

ИЗМЕРЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ЛАЗЕРА НА  
МОЛЕКУЛАХ  $TF$  СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  $F + T_2 \rightarrow TF + T$

А. И. Никитин, А. Н. Орловский

УДК 621.375.826:541.127

Исходя из временной формы импульса излучения химического лазера на смеси  $NF_3 + T_2$ , работающего при низком давлении при инициировании реакции электрическим разрядом, найдена константа скорости реакции  $F + T_2 \rightarrow TF + T$ . При температуре  $300^\circ K$   $k_1(F + T_2) = (1,8 \pm \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

1. Рядом исследователей продемонстрирована возможность использования химических лазеров для измерения констант скоростей некоторых химических реакций, ответственных за появление инверсно возбужденных молекул - продуктов реакции /1-3/. При измерении скорости для инициирования реакции может быть использован импульсный фотолит рабочей смеси /1/ или диссоциация молекул коротким электрическим импульсом /2,3/. Информация о скорости изучаемой химической реакции может быть получена на основе анализа скорости затухания лазерного импульса /1,2/, а также его длительности /3/. В /2/ показано, что для целей измерения констант скоростей реакций инициирование реакции электрическими импульсами имеет преимущество по сравнению со световым инициированием, поскольку при этом появляется возможность исключить ошибки, связанные с наличием в рабочей смеси быстрых атомов и колебательно-возбужденных молекул.

В настоящей статье приведены результаты измерения лазерным методом /2/ константы скорости реакции  $F + T_2 \rightarrow TF + T$  при комнатной температуре.

2. Измерение скорости химической реакции между атомарным фтором и молекулярным тритием проводилось в установке, аналогичной той, которая была использована в работе /2/. Новыми

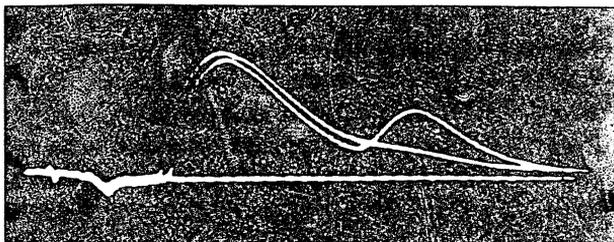
узлами, введенными в установку, было устройство для улавливания трития и система контроля за уровнем радиоактивности газов. Для сбора трития использовалось его химическое связывание со фтором и вымораживание образовавшегося продукта в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Уровень радиоактивности газа на рабочем месте и на выходе форвакуумного насоса определялся с помощью двух проточных ионизационных камер объемом 14 л /4/.

Химическая реакция в смесях  $NF_3$  с  $D_2$  или  $T_2$  инициировалась электрическими импульсами напряжением  $\sim 50$  кВ и длительностью около 1 мкс. Для варьирования энергии разряда в разрядную цепь включались резисторы типа ТВО, суммарное сопротивление цепи могло меняться от 0 до 10 кОм. Напряжение прикладывалось к металлическим наконечникам трубки, на которых укреплялись съемные брестеровские окна из хлористого натрия. Длина кварцевой трубки, заполненная разрядом, составляла 15 см.

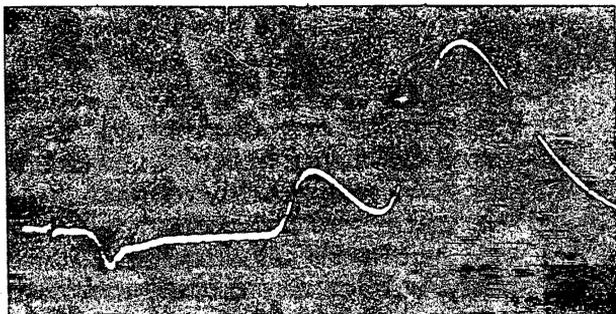
Использовался оптический резонатор, состоящий из плоского и сферического ( $R = 3$  м) позолоченных зеркал, отстоящих друг от друга на расстоянии 97 см. Отбор мощности из резонатора осуществлялся пластиной из фтористого бария, установленной под углом  $24^\circ$  к оптической оси, при однократном прохождении луча через пластину ее отражалось 5% интенсивности. Регистрация формы сигналов излучения лазеров на ТФ и ДФ осуществлялась с помощью фотосопротивления из Ge-Au, работающего при  $77^\circ K$ .

