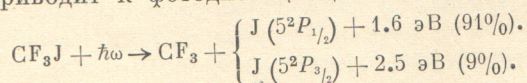


НЕЛИНЕЙНОЕ ПРОПУСКАНИЕ ФОТОДИССОЦИИРУЮЩЕГО ГАЗА

Л. С. Ершов, В. Ю. Залесский и В. Н. Соколов

Трудновыполнимым условием формирования волны фотодиссоциации является относительно малая вероятность гибели молекул в химических реакциях с продуктами фотодиссоциации по сравнению с вероятностью самой фотодиссоциации (γ). В данной работе это условие было выполнено благодаря применению достаточно мощного моноимпульсного лазерного излучения. Согласно экспериментальных результатов и теории, описывающей нелинейное пропускание слоя фотодиссоциирующего газа, было достигнуто в случае достаточно низкого начального давления газа ($p_0=15$ тор CF_3J). Этот результат является, видимо, первой реализацией волны фотодиссоциации и одновременно первым прямым свидетельством равенства сечений поглощения и фотодиссоциации молекул CF_3J . С ростом начального давления от 15 до 60 тор обнаружено дополнительное просветление газа, обусловленное нагревом и термической диссоциацией. Этот результат дал возможность сделать ориентировочную оценку минимального значения величины $p_0/\gamma \approx (2-6) \cdot 10^{-6}$ с тор достаточной для того, чтобы при описании кинетики фотоллиза CF_3J в условиях иодного лазера оказалось обоснованным использование приближения равновесной кинетической модели.

При длительном облучении поглощающего газа в условиях, когда вероятность фотодиссоциации молекулы $\gamma = \sigma_\phi I$ (σ_ϕ — сечение фотодиссоциации, I — плотность потока фотонов) значительно меньше частоты ее соударений с горячими продуктами фотодиссоциации ν , волна фотодиссоциации (ВФ) может не успевать сформироваться из-за того, что просветление газа начнется раньше в связи с образованием волны прорезного просветления (ВПП) [1]. Однако ситуация меняется, когда $\gamma \gtrsim \nu$. Этот случай приводит к образованию волны фотодиссоциации в чистом виде. Его можно реализовать при использовании излучения моноимпульсного лазера и фотодиссоциирующего газа с достаточно низким начальным давлением. Здесь мы сообщаем о наблюдении прохождения моноимпульсного излучения на длине волны 266 нм (4-я гармоника неодимового лазера) через пары иодтрифторметана (CF_3J). Указанная длина волны попадает почти в центр непрерывной полосы поглощения (267 нм) иодтрифторметана ($A \rightarrow X$) с полушириной $\Delta\lambda=36$ нм. Сечение поглощения при комнатной температуре и $\lambda=266$ нм, по нашим измерениям, равно $\sigma_\pi = 5.7 \cdot 10^{-19}$ см². Поглощение фотонов с $\lambda=266$ нм иодтрифторметаном, как известно, приводит к фотодиссоциации его молекул



Здесь выходы атомов иода в основном ($5^2P_{3/2}$) и метастабильном ($5^2P_{1/2}$) состояниях взяты по данным [2], энергия диссоциации молекул CF_3J (2.12 ± 0.1 эВ) — по данным [3].

Отсюда для выполнения условия

$$\gamma \gtrsim \nu, \quad (1)$$

например, при начальном давлении CF_3J $P_0 \sim 30$ тор и 50%-й степени фотодиссоциации в предположении, что $\sigma_\phi = \sigma_\pi$ требуется

$$I \gtrsim \langle \sigma_\phi \nu n_0 \rangle / \sigma_\phi = 10^{-10} \cdot 10^{18} / 5.7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} = 1.8 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Здесь $\langle \sigma_0 v n_0 \rangle$ — усредненное по скоростям, состояниям и виду микро-частиц произведение сечения соударения $\sigma_0 \leq 10^{-14}$ см² [4] на относительную скорость $v \geq 10^4$ см/с и суммарную концентрацию продуктов фотодиссоциации, равную в данном случае начальной концентрации молекул CF_3J (n_0). Полученное значение I соответствует плотности мощности 130 МВт/см².

