

超音速 F-F₂-NH₃ 体系中产生的 NF(*b*¹Σ⁺) ——一种可能的可见化学激光介质

庄琦 黄瑞平 崔铁基 袁启年 桑凤亭 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

提要: 采用经过改装的连续波超音速 HF 化学激光器, 在 F-F₂-NH₃ 体系中成功地直接产生电子激发态 NF(*b*¹Σ⁺), 测得了 NF(*b*¹Σ⁺) 化学发光强度沿气流方向的分布, 并由此求得了 NH₃ 和 DF 分子对 NF(*b*¹Σ⁺) 的猝灭速率常数。

Generation of NF(*b*¹Σ⁺) in the F-F₂-NH₃ system via a supersonic regime —— a potential visible chemical laser medium

Zhuang Qi, Huang Ruiping, Cui Tieji, Yuan Qian, Sang Fengting, Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Abstract: By using a remodeled supersonic CW HF chemical laser, the direct production of electronically excited species NF(*b*¹Σ⁺) becomes feasible in the F-F₂-NH₃ system. This is most likely accomplished via the mechanism proposed by Hack, *et al* plus the V-E energy transfer process NF(*a*¹Δ) + HF(*v*) → NF(*b*¹Σ⁺) + HF. The intensity distribution on NF *b*¹Σ⁺ → X³Σ⁻ emission along the gas flow direction, as well as the quenching rate constants of NF(*b*¹Σ⁺) by NH₃ and DF are obtained.

一、引言

近年来由于对电子跃迁可见波段化学激光产生浓厚兴趣, 对电子激发态 NF 的研究正在不断发展^[1~4]。最初兴趣集中在 H-NF₂ 体系产生激发态 NF^[1~3], 其缺点是取得 H 原子比较困难。近来 Hack 和 Horie 研究了 F-NH₃ 体系^[4], 认为在 F-NH₃ 体系中只能产生 NF(*a*¹Δ) 态, 必须靠通入 O₂(*a*¹Δ) 传能

才能产生 NF(*b*¹Σ⁺) 态。

本文报告了在连续波超音速流动的 F-F₂-NH₃ 体系中可以直接产生 NF(*b*¹Σ⁺) 态, 并不必依靠通入 O₂(*a*¹Δ) 传能泵浦。

对超音速(F+F₂)气流同音速的 NH₃ 气流的扩散混合及反应进行了研究, 已观察到了 NF*b*¹Σ⁺ → X³Σ⁻ 跃迁中强的 (0, 0) 和弱的 (1, 1), (2, 2) 三条带的荧光谱线, 及 (0, 0) 带沿气流方向的衰减过程。

收稿日期: 1984年5月8日。

二、实 验

实验装置是由经改装的超音速连续波 HF 化学激光器和光学多通道分析仪系统 (OMA-2) 组成的。图 1 为实验装置示意图。

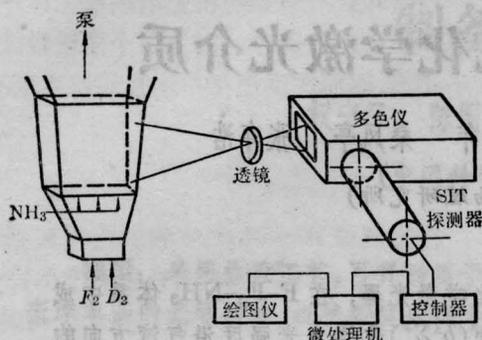


图 1 实验装置示意图

F_2 和 D_2 二股气体在燃烧室中燃烧, 将过量的 F_2 部分分解为 F 原子, $(F+F_2)$ 气流经列阵喷管的主喷管膨胀为超音速气流。在列阵喷管的副喷管中通入纯度为 99.999% 的 NH_3 气, 形成音速的 NH_3 气流。 $(F+F_2)$ 和 NH_3 二股气流通过扩散混合, 反应产生激发态 $NF(b^1\Sigma^+)$ 。

光腔沿气流方向的长度为 30 cm。用同样长度的有机玻璃作窗口, 上下用 He 气对吹防止 NH_4F 在窗口沉积。

实验中光腔压力在 2~5 Torr, $(F+F_2)$ 气流的流速约 2000 m/s, NH_3 气流的流速约 400 m/s。 $NFb^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ 跃迁的荧光强度沿气流方向的分布, 是经过一组光学系统, 用光学多通道分析仪 (OMA-2) 系统记录, 其分辨率可达 1 Å。

三、结果和讨论

由光学多通道分析仪 (OMA-2) 系统记录到的荧光谱线中有极强的 5288 Å 和弱的 5273、5251 Å 谱线。它们依次为 $NFb^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ 跃迁的 (0, 0)、(1, 1)、(2, 2) 带谱线,

