

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ  
РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ  $\text{NH}_2$

Э. А. Свириделков, М. П. Фролов

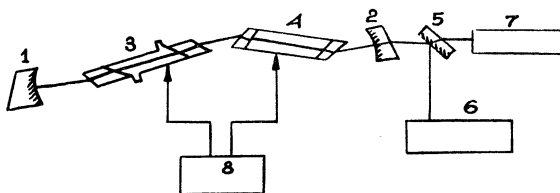
УДК 621.378.9:535.341.08

В работе экспериментально подтверждена возможность применения метода внутрирезонаторной лазерной спектроскопии для изучения кинетики быстропротекающих процессов.

Метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), разработанный в работах /1-4/, позволил повысить чувствительность абсорбционного спектрального анализа на 5-6 порядков. Метод основан на высокой чувствительности спектра генерации ОКГ с широкой полосой усиления к частотно-зависимым потерям в резонаторе. Если исследуемое вещество поместить внутрь резонатора ОКГ, то эффективная толщина поглощающего слоя вещества составит  $L_{\text{эф}} \sim LcT/L_0$ , где  $L$  - длина киветы с исследуемым газом,  $L_0$  - длина резонатора лазера,  $c$  - скорость света,  $T$  - время генерации. При этом в спектре генерации проявятся линии, коэффициент поглощения которых  $K \geq 1/L_{\text{эф}} \sim 1/\text{ст}$ . Из этого рассмотрения ясно, что линии с коэффициентом поглощения  $K \sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  могут быть зарегистрированы за время  $T \sim 10^{-5}$  сек. Столь высокое быстродействие, ограниченное только скоростью света, и высокая чувствительность делают метод ВРЛС особенно перспективным для исследования нестационарных процессов. В частности, регистрируя в различные моменты времени поглощение веществ, участвующих в химических реакциях, можно исследовать короткоживущие продукты этих реакций. В настоящей работе перспективность применения метода ВРЛС показывается на примере исследования кинетики рекомбинации свободных радикалов  $\text{NH}_2$ , полученных импульсным фотолизом аммиака.

Нами использовался ОКГ на растворе родамина 6Ж в этаноле с ламповой накачкой. Резонатор лазера на красителе (рис.1) был

образован диэлектрическими зеркалами 1,2, нанесенными на сферические подложки толщиной 3 см с углом скоса задней поверхности  $10^\circ$ . Коэффициент отражения зеркал был близок к 100% в области



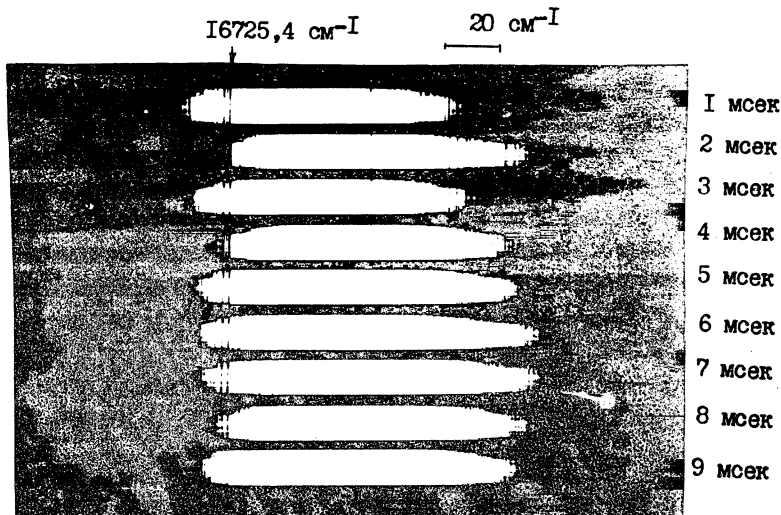
Р и с.1. Схема экспериментальной установки

0,6 мкм. Окна кюветы для красителя 3 были скошены под углом Брюстера. Длина кюветы была 6 см, внутренний диаметр 0,3 см. Длительность импульса накачки составляла 100 мксек, длительность генерации 20 мксек. Излучение генерации лазера на красителе, отразившись от полупрозрачной пластинки 5, попадало на входную щель спектрографа 6 с дисперсией  $2,5 \text{ \AA}/\text{мм}$  и теоретической разрешающей силой 200000. Внутри резонатора лазера помещалась кювета 4, в которой производился импульсный фотолит аммиака. Кювета была изготовлена из кварцевой трубки с внутренним диаметром 2 см и длиной 20 см. Окна имели клиновидную форму и приклеивались под углом, близким к углу Брюстера. Длительность вспышки, осуществлявшей фотолит, составляла 100 мксек, энергия разряда 200 дж. Газовый лазер 7 служил для синхронизации. Схема задержки 8 позволяла осуществлять поджиг ламп накачки через определенный промежуток времени после поджига ламп импульсного фотолита. Согласно /5/, на генерационные характеристики лазеров на красителях с ламповой накачкой большое влияние оказывают термические искажения, обусловленные разностью температур стенок кюветы и раствора красителя. Поэтому раствор красителя прокачивался через кювету, а резервуар с раствором и осветитель лазера термостатировались.