Для формирования ВФ требуется высокая энергия в импульсе излучения (E), достаточная для выполнения условия

$$\Phi = \sigma_\phi \int I dt = \frac{\sigma_\phi E}{s \hbar \omega}, \quad (2)$$

где $\hbar \omega$ — энергия фотона, s — площадь сечения лазерного луча, $s \int I dt$ — полное число фотонов, попавших в исследуемый объем. В рассматриваемом случае требуется $E/s \geq 1.3$ Дж/см². При $\gamma = \nu$ это сводится к требованию длительности моноимпульса $\Delta t \geq 1.3/1.3 \cdot 10^8 = 10$ нс.

В нашей работе использовалась лазерная установка, описанная в [5] и удовлетворяющая обоим вышеперечисленным требованиям (1) и (2) при $s \leq 6 \div 8$ мм² и $p_0 \leq 30$ тор.

Т е о р и я

Интегрируя уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial I}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial I}{\partial t} = -\sigma n I, \quad (3)$$

описывающие ВФ (x — координата вдоль лазерного луча, $\sigma_n = \sigma_\phi = \sigma$, c — скорость света), при начальных условиях $n(x, 0) = n_0$, $I(x, 0) = 0$ для $0 < x < l$ можно получить выражение

$$\Phi_{\text{вых.}} = \sigma \int_0^t I(l, t') dt' = \ln \{ \exp(\Phi_{\text{вых.}} - \delta\Phi - D) - \exp(-D) + 1 \}, \quad (4)$$

в котором $\Phi_{\text{вых.}} = \sigma \int_0^t I(0, t') dt'$, $\delta\Phi = \sigma \int_{t-l/c}^t I(0, t') dt'$, $D = \sigma n_0 l$, l — длина просвечиваемого столба газа, $I(0, t)$ и $I(l, t)$ — плотность потока фотонов соответственно на входе и выходе реакционного сосуда в момент времени t . При $t > \Delta t$ $\delta\Phi = 0$, и мы получаем зависимость $\Phi_{\text{вых.}}$ ($\Phi_{\text{вых.}}$), легко сопоставляемую с данными эксперимента, в котором измеряются значения энергии излучения на входе и выходе реакционного сосуда

$$E_{\text{вх.}} = \hbar \omega \sigma \Phi_{\text{вх.}} / \sigma \quad \text{и} \quad E_{\text{вых.}} = \hbar \omega \sigma \Phi_{\text{вых.}} / \sigma.$$

Теоретические зависимости $\Phi_{\text{вых.}}$ ($\Phi_{\text{вых.}}$) для трех значений D (1, 2 и 4) изображены на рис. 1. В отличие от экспериментальных они не учитывают влияние соударений поглощающих молекул и предполагают, что на один акт поглощения фотона молекулой приходится один акт фотодиссоциации. При выводе (4) также предполагалось, что отсутствует какое-либо поглощение фотонов непосредственными продуктами фотодиссоциации.

В связи с этим при возрастании $\Phi_{\text{вх.}}$ все зависимости $\Phi_{\text{вых.}}$ ($\Phi_{\text{вых.}}$) асимптотически стремятся к наклонным прямым, отсекающим на оси абсцисс отрезки, равные соответствующим значениям D (убыль числа фотонов на выходе приближается при этом к начальному числу молекул в столбе газа). Штриховые линии соответствуют закону Бугера, для выполнения которого поглощающим молекулам следовало бы регенерироваться за времена, малые по сравнению с γ^{-1} .

