

光引发 F_2/H_2 链反应诱导期间的激光现象

陈锡荣 张允录 孙发信 王忠诚 张存浩

(中国科学院大连化物所)

提要: 紫外动态吸收光谱测定和脉冲 HF 化学激光简化模型的数值计算结果, 确认了反应诱导期的存在。模型计算还表明, 在现实的引发水平上 ($n_F=10^{16}\sim 10^{17}$ 厘米 $^{-3}$), 当 F_2/H_2 混合物温度降至 100 K 以下时, 反应的转化率只有 0.3%, 而激光输出能量大大降低。A. C. Башкин 等关于 F_2/H_2 链反应脉冲激光器在 100 K 工作的设想似难可取。

Laser action during the induction period of photoinitiated F_2/H_2 chain reactions

Chen Xirong, Zhang Yunlu, Sun Faxin, Wang Zhongcheng, Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Abstract: Both kinetic spectroscopic measurement of uv absorption of flash-photolyzed F_2 and the results of a simple numerical modeling of pulsed HF chemical lasers confirm the existence of an induction period. The computer modeling also shows that, below 100°K and at a realizable initiation level ($n_F=10^{16}\sim 10^{17}cm^{-3}$), the chain reaction will carry on only to a tiny conversion of 0.3%, resulting in a considerably lower laser output energy. Consequently, Bashkin's proposal of operating a pulsed HF laser at 100°K appears impracticable.

一、前 言

1976年, J. S. Whittier^[1] 等指出, 在 F_2/H_2 链反应脉冲化学激光过程中, 引发开始后 50 毫微秒激光就已出现, 但引发开始后 3 微秒才测出 F_2 消耗。为解释这种“反常”现象, 他们曾估计几种原因, 但均被实验所否定。最后推测是 HF(v) 振动激发态在紫外的吸收与 F_2 的吸收波段重迭而掩盖了 F_2 的消耗, 但迄今未有实验证明。

1978年, V. Ya. Agroskin^[2] 等进行光

引发 F_2/H_2 链反应的化学激光研究时, 也观察到 F_2 消耗延迟现象。他们把这种延迟与 F_2/H_2 反应的诱导期相关联, 但也没有解释为什么在未测出 F_2 消耗之前激光却先出现。另一方面, A. C. Башкин^[3] 等提出, 籍降低介质温度使 F_2/H_2 反应诱导期延长, 从而使引发光源的全脉宽 (≤ 4 微秒) 的光能均可被用于链反应的引发, 预计有可能提高激光器的效率。因此, 研究各条件下 F_2/H_2 链反应诱导期及其与化学激光的关联, 就非常有必要了。

本文是利用光引发 F_2/H_2 链反应脉冲

收稿日期: 1981年5月11日。

化学激光简化模型的数值计算结果,并结合紫外动态吸收光谱法测定 F_2/H_2 链反应过程中的 F_2 消耗的实验结果,研究光引发 F_2/H_2 链反应的诱导期内的化学激光现象,对文献[1]所指的“反常”现象提出一种可能的解释。

二、实验装置

实验装置如图 1 所示。引发光源是脉冲氙灯,输入电能约 500 焦耳,脉冲半宽 3~5 微秒。紫外探测光源为高压汞灯,紫外光束通过反应管后经聚光系统和 3130 Å (半宽 100 Å) 滤光片后到 1P28 型光电倍增管。脉冲氙灯的讯号由硅光电管接收。引发光源讯号和探测光源讯号同时送到 100 兆赫的 Tektronix-466 型双迹记忆示波器显示并照相记录。激光讯号由低温 (77K) InSb 红外探测器接收,在 Tektronix-466 型记忆示波器上显示并照相。紫外和激光讯号探测系统之响应时间约 0.6 微秒左右。反应管是 $\phi 14$ 、长 300 毫米的石英管。在进行脉冲化学激光实验时,则在反应管两端安置振荡腔,取掉图 1 光路中的光阑。实验系统同[3]。

