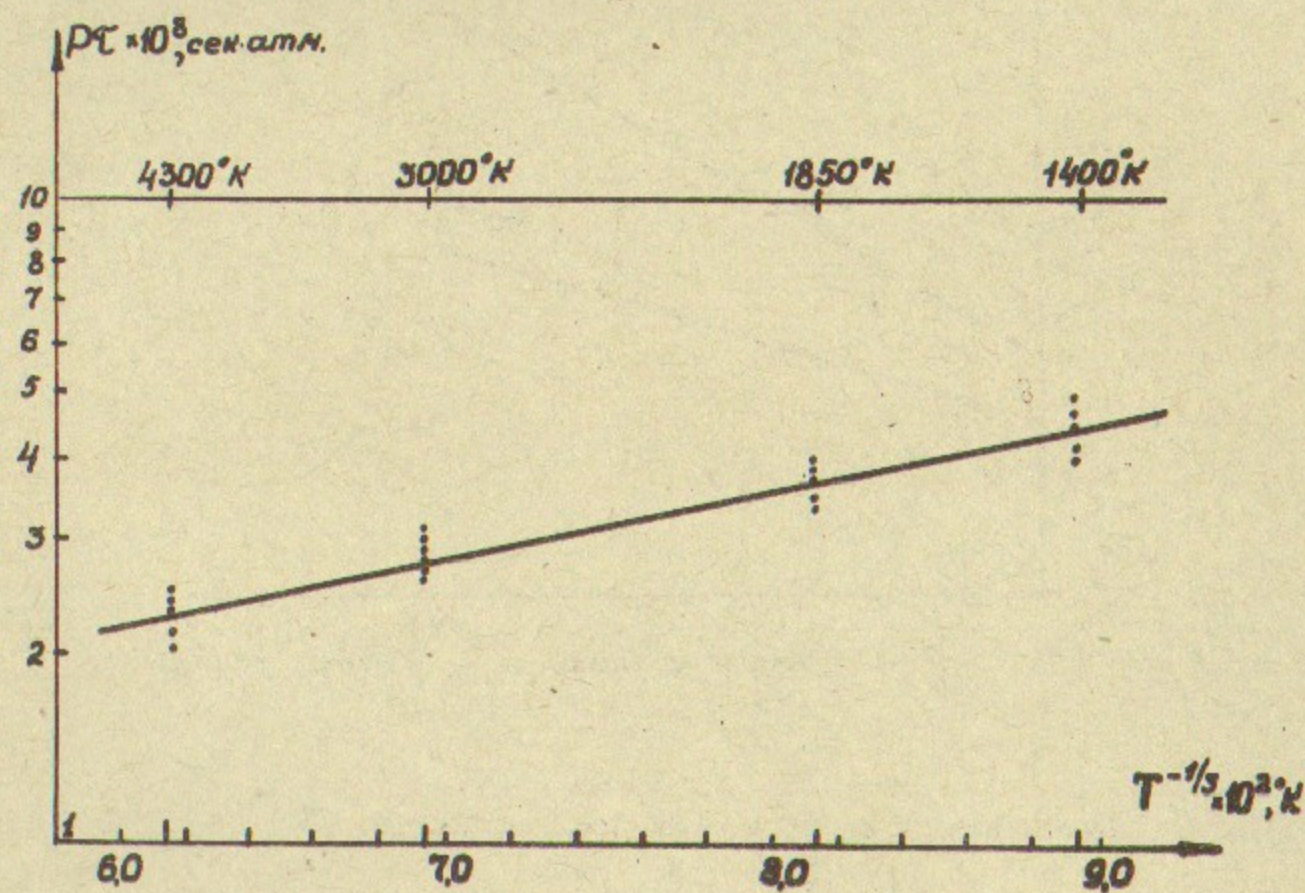


Рис. 6. Зависимость $P\tau$ от температуры.