Эксперимент

В экспериментах использовался моноимпульсный неодимовый лазер, состоящий из задающего генератора с комбинированной средой (стекло ГЛС-1 и иттрий-алюминиевый гранат с неодимом) и двухпроходового

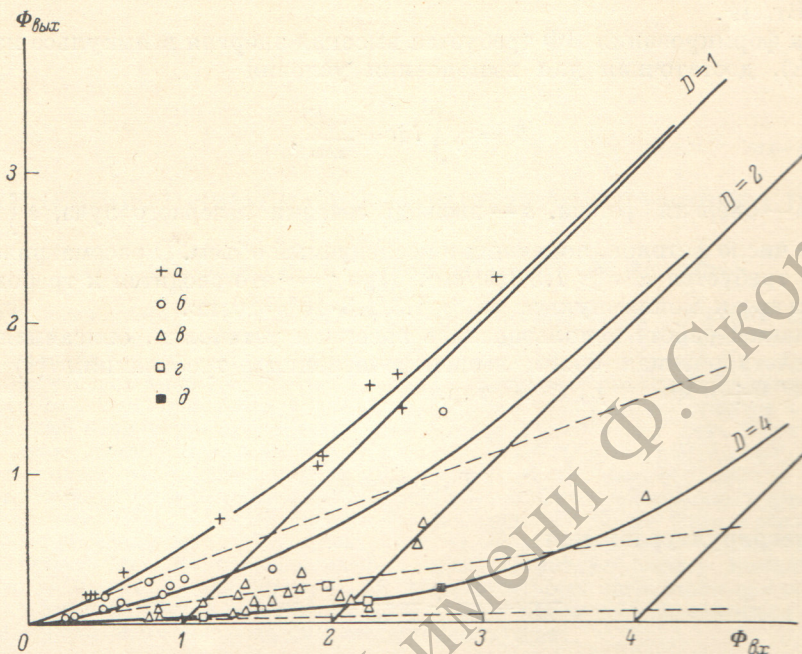


Рис. 1. Теоретические зависимости $\Phi_{\text{вых}}$ ($\Phi_{\text{вх}}$) (сплошные линии) и экспериментальные результаты для значений $D=1$ (а) 2 (б) и 4 (г) в случае неразбавленного подтрифторметана и для $D=4$ при 11-кратном разбавлении аргоном (г) и воздухом (д).

телескопического усилителя на стекле ГЛС-1. Двухкаскадное преобразование частоты термостатированными кристаллами КДП позволяло получать импульсы 4-й гармоники (~ 266 нм) с энергиями до 1–1.5 Дж при диаметре луча 45 мм и длительности импульса $\Delta t \sim 20$ нс [5]. Двугорбая форма импульса излучения на длине волны 266 нм, зарегистри-

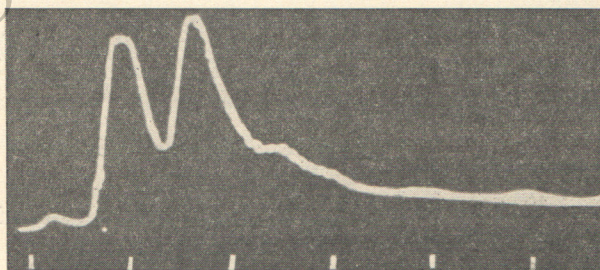


Рис. 2. Осциллограмма преобразованного в четвертую гармонику (λ 266 нм) лазерного излучения (метки времени через 10 нс).

рованного на осциллограмме (рис. 2), объясняется случайной самосинхронизацией мод. На рис. 3 представлена оптическая схема опытов. Преобразованный по частоте (λ 266 нм) и отфильтрованный от излучений с λ 1064 и 532 нм лазерный луч диаметром 45 мм и расходямостью $\sim 1'$ фокусировался длиннофокусной ($f=2$ м) кварцевой линзой 1 так, что при диаметре его 3 мм он попадал в кварцевый реакционный сосуд 4 длиной 3,5 см с брю-

стеровскими окнами, ориентированными относительно вектора напряженности электрического поля так, чтобы излучение проходило через них без отражений. Реакционный сосуд был соединен с системой наполнения и откачки, не показанной на рис. 3. Излучение регистрировалось двумя калориметрами ИКТ-1М с сапфировыми окнами (пропускание 0.9). Калориметр 7 измерял известную долю энергии (4.0%) излучения, по-

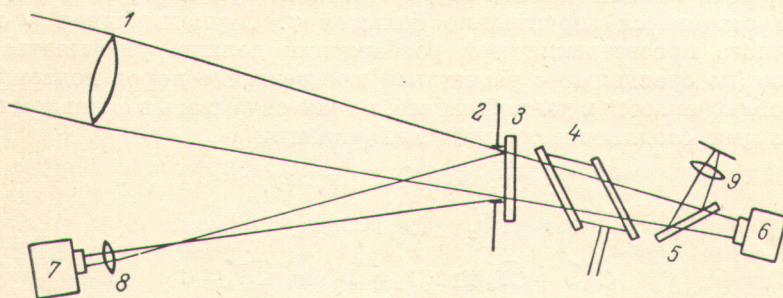


Рис. 3. Оптическая схема опытов (пояснения см. в тексте).