激光输出能量由炭斗接收,在检流计上读数。

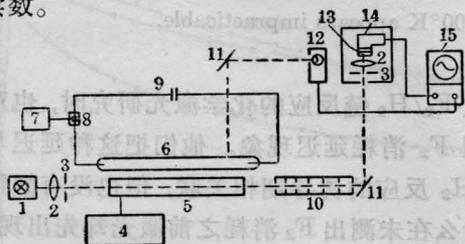


图 1 实验装置示意图

- 1—高压汞灯; 2—透镜; 3—光阑; 4—真空配气系统;
5—反应管; 6—脉冲闪光灯; 7—脉冲发生器; 8—火花隙;
9—电容器; 10—光阑组; 11—平面反射镜;
12—硅光电管; 13—窄带滤光片; 14—光电倍增管;
15—快速记忆示波器。

三、实验结果

反应诱导期的测定是利用图 1 实验装

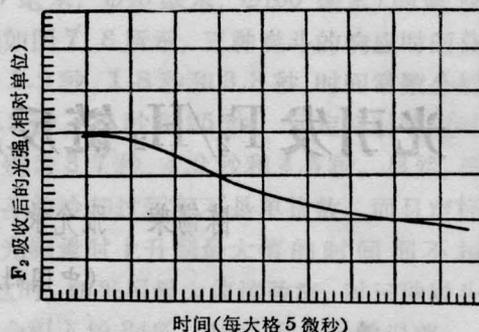


图 2 F_2 吸收后探测光强的变化

实验条件: $F_2:H_2:O_2:He = 1:1:0.15:2$; 总压: 230 托; 氙灯输入电能: 480 焦耳; 氙灯脉冲半宽: 6 微秒

置,测得 F_2/H_2 链反应过程中 F_2 分子消耗的时间历史(如图 2),找出 F_2 浓度发生可辨认变化的时刻,此即为本实验之诱导期。例如图 2 的实验结果,诱导期约 5 微秒,误差为 ± 1 微秒。

反应过程中任意时刻 t 的 F_2 消耗率 $\Delta F_2/[F_2]_0$ 可由下式求出:

$$\frac{\Delta F_2}{[F_2]_0} = \frac{[F_2]_0 - [F_2]_t}{[F_2]_0} = \frac{\ln I_t/I_1}{\ln I_0/I_1} \quad (a)$$

式中 $[F_2]_0$ = 初始 F_2 浓度;

$[F_2]_t$ = t 时刻的 F_2 浓度;

I_0 = 无 F_2 时之探测光强;

I_1 = 通过含有 $[F_2]_0$ 的反应管后之探测光强;

I_t = 通过含有 $[F_2]_t$ 的反应管后之探测光强。

I_0 、 I_1 、 I_t 均由实验取得。故由(a)式可得任意时刻 t 的 $\Delta F_2/[F_2]_0$ 值(图 3)。由图 3 看到,当 $t=5$ 微秒(即 F_2 浓度发生可辨认变化的时刻), $\Delta F_2/[F_2]_0 \approx 5\%$ 。

本实验测定 F_2/H_2 链反应诱导期的误差为 ± 1 微秒左右。在本实验装置中, F_2 浓度变化为 5% 左右,在示波器上可产生能辨认的踪迹变化。

从图 2 和图 3 可看到,在诱导期后, F_2/H_2 链反应显著加速。在本模型计算结果中

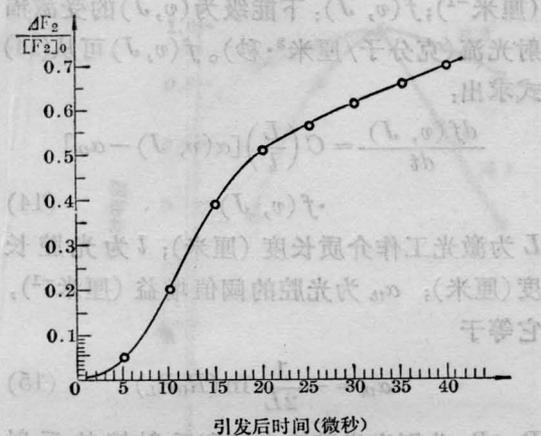


图3 F₂消耗率随时间的变化
(实验条件同图2)