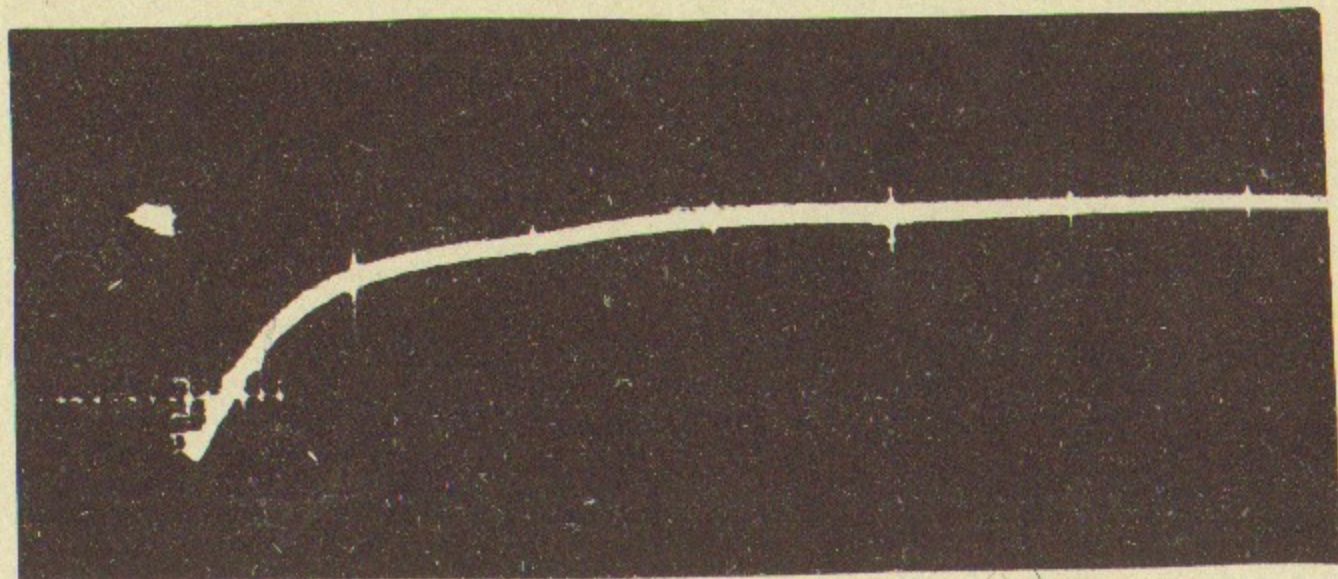


Рис.7. Осциллограмма сигнала излучения HF в присутствии H_2 .
 $P_{HF} = 5$ мм рт.ст. : $P_{H_2} = 18$ мм рт.ст.
 Развертка 5 мксек/дел.

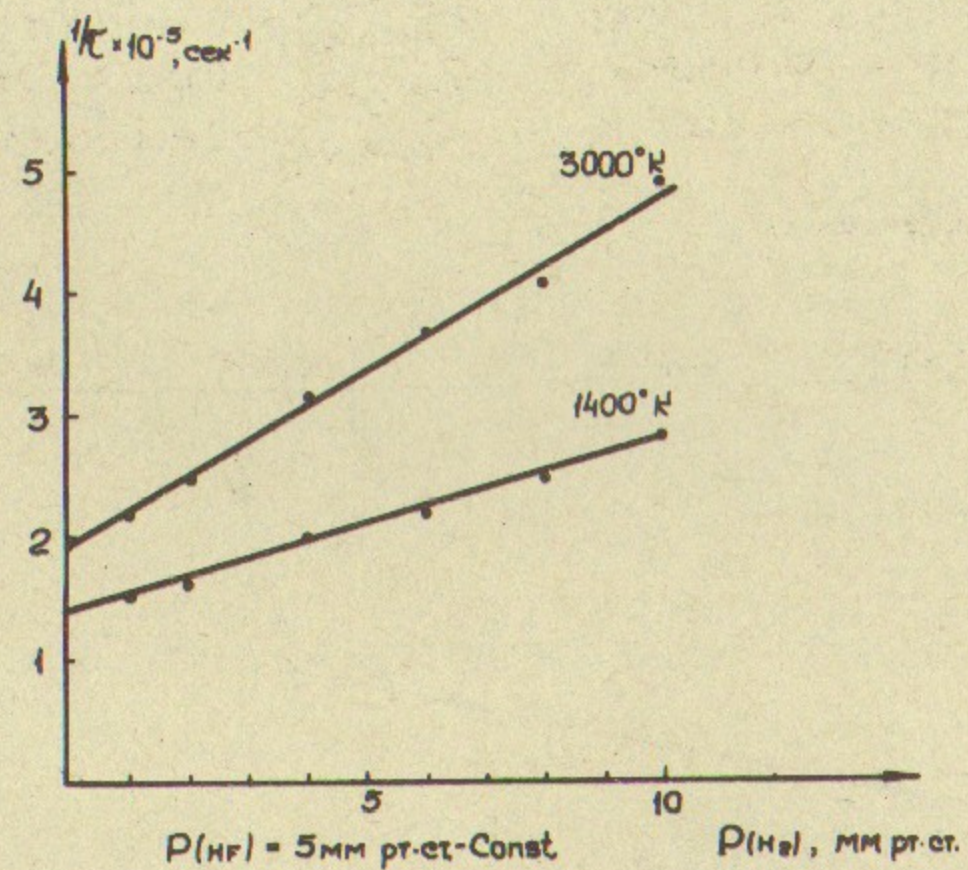


Рис.8. Зависимость времени релаксации HF от давления H_2 .