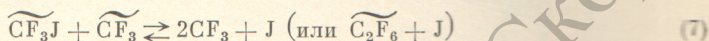
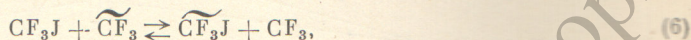
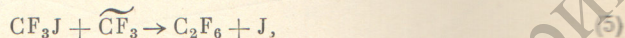
падающего на входное окно реакционного сосуда. Для этого использовалась светоделительная пластина 3 с диафрагмой 2, ограничивающей и определяющей сечение луча, и фокусирующая линза 8. Калориметр 6 регистрировал энергию излучения, прошедшего через реакционный сосуд. Соответствие показаний калориметров систематически контролировалось при пустом реакционном сосуде. Небольшая доля энергии, отраженная пластиной 5, использовалась для получения уменьшенного линзой 9 отпечатка сечения луча и контроля с его помощью однородности распределения энергии по сечению. Иодтрифторметан перед употреблением подвергался двукратной перегонке. В ряде опытов использовался спектрально чистый аргон.

Результаты опытов и их обсуждение

Опыты по измерению $E_{\text{вых.}}$ и $E_{\text{рх.}}$ были проделаны при трех давлениях паров иодтрифторметана 15.2, 30.4 и 60.8 тор, что при $l=3.5$ см $T=298$ К соответствует значениям D , равным 1.0, 2.0 и 4.0. Данные опытов для всех трех случаев приведены на рис. 1. Из сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей $\Phi_{\text{вых.}}$ ($\Phi_{\text{рх.}}$) видно, что при относительно малой начальной концентрации молекул CF_3I ($5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), соответствующей значению $D=1$, в среднем наблюдается хорошее согласие между ними. Оно свидетельствует о том, что на один поглощенный фотон действительно приходится один акт фотодиссоциации (т. е. что $\varphi_{\text{ф}} = \sigma_{\text{ф}} / \sigma_{\text{п}} = 1$), а также о том, что абсолютная калибровка верна и в области спектра 266 нм (с учетом небольшого поглощения сапфировых окон). Имеются и другие свидетельства в пользу равенства $\varphi_{\text{ф}} = 1$, например, близость контура полосы поглощения $A \leftarrow X$ к гауссовому [6].

По-видимому, $\varphi_{\text{ф}} = 1$ и для других алкил- и фторалкилиодидов, поскольку в условиях работы [2] при исследовании разных иодидов наблюдалась очень хорошая корреляция между величиной начального сигнала люминесценции атомов J ($5^2P_{1/2}$) и величиной $\Phi_{\text{вых.}} n_0 \varphi^*$, где φ^* — квантовый выход атомов J ($5^2P_{1/2}$) в акте фотодиссоциации, $\Phi'_{\text{вых.}} = \sigma_{\text{п}} \int I dt$ (маловероятно одно и то же $\varphi_{\text{ф}}$ для разных молекул, если $\varphi_{\text{ф}} \neq 1$). Экспериментальные значения $\Phi_{\text{вых.}}$ в случае $D=2$ и особенно в случае $D=4$, как видно из рис. 1, обнаруживают тенденцию существенно превосходить теоретические. Такая тенденция заметно меньше проявляется, когда иодтрифторметан в реакционном сосуде сильно разбавлен аргонном или воздухом (рис. 1). Эти результаты можно объяснить влиянием соударений