На рис.2 приведены спектры поглощения радикалов  $\text{NH}_2$ , зарегистрированные в различные моменты времени после импульса, вызывающего фотолит. Для определения изменения концентрации было измерено поглощение в линии  $16725,4 \text{ см}^{-1}$ , для которой известно /6/ сечение поглощения  $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . Эта линия связана с враща-

тельной компонентой  $\bar{\nu}_{2-3}$  колебательной полосы 000-090 электронного перехода.

При обработке спектров, полученных методом ВРЛС, необходимо учитывать, что экспозиция за время генерации  $T$  производится



Р и с.2. Спектры поглощения радикалов  $\text{NH}_2$ , сфотографированные в различные моменты времени после импульса, вызывающего фотолиз аммиака (справа указаны времена задержки)

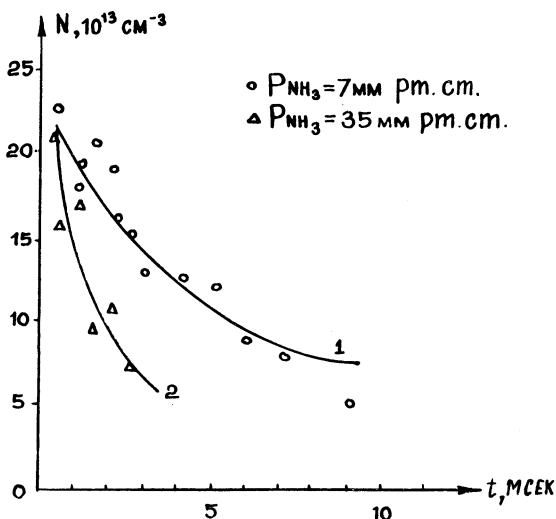
с переменной длиной кванты. Поэтому вместо обычной формулы Ламберта-Бера  $J/J_0 = e^{-\sigma N L}$  необходимо пользоваться формулой [3/

$$\frac{\int_0^T J(t) dt}{\int_0^T J_0 dt} = \frac{1 - e^{-\sigma N c T}}{\sigma N c T}$$

Здесь  $\sigma$  - сечение поглощения,  $N$  - концентрация молекул,  $T$  - длительность генерации и  $c$  - скорость света.

Результаты измерений приведены на рис.3. Кружками и треугольниками обозначены концентрации радикалов в различные моменты времени при исходном давлении аммиака 7 мм Hg и 35 мм Hg соответ-

венно. Начальная концентрация  $\text{NH}_2$  составляла  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Сплошные кривые соответствуют изменению концентрации  $\text{NH}_2$  в предположении бимолекулярной кинетики рекомбинации с константами  $k = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$  (1) и  $k = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$  (2). По порядку величи-



Р и с.3. Зависимость концентрации радикалов  $\text{NH}_2$  от времени

ны эти константы согласуются с данными /6/, однако, в отличие от /6/, мы наблюдали зависимость константы рекомбинации от полного давления газа в кювете.

Аппаратная функция нашего спектрографа составляла  $0,2 \text{ см}^{-1}$  и на порядок превосходила ширину линии поглощения. Поэтому точное определение абсолютных значений концентрации  $\text{NH}_2$  затруднено. Проведение измерений с высоким спектральным разрешением позволит повысить точность измерения абсолютных значений концентраций. В наших экспериментах мы оценивали эти значения по порядку величины. Точность регистрации изменения концентраций, определенная по разбросу экспериментальных точек, составляет 30%.

Полученные результаты показывают эффективность применения метода ВРЛС для исследования кинетики рекомбинации радикалов и

других короткоживущих продуктов химических реакции при малых концентрациях исследуемых веществ. Нам удалось при длительности импульса генерации 30 мксек зарегистрировать наличие в кювете радикалов  $\text{NH}_2$ , когда на лампы фотолиза подавался только импульс поджига с энергией 0,1 дж. Верхний предел концентрации радикалов в этом случае не превышал  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Увеличение времени генерации и повышение разрешения регистрирующего спектрографа уже при существующих импульсных лазерах на красителях позволит повысить чувствительность на 2-3 порядка. Применение лазеров на красителях непрерывного действия позволит, в принципе, довести чувствительность метода до величин, дающих возможность обнаруживать единичные молекулы газа.

В заключение авторы выражают благодарность М. Д. Галанину за постоянный интерес к работе, В. М. Баеву, Т. П. Беликовой и Н. А. Распопову за помощь в работе, А. Ф. Сучкову и О. М. Саркизову за ценные дискуссии.

Поступила в редакцию  
14 октября 1975 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л. А. Пахомычева, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Л. В. Титова, С. С. Чурилов. Письма в ЖЭТФ, 12, 60 (1970).
2. Т. П. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Л. В. Титова, С. С. Чурилов. ЖЭТФ, 62, 2060 (1972).
3. Т. П. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков. Кв. электроника, 1, 830 (1974).
4. В. М. Баев, Э. А. Свириденков, М. П. Фролов. Кв. электроника, 1, 1245 (1974).
5. J. M. Drake, R. I. Morse. Opt. Commun., 12, 132 (1974).
6. M. H. Nanes, E. J. Bair. J. Chem. Phys., 38, 672 (1963).