

СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО КВАНТОВОГО ГЕНЕРАТОРА
НА СМЕСИ $H_2 + F_2$

22

*Н.Г.Басов, Л.В.Кулаков, Е.П.Маркин,
А.И.Никитин, А.Н.Фраевский*

Настоящая работа посвящена исследованию вращательно-колебательного спектра индуцированных переходов возбужденных молекул HF. Колебательно-возбужденные молекулы HF получались путем реакции водорода с фтором в смеси $H_2 + F_2$. Эта реакция принадлежит к классу энергетически разветвленных цепей [1], предсказанных в работе [2]. В работе [3] был получен высокий КПД квантового генератора на смеси $H_2 + F_2$ по отношению к энергии инициирующего импульса. Это подтверждает разветвленный характер реакции, так как именно в квантовых генераторах на основе самоподдерживающихся реакций выходная энергия слабо зависит от инициирующей энергии [4].

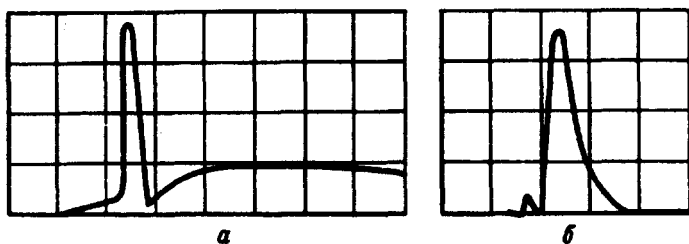


Рис.1. Импульс генерации химического лазера на фтористом водороде: *a* – при инициировании реакции ультрафиолетовым светом, *б* – при инициировании электрическим импульсом (на частоте 3572 см^{-1}). Скорость временной развертки – 5 мксек/дел

В наших опытах химическая реакция возбуждалась в кварцевой трубке длиной 110 см с внутренним диаметром 10 или 17 мм . Инициирование самоподдерживающейся реакции осуществлялось путем входа в область воспламенения через нижний предел. Был получен режим генерации на вращательно-колебательных переходах молекулы HF как при световом, так и при электрическом инициировании. Световой ультрафиолетовый импульс кварцевой лампы имел длительность около 100 мксек при фронте нарастания 15 мксек . Электрические импульсы длительностью 1 мксек подавались на трубку со смесью газов через молибденовые электроды. Форма сигнала генерации для двух различ-

ных способов иницирования показана на рис. 1. На рис. 2 приведен график зависимости амплитуды выходного сигнала (на линии 3572 см^{-1}) от мощности электрического возбуждающего импульса. При незначительном превышении порогового значения энергии накачки амплитуда сигнала генерации достигает предельного значения и практически не меняется при дальнейшем росте энергии запускающего импульса. Это доказывает вхождение реакции в область воспламенения.

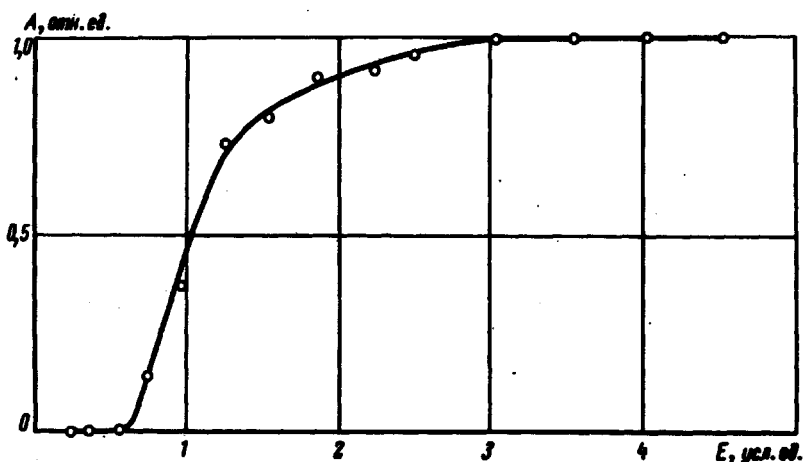


Рис. 2. Зависимость амплитуды генерации (на частоте 3572 см^{-1}) от мощности иницирующего импульса

Спектр излучения квантового генератора исследовался с помощью монохроматора с призмой из фтористого лития. Точность определения частоты составляла $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. При снятии спектра устанавливался непрерывный поток смеси газов через трубку; импульсы накачки следовали друг за другом через 10 сек . Это обеспечивало полную смену газа в трубке между двумя последовательными импульсами. Генерация наблюдалась и при более высокой частоте повторения (до 1 к).