молекул CF_3J с горячими продуктами фотодиссоциации CF_3 и J ($5^2P_{1/2}$), приводящими к добавочному просветлению, когда $\gamma > \alpha$. В случае сильного разбавления аргоном или воздухом, быстро дезактивирующим атомы J ($5^2P_{1/2}$), большая часть кинетической энергии и энергии возбуждения горячих микрочастиц идет на нагрев газов разбавителей. Величина γ при этом уменьшается (из-за уменьшения концентрации горячих микрочастиц), хотя полная частота соударений молекул CF_3J , конечно, возрастает и становится значительно большей γ . С уменьшением α степень добавочного просветления при разбавлении должна уменьшаться. Добавочное (по сравнению с расчетным) просветление паров гексафторметана, наблюдавшееся в данной работе, можно связывать в основном с тремя возможными столкновительными механизмами



(тильда над формулой молекулы означает колебательное возбуждение).

В процессах (5) и (7) газ просветляется благодаря исчезновению молекул CF_3J , в процессе (6) — благодаря тепловой деформации контура полосы поглощения [6], уменьшающей при нагреве величину σ_2 в центральной части контура.

Процессы (6) и (7) изображены выше упрощенно, без учета последовательности соударений, в которых возбуждаются и деовозбуждаются промежуточные колебательные уровни. Процесс (5) происходит в одном соударении. Формально его можно описать введением эффективного квантового выхода фотодиссоциации $\alpha > 1$. Тогда, заменяя одно из уравнений (3) на $dn/dt = \alpha \sigma_n I$, можно прийти вместо (4) к следующему выражению:

$$\Phi_{\text{вых.}} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \ln \{ \exp(\alpha \Phi_{\text{вх.}} - D) - \exp(-D) + 1 \}. \quad (8)$$

В среднем для 60 тор CF_3J (без разбавления) экспериментальные результаты дают $\alpha = 1.6 \pm 0.2$.

Если для просветления наиболее важен процесс (5), и при давлении CF_3J 60 тор время установления квазистационарной концентрации $[\widetilde{CF}_3]$ достаточно мало по сравнению с длительностью импульса, то $\alpha = 1 + k_5/(k_5 + k_6)$, что дает $k_5/k_6 = 1.5$. При добавлении аргона $\alpha = 1 + (k_5 + k_6 + k_9d)$, где k_9 — константа скорости процесса $\widetilde{CF}_3 + Ar \rightarrow CF_3 + Ar$, d — степень разбавления $[Ar]/[CF_3J]$. Полученный результат противоречит опытам, сделанным в условиях работы [2], в которых уменьшение степени разбавленности аргона до 0 не приводило к увеличению квантового выхода атомов J .

Проанализируем возможность того, что наблюдаемое просветление есть результат нагрева [процесс (6)] и термической диссоциации [процесс (7)] молекул CF_3J .

Нагрев газа уменьшает сечение поглощения в центральной части контура и увеличивает сечение поглощения в крыльях [6]. В данном случае он приводит лишь к расширению фронта волны просветления $\Delta x = (\sigma n_0)^{-1}$. Скорость волны просветления (I_0/n_0) и соответственно глубина ее проникновения за время импульса $x = \left(\int_0^t I_0 dt' \right) / n_0$ от нагрева не зависят. Поэтому влиянием процесса (6) на просветление газа можно пренебречь, если только

$$x + \frac{1}{2} \Delta x < l. \quad (9)$$

Термическая диссоциация молекул типа CF_3J — один из наиболее важных процессов, определяющих предельные характеристики фотодис-

социативных иодных лазеров. В случае достаточно быстрой термализации горячих продуктов фотодиссоциации этот процесс — мономолекулярный. Его скорость может быть выражена как произведение kn , где константа скорости $k=A \times \exp(-E/T)$, при $A=7.8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E=2.12 \text{ эВ}$ [3]. При $T \leq 0.1 \text{ эВ}$ ввиду $E/T \gg 1$ k чрезвычайно сильно зависит от температуры T .

Такое описание термической диссоциации ранее обсуждалось и применялось в описании эволюции активной среды фотодиссоциативных иодных лазеров [7].