将可看到,这主要是由于反应温度升高所致。

图4是与图2相近条件下F₂/H₂链反应脉冲化学激光的讯号。

从图4结果看到,F₂/H₂链反应化学激光脉冲,是引发开始后约2~3微秒就已达到相当的强度。对照图2结果,说明是在F₂/H₂反应诱导期间产生激光脉冲。这与文献[1、2]所指出现象相似。

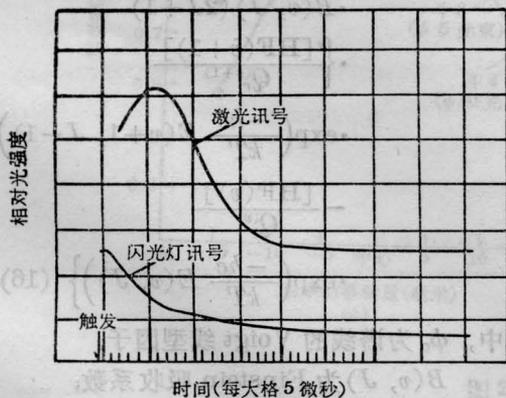


图4 HF化学激光和氙灯脉冲讯号

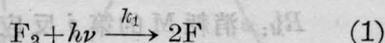
实验条件: F₂:H₂:O₂:He=1:0.77:0.1:3.2;
总压: 252托; 闪光灯半宽: 5微秒

四、简化模型

据 J. B. Levy^[4] 等指出, F₂/H₂/O₂ 链反应体系的唯一终产品是 HF。我们用下列

反应过程来描述光引发 F₂/H₂ 链反应化学激光过程。

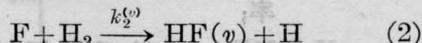
链引发:



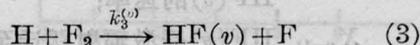
$$k_1 = k_i t \exp(-t/t_0) \quad (\text{秒}^{-1})$$

t₀ 为引发光源的脉冲宽度(秒); k_i 为表征引发光源强度的量(秒⁻²)。

链传递:

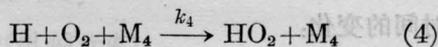


$$v = 0, 1, 2, 3。$$

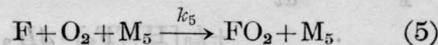


$$v = 0, 1, \dots, 6。$$

断链反应:

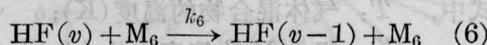


$$M_4 = H_2, He$$



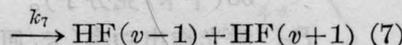
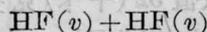
$$M_5 = M_4$$

能量交换反应:



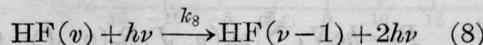
$$M_6 = HF(v=0), He$$

$$v = 1, 2, \dots, 6, 7。$$



$$v = 1, 2, \dots, 6。$$

受激辐射:



$$v = 1, 2, \dots, 6。$$

为简化,假定每个振动能级均在 J=4 向下能级 J=5 作 P 支振转激光跃迁。上述反应的速率常数数值分别取自 [5, 6, 9]。这些反应可用下列动力学方程来描述:

$$\frac{dn_M}{dt} = \sum_i W_M^i - \sum_j R_M^j \quad (9)$$

$$\frac{d[HF(v)]}{dt} = \sum_i W_{HF(v)}^i + D_{v+1,v}$$

$$-D_{v,v-1} + X_v - X_{v-1} \quad (10)$$

式中, n_M: 组份 M 的浓度(克分子/厘米³),

$M = F_2, F, H_2, H, O_2$;

W_M^i : 生成 M 的第 i 反应的速率(克分子/厘米³·秒);

R_M^j : 消耗 M 的第 j 反应的速率(克分子/厘米³·秒);

$D_{v+1,v}$: HF 分子从 $v+1$ 能级传能脱活至 v 能级的速率;

$D_{v,v-1}$: HF(v) 脱活至 HF($v-1$) 的速率;

X_v : HF($v+1$) 受激辐射跃迁至 HF(v) 的速率;

X_{v-1} : HF(v) 受激辐射跃迁至 HF($v-1$) 的速率。

从能量平衡方程决定激光介质的温度随时间的变化:

$$\sum_M n_M C_v^{(M)} \frac{dT}{dt} = k_2 [F] [H_2] \cdot \Delta H_1 + k_3 [H] [F_2] \cdot \Delta H_2 - P_L - h_l \sum_{v=1}^7 v \frac{d[HF(v)]}{dt} \quad (11)$$

