

可见光化学激光研究 I. 电子跃迁氟化碘化学激光探索

庄琦 黄瑞平 桑凤亭 崔铁基 袁启年 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

提要: 研究了三种可以获得电子激发态 IF^* 的超音速流动反应体系: $(F+F_2+IF)$ 、 NH_3 体系, $(F+F_2)$ 、 (NH_3+CF_3I) 体系及 $(F+F_2)$ 、 NH_3 、 RI 体系。记录到了 $IF(B) \rightarrow X$ 荧光光谱。提出了上述三种反应体系产生 $IF(B)$ 的机制。讨论了研制 IF 化学激光器的前景。

Studies of visible chemical lasers I. Electronic transition IF chemical laser

Zhuang Qi, Huang Rui ping, Sang Fengting, Cui Tieji, Yuan Qianian, Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

Abstract: Three reaction systems in supersonic regime, i. e. $(F+F_2+IF)$, NH_3 system, $(F+F_2)$, (NH_3+CF_3I) system and $(F+F_2)$, NH_3 , RI system for production of $IF(B)$ are studied. The $IF(B) \rightarrow X$ emission is observed from OMA recordings in 450~750 nm range with 33 band heads. The luminescence intensity distribution of NH_2 , NH , $NF(b)$, $IF(B)$ along the gas flow direction support the mechanism of the production of $IF(B)$ from each reaction system. The vibrational distributions of $IF(B)$ are essentially Boltzmann ones. Implication for an IF chemical laser are also presented.

一、引言

尽管迄今为止世界上都尚未实现可见光化学激光, 可研究工作始终在积极而广泛地进行。在感兴趣的可见光化学激光的激射介质中, IF 分子十分引人注目, 是很有可能成为可见光化学激光的激射介质之一。近年来已经实现了光泵^[1,2]及放电泵浦^[3]的 IF 激光。

最早研究 $IF(B)$ 是从最简单的 I_2+F_2

反应开始的^[4,5]。Clyne^[6]及 Whitefield^[7]等采用 $I_2+F_2+O_2(^1\Delta)$ 反应体系, Coombe^[8]等采用 I_2+O_2F 体系也获得 $IF(B) \rightarrow X$ 跃迁的化学荧光。但以上研究都是在极低压力下进行的, $IF(B)$ 粒子数密度很低, 不可能发展为 IF 化学激光。

我们在研究 $(F+F_2)$ 及 NH_3 二束超音速射流反应体系获得 $NF(b)$ ^[9] 的基础上, 采用 $(F+F_2+IF)$ 、 NH_3 二束超音速射流反应

收稿日期: 1986年9月22日。

体系,以及 $(F+F_2)$ 、 (NH_3+RI) 二束超音速射流反应体系,研究产生 IF 化学激光的可能性。为了比较 RI 分子中 R 的影响,又要避免产生预反应,如 $NH_3+HI \rightarrow NH_4I$,本文还采用了 $(F+F_2)$ 、 NH_3 、 RI 三束超音速射流反应体系,来研究产生 $IF(B)$ 的过程。

二、实验

实验所用装置见图1。当采用 $(F+F_2+IF)$ 、 NH_3 二束超音速射流反应体系时,在燃烧室中通入 H_2 、 CF_3I 及过量的 F_2 ,燃烧后产生 $(F+F_2+IF)$,经过列阵喷管的主喷管膨胀形成 $(F+F_2+IF)$ 超音速射流。同时在列阵喷管的副喷管中通入 NH_3 ,产生 NH_3 超音速射流。这二束超音速射流在喷管出口的反应区内进行扩散混合,化学反应及碰撞传能产生 $IF(B)$ 。 $IF(B) \rightarrow X$ 跃迁的荧光及各种激发态粒子的跃迁荧光,以及它们的荧光强度沿气流方向的分布,经过光栅及多色仪然后用光学多通道分析仪(OMA-2)记录及贮存,最后进行分析处理。