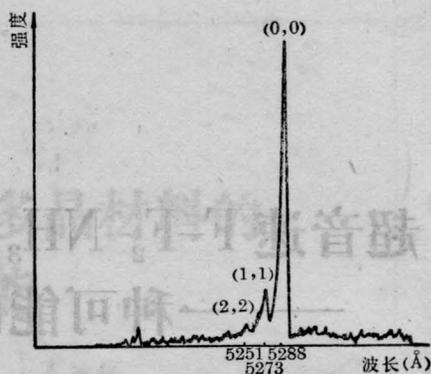
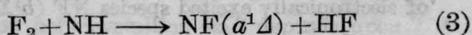
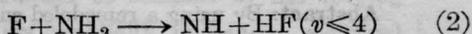
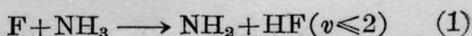


图 2 $NFb^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ 跃迁的荧光谱线图

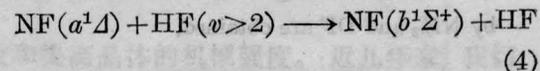
其典型谱线图见图 2。上述三个谱带的文献值依次为 5288, 5272, 5255 Å^[5]。

同时还记录到强的 3360 Å 和弱的 3370 Å 谱线。它们属于 $NH_4^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma(0,0)$ 和 (1,1) 带的跃迁谱线。此外谱图中还有强的 5167 Å 谱线, 属于 NH_2 的荧光谱线。强的 5204 Å 谱线, 其强度与 NH_3 流量有明显依赖性, 尚未归属, 很可能是 NH_3 的一支荧光谱线。

以上这些谱线为 Hack 等提出的在 $F-NH_3$ 体系中产生 $NF(a^1\Delta)$ 态的下列机制提供了重要的旁证。



但 Hack 等认为在 $F-NH_3$ 体系中并不存在下列 V-E 传能过程:



本实验结果表明, 在 $F-F_2-NH_3$ 体系中不另外通入任何其它激发态粒子也能产生 $NF(b^1\Sigma^+)$ 态, 它极可能来源于在 $F-F_2-NH_3$ 体系中 (4) 式的 V-E 传能过程, 而 (4) 式所需的 $HF(v)$ 应当是由 (2) 式所产生。

值得指出的是, $HF(v)$ 的弛豫速率要比 $NF(a^1\Delta)$ 的弛豫速率快 4 个量级, 所以 (4) 式能否进行的关键在于保证 $HF(v)$ 不被弛豫掉。本研究装置所用列阵喷管能使 $(F+F_2)$ 和 NH_3 二股气流迅速混合和反应, 从而使得

HF(v)在被弛豫前即和NF($a^1\Delta$)碰撞,进行V-E传能产生NF($b^1\Sigma^+$)。Hack等在他们不通入O₂($a^1\Delta$)的F-NH₃体系中所以未能观察到有NF($b^1\Sigma^+$)态,其原因应当在于在他们的亚音速气流中(流速为8-14 m/s),HF(v)已被迅速弛豫掉了。

除上述通过(4)式V-E传能过程产生NF($b^1\Sigma^+$)态机制外,并不排斥可能存在由NF($a^1\Delta$)同除HF(v)以外的其它激发态粒子E-E或V-E碰撞传能的过程,如与在实验中观测到的NH和NH₂激发态粒子的碰撞传能。

实验中我们测得了NF($b^1\Sigma^+$)→X³Σ⁻(0,0)跃迁荧光强度沿气流方向的分布(见图3)。根据实验条件以及荧光强度沿气流方向的衰减数据,可计算得到HF和NH₃粒子对NF($b^1\Sigma^+$)的猝灭速率常数。

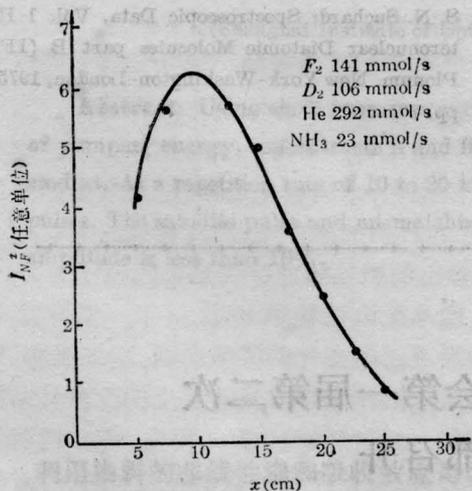
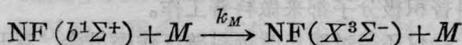


图3 NF($b^1\Sigma^+$)→X³Σ⁻(0,0)跃迁的荧光强度沿气流方向的分布

由反应式



可以写出连续流动体系NF($b^1\Sigma^+$)的衰减方程:

$$\begin{aligned} \bar{u} \frac{d[\text{NF}(b^1\Sigma^+)]}{dx} &= -A_{21}[\text{NF}(b^1\Sigma^+)] \\ &\quad - \sum_M k_M [\text{NF}(b^1\Sigma^+)] [M] \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式经整理可写成:

$$d \ln[\text{NF}(b^1\Sigma^+)] = - \left(\frac{A_{21} + \sum k_M [M]}{\bar{u}} \right) dx \quad (6)$$