式中, T : 气体混合物的温度(K);

$C_v^{(M)}$: 组份 M 的等容比热(卡/克分子·K)。

$\Delta H_1, \Delta H_2$: 分别取值 32(千卡/克分子)和 98(千卡/克分子)。

P_L : 激光输出功率(卡/厘米³·秒)

h_l : 取 11(千卡/克分子)

激光输出功率 P_L 由(12)式计算:

$$P_L = hc N_A \sum_{v=0}^5 \omega_c(v, J) R_r(v, J) \quad (12)$$

式中, h : 普朗克常数;

N_A : 阿佛加德罗常数;

$\omega_c(v, J)$: 下能级为(v, J)的激光跃迁的波数(厘米⁻¹);

c : 光速;

$R_r(v, J)$: 下能级为(v, J)的受激辐射速率(克分子/厘米³·秒)。

根据定义,

$$R_r(v, J) = \alpha(v, J) \cdot f(v, J) \quad (13)$$

$\alpha(v, J)$: 下能级为(v, J)的激光跃迁的增益

(厘米⁻¹); $f(v, J)$: 下能级为(v, J)的受激辐射光流(克分子/厘米³·秒)。 $f(v, J)$ 可从(14)式求出:

$$\frac{df(v, J)}{dt} = C \left(\frac{L}{l} \right) [\alpha(v, J) - \alpha_{th}] \cdot f(v, J) \quad (14)$$

L 为激光工作介质长度(厘米); l 为光腔长度(厘米); α_{th} 为光腔的阈值增益(厘米⁻¹), 它等于

$$\alpha_{th} = -\frac{1}{2L} \ln(R_0 R_L) \quad (15)$$

R_0, R_L 分别为光腔输出镜和反射镜的反射率。

关于激光跃迁的增益 α , 作两个简化假定: 即设各振动能级的转动分布是 Boltzmann 分布; 又假定每振动能级向下能级作激光跃迁时, 均发生在 $J=4$ 向下能级 $J=5$ 的 P 支跃迁。

激光跃迁谱线中心的增益系数 α 由(16)式计算:

$$\alpha(v, J) = \frac{h N_A}{4\pi} \omega_c(v, J) \phi_c \cdot B(v, J) (2J+1) \cdot \left\{ \frac{[HF(v+1)]}{Q_r^{(v+1)}} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{kT} E(v+1, J-1)\right) - \frac{[HF(v)]}{Q_r^{(v)}} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{kT} E(v, J)\right) \right\} \quad (16)$$

式中, ϕ_c 为谱线的 Voigt 线型因子;

$B(v, J)$ 为 Einstein 吸收系数;

$E(v, J)$ 为(v, J)能级的能量;

$Q_r^{(v)}$ 为 v 振动能级的转动配分函数;

$$v = 0, 1, \dots, 5; J = 5$$

由(9)至(16)式算出各能级之间激光跃迁的功率之后, 就不难由(17)式求出脉冲化学激光的比能量 E (焦耳/厘米³)。

$$E = \int_0^{t_0} P_L dt \quad (17)$$

t_0 为激光脉冲的持续时间(秒)。

(9)、(10)式中的各反应速率常数均是温度函数。(9)~(16)式组成非线性刚性微分方程组,采用自动积分法求其数值解^[7]。

五、计算结果和讨论

1. F_2 随时间的消耗

图5列出一种实验条件下 F_2 分子浓度随时间变化的计算结果。 F_2 被光解的解离度 η 按 $\eta = 1 - e^{-k_d t}$ 公式来计算,在图5条件下, $\eta = 0.5\%$ 。

从图5结果可看到,在上述条件下,光引发开始 4.8 微秒后, F_2 消耗才达到 5% 左右。而在我们紫外动态吸收光谱的记录系统中, F_2 消耗小于 5% 是不能观测出来的。因此 F_2 消耗小于 5% 的这段慢反应阶段可被认为是诱导期。图5的计算结果与图2的实验结果,两者的趋势是一致的。