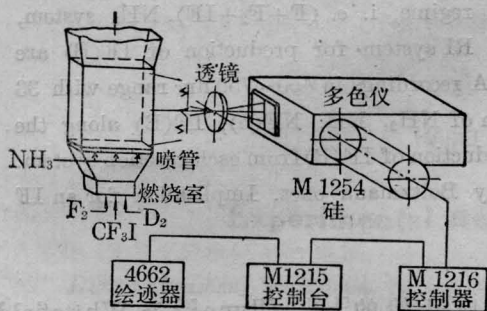


图1 实验装置示意图

当采用 $(F+F_2)$ 、 (NH_3+CF_3I) 二束超音速射流反应体系时,在燃烧室内通入 H_2 及过量的 F_2 ,产生 $(F+F_2)$ 超音速射流,在副喷管中同时通入 NH_3 及 CF_3I ,产生 (NH_3+CF_3I) 超音速射流,其它实验步骤同上。

当采用 $(F+F_2)$ 、 NH_3 、 RI 三束超音速射流反应体系时,可采用专门设计的三通道列阵喷管(见图2)。

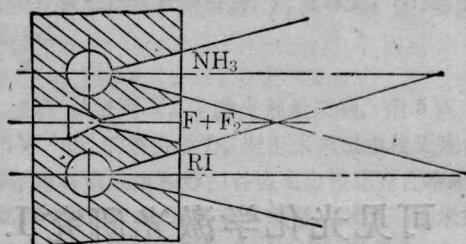


图2 三通道列阵喷管示意图

在燃烧室中通入 H_2 及过量 F_2 ,产生 $(F+F_2)$ 超音速射流,在三通道喷管另外两个通道分别通入 NH_3 及 RI ,产生 NH_3 及 RI 超音速射流。

三、结果与讨论

在二束及三束超音速射流反应体系的实验中,都获得了 $IF(B) \rightarrow X$ 荧光光谱,在450~750 nm范围内共观察到33个带头,图3是 $IF(B) \rightarrow X$ 跃迁荧光光谱。

实验中还记录到 NH_2^* 、 NH^* 、 $NF(b)$ 、 $IF(B)$ 等激发态粒子跃迁的荧光强度沿气流方向的分布(见图4)。

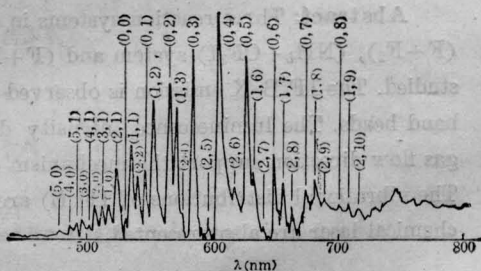


图3 $IF(B) \rightarrow X$ 荧光光谱

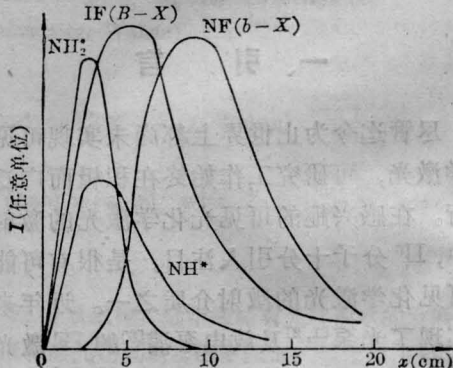
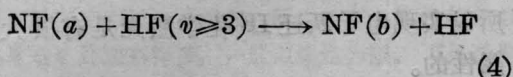
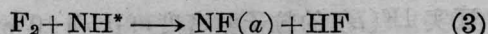
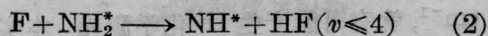
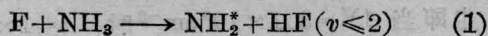


图4 荧光强度沿气流方向的分布

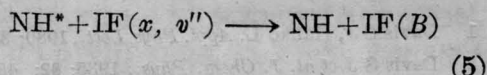
3.1 反应及传能产生 IF(B) 的机制

3.1.1 (F+F₂+IF)、NH₃ 二束超音速射流反应体系生成 IF(B) 的机制

在我们采用 (F+F₂) 及 NH₃ 二束超音速射流反应体系产生 NF(b) 的研究中提出了产生 NF(b) 的反应机制^[9], 它与本反应体系的前一部分有共同之处, 即:



由图 4 可以看出, 在接近喷管出口处即已产生 IF(B), 而该处 NH* 荧光很强, 而 NF(b) 尚未出现, 因此 IF(B) 可能是通过下述传能过程产生的:



其中 NH* 可能是已被观察到的 NH(A³Π)^[9]; 或是尚未观察到的 NH(b¹Δ)。

图 4 中当 NH* 荧光强度开始衰减后 IF(B) 的荧光仍在增强, 说明 IF(B) 的生成除由 NH* 传能的通道外尚有其它生成通道。在出现上述情况的地方, NF(b) 荧光正在迅速增强, 同时由 (4) 式可知该处 NF(a) 的粒子数比 NF(b) 更大, 所以可能存在下述传能过程:

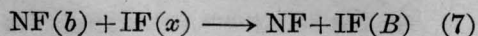
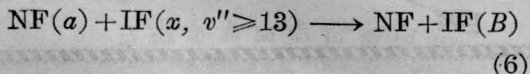
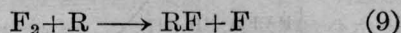
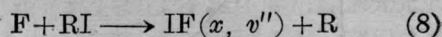


图 4 中还出现 NF(b) 尚在增强时 IF(B) 荧光却开始衰减的现象, 这说明 (7) 式并非主要传能通道, 而 (5) 式或 (6) 式可能是主要通道。可惜由于光学多通道分析仪在 874.2 nm 处灵敏度很低, 加上 N₂^{*} 第一正常的强干扰, 以致在实验中未能获得 NF(a) 荧光强度沿气流方向分布的曲线。

3.1.2 (F+F₂)、(NH₃+CF₃I) 反应体系及 (F+F₂)、NH₃、RI 反应体系。

其反应及传能的过程, 除了与上述 (1) 至 (7) 式相同的过程外, 还应包含下述产生 IF(x, v'') 的链反应过程:



据 Wanner 测定, (8) 式中当 RI 为 CF₃I 时反应释放的能量中 IF 获得的振动能占 11%, 只能使 IF(x, v'') 振动激发到 v'' ≤ 7^[10]。这样 (6) 式在这里就很难进行, 由此推论 (5) 式可能是主要传能通道。根据上述机制, RI 中 R 的影响主要反映在 (8) 式中。在 (F+F₂)、NH₃、RI 三束超音速射流反应体系的实验中, IF B → X 跃迁荧光强度在使用 CF₃I 时比使用 HI 时要大 3 倍。这可能与 CF₃I 的 C—I 键能 (53.5 kcal/mol) 小于 HI 的 H—I 键能 (71.4 kcal/mol) 有关。

3.2 IF(B) 粒子数密度的测定

我们用标准灯作光源, 对多色仪及光学多通道分析仪 (OMA-2) 的灵敏度作了标定。在 400.0 nm 处响应峰值约 0.1 计数/光子, 用 800 条/mm 光栅时, 在 550.0 nm 处响应为 3 × 10⁻² 计数/光子, 由此计算得 IF(B, v' = 0) 的粒子数密度为 10⁹ cm⁻³。

3.3 IF(B) 的振动温度

由 IF B → X 荧光光谱 (图 3) 可以看出, IF(B) 被激发到几个振动能级, 其振动温度可以由实验所得 B, v' → X, v'' 跃迁的荧光强度按下式求得:

$$N_{v'} = C I_{v', v''} / \nu^4 \cdot F_{v', v''} \quad (10)$$

$$N_{v'} = N_0 \exp\left(-\frac{E_{v'}}{kT_{v'}}\right) \quad (11)$$

式中 C 为常数, I_{v', v''} 为 IF B, v' → X, v'' 跃迁荧光强度, ν 为跃迁频率, F_{v', v''} 为 Franck-Condon 因子, E_{v'} 为 v' 能级的振动能, T_{v'} 为振动温度。

图 5 是由实验数据所得 ln I_{v', v''} 与 E_{v'} 关系图。由图中直线的斜率分别求得不同反应体系的振动温度 T_{v'} 如下:

(F+F₂+IF), NH₃ 二束超音速射流反

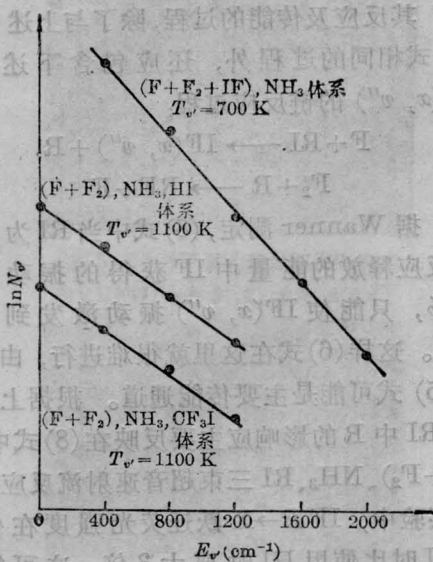


图5 $I_{v',v''}$ 与 $E_{v'}$ 的关系

应体系的振动温度 $T_v=700\text{K}$ 。 $(F+F_2)$ 、 $(\text{NH}_3+\text{CF}_3\text{I})$ 二束超音速射流反应体系的振动温度 $T_v=1100\text{K}$ 。 $(F+F_2)$ 、 NH_3 、 HI 三束超音速射流反应体系的振动温度 $T_v=1100\text{K}$ 。

从以上 T_v 的计算结果可以看出, 在燃烧室通入 CF_3I 的反应体系, 其 T_v 值比在副喷管中通入 CF_3I 的反应体系要低约 400K , 这对 $\text{IF}(B, v') \rightarrow X, v''$ 跃迁达到部分反转可能是有利的。

由图5还可以看出, 以上三个反应体系的 $\text{IF}(B, v')$ 在 $v'=0\sim 5$ 范围内振动分布是 Boltzmann 分布。

(上接第11页)

$$\eta_0 = 0.095$$

$$L = 2.7\text{cm}$$

Stanford 实验的电子放能效率约为千分之几, 上述结果比它好。

由激光频率及共振条件可算出共振电子能量为 7MeV 。若电子束峰值电流为 10A , 由 η_0 值可算出 $E_{s0} = 1.1 \times 10^6\text{V/cm}$, 激光产生自由电子激光功率为 $P = 2.1\text{MW}$ 。

3.4 $\text{IF}(B)$ 增益与 IF 上下能级粒子数的关系

将有关数据代入激光增益系数 α 公式, 可得:

$$\alpha = 3.2 \times 10^{-14} \Delta N,$$

$$\Delta N = \left(N' - N'' \frac{g'}{g''} \right)$$

也即当 $\Delta N = 3.1 \times 10^9\text{cm}^{-3}$ 时, $\alpha = 1 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, 就有可能产生 IF 化学激光。本实验已证实 $\text{IF}(B)$ 的粒子数密度可达到 10^9cm^{-3} , 所以实现电子跃迁 IF 化学激光是有很大可能性的。

参加本实验工作的还有孙以珠、逢景科、闵祥德、李明盛等同志。

参 考 文 献

- 1 Davis S J, Hanko L. *Appl. Phys. Lett.*, 1980; **37**: 692
- 2 Davis S J et al. *J. Chem. Phys.*, 1985; **82**: 4831
- 3 De Young R J. *Appl. Phys. Lett.*, 1980; **37**: 690
- 4 Birks J W et al. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975; **57**: 23
- 5 Valentini J et al. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1976; **8**: 23
- 6 Clyne M A A et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1972; **268**: 2124
- 7 Whitefield P D, Davis S J. *Chem. Phys. Lett.* 1981; **83**: 44
- 8 Coombe R D, Horne R K. *J. Phys. Chem.*, 1979; **83**: 2435
- 9 Zhuang Qi et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1985; **115**: 65
- 10 Stein L, Wanner J. *J. Chem. Phys.*, 1980; **72**: 1128

参 考 文 献

- 1 Robertson G D Jr., Baily N A. *J. Appl. Phys.*, 1968; **39**(6) 2905
- 2 Hinazumi H, Hosoya M, Mitsui T. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1973; **6**: L21
- 3 Нестеренко П С, Евсева Р Я, Турик А В. *Известия Акад. Наук СССР, Серия Физическая*, 1983; **975**: 765
- 4 Marshall T C, *Free Electron Lasers*, Macmillan Publishing Company, New York, 1985