Интересно выяснить ограничение применимости такого подхода в случае, когда время термализации τ сравнимо по величине с γ^{-1} . Это можно попытаться сделать, используя данные опытов настоящей работы по определению зависимости добавочного просветления от начального давления иодида.

Численная оценка показывает, что в случае полной термализации добавочное просветление при $D=4$ и $\Phi_{\text{вх.}}=1.5 \div 2$ оказалось бы значительно сильнее, чем наблюдавшееся. Учитывая лишь нагрев газа горячими первичными продуктами фотодиссоциации (наиболее быстрый) и не учитывая относительно медленного рекомбинационного нагрева, можно показать, что скорость термической диссоциации в этом случае будет превышать скорость фотодиссоциации ($\gamma \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$), начиная с $T=1320 \text{ К}$. Такая температура достигается при степени фотодиссоциации $\sim 50\%$. С дальнейшим ростом T термическая диссоциация резко ускоряется. Анализ зависимости ее скорости от температуры [1, 8] показывает, что при грубой оценке можно пренебречь ею пока $n \geq 0.5n_0$ и, напротив, пренебречь фотодиссоциацией, когда $n < 0.5n_0$. Тогда с точностью, определяемой условием (9), влияние термической диссоциации, условно представленной процессом (8), приведет к тому, что вместо кривой для $D=4$ на рис. 1 для нахождения $\Phi_{\text{вх.}}$ следует воспользоваться расчетной зависимостью $\Phi_{\text{вх.}}$ ($\Phi_{\text{вх.}}$) (рис. 1) для $D'=0.5D$, т. е. в данном случае для $D'=2$. Оценки для случая $\Phi_{\text{вх.}}=1.7$ таковы: в случае быстрой термализации, происходящей за время $\tau < \gamma^{-1} \sim 10^{-8}$, относительное увеличение пропускания слоя газа, обязанное термической диссоциации, должно составлять примерно $[f(1.7)]_{D=4} = [\Phi_{\text{вх.}}(1.7)]_{D=2} / [\Phi_{\text{вх.}}(1.7)]_{D=4} = 5.5$; в случае $\tau \gg \gamma^{-1}$, очевидно, $[f(1.7)] = 1$.

Данные опыта при начальном давлении CF_3J $p_0=60$ тор дают в среднем $[f(1.7)]=2$ (рис. 1). Экстраполяция величины $[f(1.7)]_{D=4}$ в сторону увеличения давления позволяет сделать вывод, что условие $\tau < 10^{-8} \text{ с}$ может быть достигнуто при увеличении давления в 3–10 раз. Произведение $p_0\tau$ есть величина постоянная. Из приведенных данных находим, что термализация прямых продуктов фотодиссоциации CF_3J достаточно быстрая и использование приближения равновесной кинетической модели для расчета характеристик иодных лазеров достаточно обоснованно, если выполняется условие

$$p_0/\gamma \geq (2 \div 6) \cdot 10^{-6} \text{ с} \cdot \text{тор}.$$

В реальных фотодиссоциативных иодных лазерах это условие обычно выполняется с большим запасом ($p_0 \sim 10 \div 100$ тор, $\gamma \sim 1 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$).

Литература

- [1] В. Ю. Залесский. ЖЭТФ, 69, 513, 1975.
- [2] Л. С. Ершов, В. Ю. Залесский, В. Н. Соколов. Квант. электрон., 5, 865, 1978.
- [3] В. Ю. Залесский, А. М. Кокушкин, И. Л. Ячнев. ЖТФ, 47, 2193, 1977.
- [4] В. Ю. Залесский, Т. И. Крупеникова. Опт. и спектр., 30, 813, 1974.
- [5] Л. С. Ершов, В. Ю. Залесский, В. Н. Соколов. Оптико-механич. промышл., № 6, 58, 1977.
- [6] В. Ю. Залесский, И. Л. Ячнев. Опт. и спектр., 43, 438, 1977.
- [7] В. Ю. Залесский. ЖЭТФ, 61, 892, 1974.
- [8] В. Ю. Залесский, Е. И. Москалев. ЖЭТФ, 57, 1884, 1989.

Поступило в Редакцию 5 февраля 1979 г.