从图5还可看到,在反应诱导期间,温度上升缓慢。随后,温度剧烈上升,这就导致 F_2/H_2 反应的显著加速,激光输出功率也迅速提高。最后由于温度过高而激光作用即被终止。

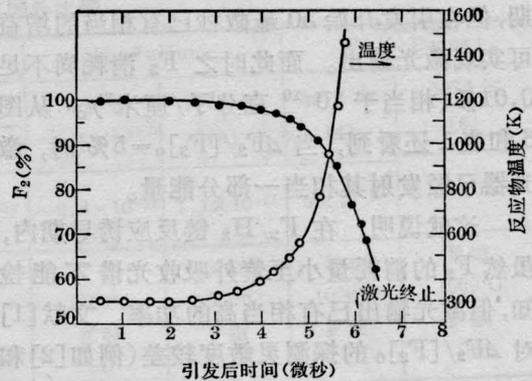


图5 F_2 浓度和反应物温度随时间变化的计算结果

$F_2:H_2:O_2:He=1:1:0.1:4$; 总压=326托; $T_0=300K$;
氙灯脉冲半宽 5 微秒; F_2 初始解离度 $\eta=0.5\%$

这些计算结果说明,诱导期间反应速率缓慢而后来逐渐加速,主要是温度变化所致。

2. 诱导期间的激光现象

J. S. Whittier^[1] 用脉宽 50 毫微秒的电子束引发 F_2/H_2 链反应,当 F_2 的初始解离度 $\eta=0.5\%$ 左右时,引发开始后 3~4 微秒才测出 F_2 消耗,而在引发后 50 毫微秒激光就已出现。他们认为这是反常现象而未能解释。

我们在简化模型计算结果(表1)中发现,当引发光源脉宽为 1 微秒, $\eta=0.5\%$ 时,虽然 F_2/H_2 链反应也存在初期反应较慢的诱导

表1 F_2 消耗、激光跃迁($P_1(5)$)增益、输出功率与时间关系*

引发开始后时间(微秒)	0.054	0.1	0.15	0.3	0.4	0.6	0.8
$\Delta F_2/[F_2]_0$ (%)	0.002	0.009	0.014	0.086	0.18	0.58	1.5
$P_1(5)$ 激光增益(%/厘米)	1.06	1.09	0.97	1.10	1.09	1.09	1.09
激光总功率(瓦/厘米 ³)	21.8	955	6370	2.6×10^4	4.2×10^4	7.6×10^4	14×10^4
引发开始后时间(微秒)	0.9	1.0	1.06	1.2	1.3	1.32	1.33
$\Delta F_2/[F_2]_0$ (%)	2.4	4.2	5.5	11.9	18.4	19.1	19.8
$P_1(5)$ 激光增益(%/厘米)	1.09	1.09	1.09	1.08	0.91	0.73	-0.17
激光总功率(瓦/厘米 ³)	23×10^4	36×10^4	46×10^4	66×10^4	26×10^4	14×10^4	0

* 计算条件: $\eta=0.5\%$; $t_0=1 \times 10^{-6}$ 秒; $P_0=1.34$ 大气压; $\alpha_{th}=0.0109$ (1/厘米); $F_2:H_2:O_2:He=3:1:0.2:4$ 。

期,但在引发开始 50 毫微秒已有相当的增益可实现激光输出。而此时之 F_2 消耗尚不足 0.01% (相当于 10^{-10} 克分子/厘米³)。从图 6 和表 1 还看到,当 $\Delta F_2/[F_2]_0=5\%$ 时,激光器已经发射其相当一部分能量。

这就说明,在 F_2/H_2 链反应诱导期内,虽然 F_2 的消耗量小至紫外吸收光谱不能检出,但激光输出已有相当高的功率。文献[1]对 $\Delta F_2/[F_2]_0$ 的探测灵敏度较差(例如[2]和本文的探测灵敏度为 5%),因此不能测出诱导期内产生激光作用的少量的 F_2 消耗。这可能就是文献[1]所指的“反常”现象的原因。