式中, \bar{u} 为气流平均速度; A_{21} 为NF($b^1\Sigma^+$)的自发发射系数; k_M 为M粒子对NF($b^1\Sigma^+$)粒子的猝灭速率常数。

由OMA-2记录得到的NF($b^1\Sigma^+$)荧光强度沿气流方向x的衰减数据,将ln[NF($b^1\Sigma^+$)]对x作图,可求得直线的斜率,由此斜率即可求得 k_M 。图4为某二次实验测得的衰减过程图。

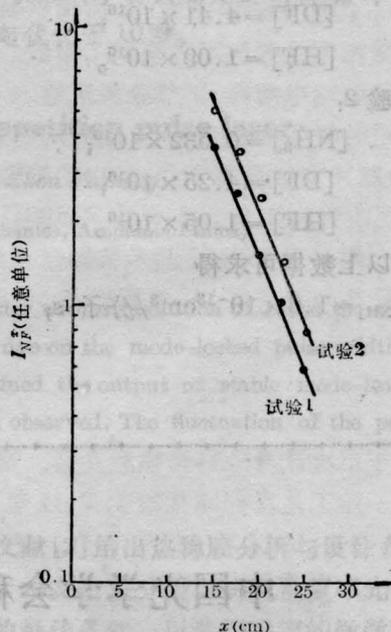


图4 NF($b^1\Sigma^+$)沿气流方向的衰减过程

为简化计算,假设:

1. 反应后F₂和F粒子数已很小,它们对NF($b^1\Sigma^+$)的猝灭作用可略去不计;
2. He对激发态粒子的猝灭速率一般都极慢,故其对NF($b^1\Sigma^+$)的猝灭作用也略去不计;
3. DF和HF对激发态粒子的猝灭效率很接近,在本实验条件下DF粒子数约为HF粒子数的4倍,故计算中近似地将HF粒子当作DF粒子来处理。

经过以上简化后, (6)式可写成:

$$\frac{d \ln [NF(b^1\Sigma^+)]}{dx} = - \left(\frac{A_{21} + k_{NH_3} [NH_3] + k_{DF} [DF]}{u} \right) = K$$

式中, K 为图 4 直线的斜率。已知 $A_{21} = 43.5 s^{-1}$, $\bar{u} \approx 1 \times 10^5 cm/s$, 由图 4 得 $K_1 = K_2 = 0.20$ 。

由实验条件计算得有关粒子的浓度 (分子/cm³) 如下:

实验 1:

$$[NH_3] = 0.114 \times 10^{16};$$

$$[DF] = 4.41 \times 10^{16};$$

$$[HF] = 1.09 \times 10^{16}.$$

实验 2:

$$[NH_3] = 0.532 \times 10^{16};$$

$$[DF] = 4.25 \times 10^{16};$$

$$[HF] = 1.05 \times 10^{16}.$$

由以上数据可求得

$$k_{NH_3} = 1.6 \times 10^{-13} cm^3 / \text{分子} \cdot s;$$

$$k_{DF} = 3.6 \times 10^{-13} cm^3 / \text{分子} \cdot s.$$

我们在几次实验中将 H_2 代替燃烧室中的 D_2 , 而保持各工质流量不变, 结果表明 $NF b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ 的衰减过程几乎完全不变。从而证明 HF 粒子对 $NF(b^1\Sigma^+)$ 的猝灭速率基本上和 DF 粒子相同。

桓长清、逢景科、李明盛、闵祥德等同志参加了实验工作, 王会同志对实验提出了有益的建议, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] M. A. A. Clyne, I. F. Whitto; *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **6**, 465.
- [2] J. M. Herbolin, N. Cohen; *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **20**, 605.
- [3] J. A. Betts, J. F. Frichtonicht; AFWL-TR-75-289 (ADA0310 10, July 1976).
- [4] W. Hack, O. Horie; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 327.
- [5] S. N. Suchard; *Spectroscopic Data*, Vol. 1 Heteronuclear Diatomic Molecules part B (IFI/Plenum, New York-Washington-London, 1975), pp. 701-705.

中国光学学会科普委员会第一届第二次 全体会议在成都召开

中国光学学会科普委员会于1984年11月22日至26日在四川成都召开了第一届第二次全体会议。会议认真总结了我国光学学会科普委员会成立两年来的成绩。两年来的工作已初步建立了科普工作的组织, 组成了一个科普宣传网; 在科普委员会周围已发现和培养了一批科普工作的积极分子, 形成了一支科普工作的队伍。两年来成绩的取得是科普委员

会遵循了“求实”精神, 把各项工作落到实处, 坚持了“大家事大家办”, 发动各省、市光学学会科普组织和科普积极分子都来做科普工作。

会议还通过明年改选科普工作委员会, 召开科普工作积极分子和先进集体表彰大会的决议。

(李 洋)