При работе с внешними золотыми зеркалами и отборе мощности через отверстие диаметром $1,5 \text{ мм}$ было зарегистрировано 10 наиболее интенсивных линий генерации, лежащих в диапазоне от 3230 до 3620 см^{-1} . Зеркала с диэлектрическим покрытием, имевшие в интервале $2900 - 3160 \text{ см}^{-1}$ коэффициент отражения около $99,8\%$, позволили наблюдать еще 8 дополнительных переходов.

Для идентификации наблюдаемых линий на основе [5, 6] в диапазоне $2800 - 3800 \text{ см}^{-1}$ был рассчитан вращательно-колебательный спектр молекулы HF. Частоты наблюдаемых линий и расчетные значения частоты наиболее близких линий приведены в таблице.

Линии, наблюдавшиеся в спектре излучения лазера
на смеси $\text{H}_2 + \text{F}_2$

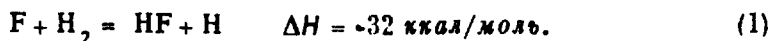
$\nu_{\text{эксп.}}$ см^{-1}	Возможные переходы		
	Полоса	Переход	$\nu_{\text{расч.}}$, см^{-1}
2960	6 – 5	P(5)	2961,14
2999	6 – 5	P(4)	2999,94
3025	5 – 4	P(7)	3026,29
3070	5 – 4	P(6)	3068,71
3111	5 – 4	P(5)	3110,42
	6 – 5	P(1)	3108,99
3149	5 – 4	P(4)	3150,75
3084	4 – 3	P(9)	3083,83
	3 – 2	P(12)	3082,53
3130	4 – 3	P(8)	3130,00
3416	3 – 2	P(5)	3417,99
3230	2 – 1	P(12)	3229,97
	3 – 2	P(9)	3232,51
	5 – 4	P(2)	3227,72
3284	2 – 1	P(11)	3282,76
3334	2 – 1	P(10)	3334,48
	5 – 4	R(0)	3333,15
3386	2 – 1	P(9)	3385,23
	4 – 3	P(2)	3384,27
3434	2 – 1	P(8)	3435,10
3482	2 – 1	P(7)	3483,71
3529	2 – 1	P(6)	3531,20
	4 – 3	R(1)	3527,67
3572	2 – 1	P(5)	3577,52
3620	2 – 1	P(4)	3622,58
	4 – 3	R(4)	3619,42

Эксперимент. показал, что наибольшее число переходов приходится на полосы 2 – 1 и 5 – 4, наиболее интенсивные линии лежат в полосе 2 – 1, в спектре полностью отсутствуют переходы полосы 1 – 0.

Генерация на HF была получена в целом ряде смесей фтористых соединений с водородом или углеводородами [7 – 10]. В отличие от реак-

ции H_2 с F_2 все эти смеси не дают разветвленных цепей и принадлежат к классу простых или простых цепных реакций.

В работах [7, 8] наблюдалось излучение на переходах $P(4) - P(8)$ полосы (2 - 1), отнесенное по данным авторов статьи [8] к реакции атомарного фтора



В нашем случае наряду с линиями перехода (2 - 1) наблюдались линии полос (3 - 2), (4 - 3), (5 - 4) и (6 - 5). Это обстоятельство связано с тем, что в лазере на смеси $H_2 + F_2$ наряду с процессом (1) протекает реакция



в результате которой могут заселяться значительно более высокие колебательные уровни.