3. 初始 F_2 解离度对诱导期的影响

1978 年, V. Ya. Agroskin^[2] 等的实验表明,初始 F_2 解离度对诱导期有强烈影响。特别是当 $\eta < 0.5\%$ 的范围内,诱导期随 η 增加而线性地急剧缩短(见图 7)。

从图 7 看到,我们的模型计算结果与文献[2]的实验结果相当满意地符合。图 7 结果还表明,当 $\eta > 1\%$, F_2 解离度对诱导期的影响变弱,而当 $\eta > 2\%$ 时,再增加 F_2 解离度,对诱导期基本上没有影响。

我们的计算结果和文献[2]的实验结果

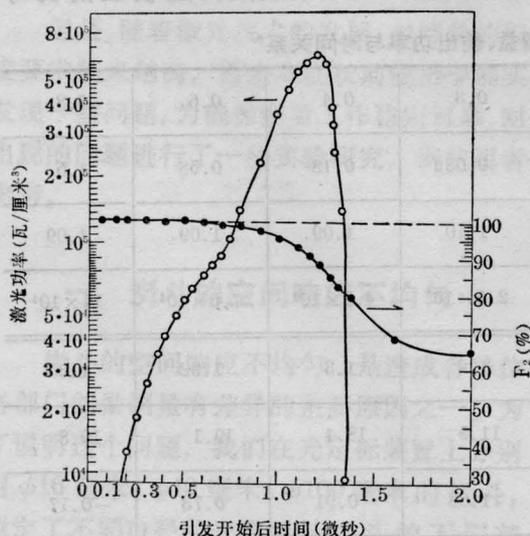


图 6 HF 化学激光功率($P_1(5)$ 跃迁)和 F_2 浓度随时间变化的计算结果 (计算条件与表 1 同)

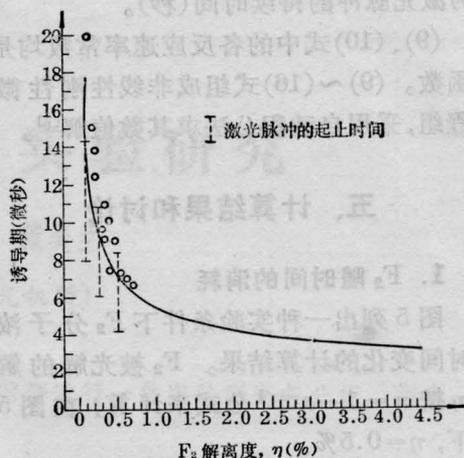


图 7 初始 F_2 解离度对诱导期的影响

—本模型计算: $F_2:D_2:O_2:He=3:1:0.1:17$;
○文献[2]实验: $F_2:D_2:O_2:He=3:1:0.2:16$,
 $P_0=1$ 大气压, $T_0=300$ K, $t_0=8 \times 10^{-6}$ 秒

(图 7 中的垂直线)还表明,在该实验条件下,在诱导期内确已产生激光且已发射相当一部分激光能量。而当 F_2 解离度低时(例如低于 0.2%), F_2/H_2 链反应激光的持续时间甚至短于其反应诱导期,即在 F_2 消耗率 $\Delta F_2/[F_2]_0$ 尚不足 5% 时,激光作用却已进行完毕。这就意味着用文献[1, 2]的紫外吸收光谱法不能测出 F_2 消耗之前,激光却已发射完毕。这就进一步说明文献[1]所谓的“反常”现象,实际并不反常。

4. 温度对诱导期的影响

据 A. C. Башкин^[8] 等建议,将气体介质温度降低到 100 K 时,则有可能延长 F_2/H_2 反应诱导期而使脉宽为 4 微秒的引发光源的能量利用效率大大提高,估计总电效率将高达 60%。但是他们计算采用的初始活化中心浓度 $n_F=10^{18}$ 厘米⁻³。这却是一般光引发条件很难达到的。

在一般情况下,初始 $n_F=10^{16} \sim 10^{17}$ 厘米⁻³。根据此数值,我们进行模型计算,结果列于图 8 和表 2。

可以看到,当 $n_F=2 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 的引发条件下,气体温度降低,诱导期随之延长。当 $T_0=100$ K 时,诱导期极长而整个链反应

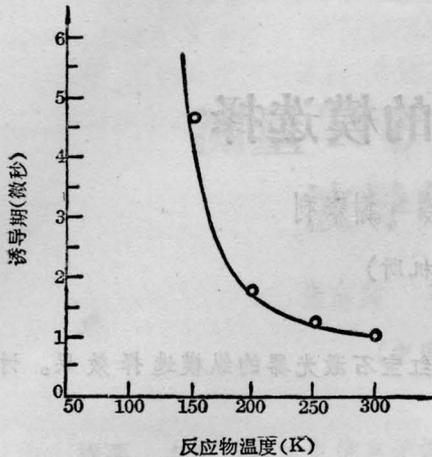


图8 反应温度对诱导期的影响

计算条件: $F_2:H_2:O_2:He=3:1:0.2:8$;
 $t_0=1 \times 10^{-6}$ 秒; $\eta=0.5\%$

表2 $T_0=100$ K 时的 F_2 消耗(条件同图 5)

引发开始后时间(微秒)	0.4	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	70
$\Delta F_2/[F_2]_0$ (%)	0.037	0.14	0.23	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31

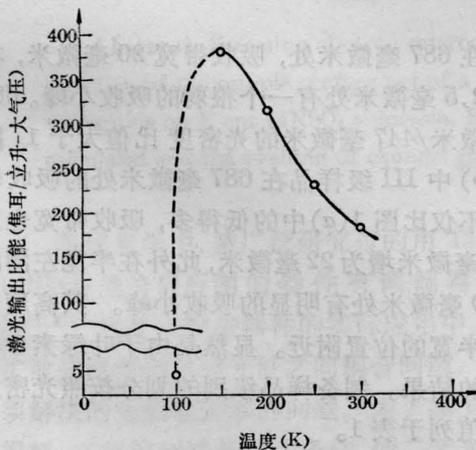


图9 反应温度对激光输出比能的影响
(计算条件同图 8)

始终未能起进而终止在很低的转化程度上, $\Delta F_2/(F_2)_0=0.3\%$, 因此激光输出能量也大大降低。这可从图 9 的结果看到。

从图 9 结果还可看到, 在弱引发条件下, 初温自 300 K 降低到 150 K 左右, 激光输出比能随温度下降而提高。但温度继续降低, 激光输出反而减少。在反应温度为 100 K

时, 激光输出比能却只有约 4 焦耳/立升·大气压。其原因是在此条件下之 F_2/H_2 链反应速率太慢。

因此, 在一般引发条件下, 降低反应温度是有好处的, 但欲利用过低的气体温度(例如 100 K) 来提高激光器总效率的设想, 看来并不可取。

六、结 论

紫外动态吸收光谱的实验结果和光引发 F_2/H_2 链反应激光器的简化模型计算结果表明, 在 F_2/H_2 链反应诱导期间, 少量的、紫外吸收光谱法不能检知的 F_2 与 H_2 反应就可实现 HF 激光输出。而在低引发水平(例如初始 F_2 解离度低于 0.2%) 时, 则激光输出的大部甚至全部都发生在诱导期间。这可能是 J. S. Whittier^[1] 等所观察到的激光出现于 F_2 消耗之先的所谓“反常”现象的原因。

计算结果表明, 降低温度可延长诱导期。但在一般引发条件下 ($n_F=10^{16}$ 至 10^{17} 厘米⁻³), 当温度降至 100 K 时, F_2/H_2 链反应未能起进, 激光输出比能反而显著降低。

中国科学院沈阳计算技术研究所李木、李中渊同志在简化模型的数值计算中作了创造性工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. S. Whittier *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 8, 3542.
- [2] V. Ya. Agroskin *et al.*; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1978, **8**, No. 11, 1366.
- [3] 陈锡荣等;《化学中激光》, 会议报告, 1981.
- [4] J. B. Levy, B. K. W. Copeland; *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, No. 9, 3168.
- [5] V. I. Igoshin *et al.*; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1977, **7**, No. 6, 722.
- [6] S. C. Kurzius; AD-AO15071.
- [7] 李木等;《化学中激光》, 会议报告, 1981.
- [8] A. C. Башкин и др.; *Квант. электр.*, 1978, **5**, №. 4, 907.
- [9] R. L. Taylor *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 5, 2218.