Большому числу переходов, оканчивающихся на уровне $v = 4$, может способствовать обеднение этого уровня за счет процесса $HF_{(v=4)} + F_2 \rightarrow HF_{(v=0)} + 2F$. В литературе нет прямых доказательств разветвления реакции именно за счет прямой передачи энергии от HF к F_2 . Однако, если прямые удары HF с F_2 играют заметную роль в разветвлении реакции, то именно молекулы $HF_{(v=4)}$ должны играть в этом процессе основную роль, так как энергия диссоциации F_2 лежит между колебательными уровнями $v = 4$ и $v = 3$ молекулы HF. Существованию интенсивных переходов в полосе 2 - 1 способствуют два обстоятельства: возможное заселение уровня с $v = 2$ как за счет реакции (1), так и за счет реакции (2); обеднение уровня $v = 1$ путем резонансной передачи энергии от HF водороду за счет ударов второго рода $HF_{(v=1)} + H_{2(v=0)} \rightarrow HF_{(v=0)} + H_{2(v=1)}$ ввиду малого различия колебательных частот HF ($\nu = 3961,6 \text{ см}^{-1}$) и $H_{2(v=1)}$ ($\nu = 4161,2 \text{ см}^{-1}$) [11]. Последнее обстоятельство наряду с возможным присутствием в исходной смеси HF в основном состоянии затрудняет генерацию на переходе (1 - 0), которая в наших опытах не наблюдалась.

Всего одна линия генерации малой интенсивности в полосе 3 - 2, вероятно, указывает на преимущественное заселение уровня $v = 2$ в процессе реакции (1).

Следует учитывать, что область воспламенения, вообще говоря, не совпадает с областью получения состояний с инверсной населенностью и зависит от соотношения между скоростью реакций и временем релаксации рабочих уровней [4]. Поскольку скорость реакции (скорость заселения уров-

ней в процессе реакции) и времена релаксации зависят от температуры и других параметров смеси и различны для разных уровней, то спектр генерации может изменяться с изменением этих параметров. Поэтому представляет большой интерес изучение распределения энергии генерации по спектру и динамики спектра во времени в зависимости от параметров смеси.

Если скорость релаксации с нижнего рабочего уровня превышает его заселение с более высоких уровней за счет релаксационных процессов, то реакция должна идти с образованием инверсии во всей области воспламенения. Возможно, что именно такая ситуация имеет место в смеси $H_2 + F_2$ по отношению к переходу $2-1$ в HF за счет обеднения уровня 1 при соударениях HF с H_2 . Это позволяет надеяться на получение режима генерации без внешнего инициирования реакции и в непрерывном режиме.

Авторы благодарны В.Л.Тальрозе за плодотворные дискуссии, Б.Л.Дяткину и Л.С.Герману за предоставление химически чистого фтора.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21-апреля 1969 г.

Литература

- [1] Н.Н.Семенов, А.Е.Шилов. Кинетика и катализ, 6, 3, 1965
- [2] N. Semenov. Chem. Rev., 6, 374, 1929.
- [3] О.М.Батовский, Т.К.Васильев, Е.Ф.Макаров, В.Л.Тальрозе. Письма в ЖЭТФ, 9, 341, 1969.
- [4] А.Н.Ораевский. ЖЭТФ, 55, 1423, 1968.
- [5] I. L. Dunham. Phys. Rev., 41, 721, 1932.
- [6] D. E. Mann, B. A. Thrush, D. R. Lide, J. J. Ball, N. Acquista. J. Chem. Phys., 34, 420, 1961.
- [7] K. L. Kompa, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 47, 857, 1967.
- [8] J. H. Parker, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 48, 5273, 1968.
- [9] R. W. F. Gross, N. Cohen, T. A. Jacobs. J. Chem. Phys., 48, 3821, 1968.
- [10] T. F. Deutsch. Appl. Phys. Lett., 10, 234, 1967.
- [11] R. W. Terhume, C. W. Peters. J. Mol. Spectroscopy, 3, 138, 1959.