3. Для исключения вклада в суммарную скорость реакции возбужденных молекул  $T_2$  измерения, как и в /2/, проводились при достаточно больших давлениях  $T_2$  и невысоком уровне инициирования. Использовалась смесь  $T_2$  ( $D_2$ ): $NF_3 = 1:2$ , парциальные давления  $T_2$  (или  $D_2$ ) составляли от 1 до 2,5 мм рт.ст. Для ограничения тока разряда в разрядную цепь вводились резисторы, суммарное сопротивление которых для лазера на ТФ составляло 4 – 6 кОм, а для лазера на ДФ могло изменяться от 4 до 10 кОм. Введение резисторов в разрядную цепь позволяло многократно (до 20 раз) получать генерацию на одной и той же смеси; при работе без резисторов при повторном возбуждении смеси генерации не возникало. На рис. 1 и 2 показаны типичные импульсы генерации на молекулах ДФ и ТФ. Наблюдались импульсы двух типов: "двугорбые" и "одногорбые"; появление импульса определенного типа было случайным: иногда импульсы, следующие друг за другом, имели разную форму

(см. рис. I, где показаны наложенные друг на друга два последовательных импульса). Возможной причиной "двугорбости" импульсов можно считать неодновременность генерации на переходах различных



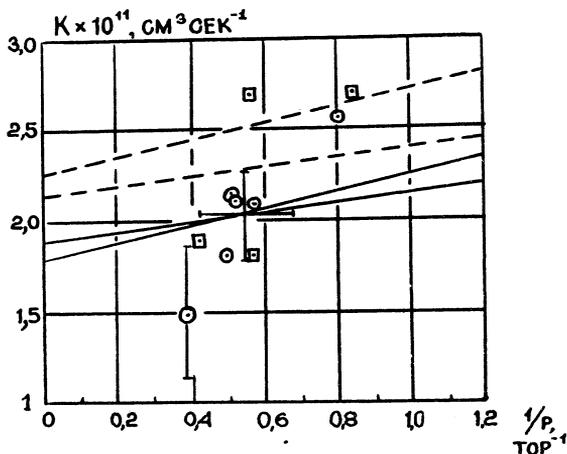
Р и с.1. Форма импульсов генерации на молекулах  $DF$ , получающихся при возбуждении смеси  $D_2 : NF_3 = 1 : 2$  при давлении  $P(D_2) = 2$  мм рт.ст. электрическими импульсами. Сопротивление разрядной цепи 4 кОм. Временная развертка 1 мкс/см



Р и с.2. Форма импульса генерации на молекулах  $TF$  при возбуждении электрическими импульсами смеси  $T_2 : NF_3 = 1 : 2$  при давлении  $P(T_2) = 2$  мм рт.ст. Сопротивление разрядной цепи 4 кОм. Временная развертка 1 мкс/см

полос: сначала появляется генерация на переходах полосы 3-2 и несколько позже - на переходах полос 2-1 и 1-0 /5/. Для измерений скорости экспоненциального затухания заднего фронта импульсов в настоящей работе, как и в /2/, выбирались лишь простые "одногорбые" импульсы. На рис.3 приведены результаты измерений  $k_1'$  - константы скорости реакции  $F + T_2$  (кружки), определяемой

по формуле  $k_1' = 1/(\tau' [T_2]_0)$ , где  $\tau'$  - постоянная времени затухания импульса, а  $[T_2]_0$  - концентрация молекул  $T_2$ . Наибольшее количество измерений проведено в области давлений  $T_2$  около 2 мм рт.ст.; точки при  $P(T_2) = 2,5$  и 1,2 мм рт.ст. получены при



Р и с.3. Зависимость константы скорости  $k_1'$  реакции  $F + T_2$  от обратного значения давления третьего (кружки). Квадраты - значения  $k_1'$  для реакции  $F + D_2$  при различных величинах  $1/P(D_2)$ , пунктирные прямые представляют собой зависимость  $k_1'(F + D_2)$  от  $1/P(D_2)$  при  $T = 296^\circ\text{K}$  при двух значениях энергии инициирующего реакцию импульса: 0,2 дж (верхняя прямая) и 0,07 дж (нижняя прямая) /2/

усреднении небольшого числа (3-4) измерений и не являются достаточно надежными. На рис.3 изображены также результаты измерений  $k_1'$  для реакции  $F + D_2$  (квадраты) и проведены заимствованные из работы /2/ прямые зависимости  $k_1'$  от  $1/P(D_2)$  при  $T = 296^\circ\text{K}$  для двух крайних значений энергии инициирования. Из-за наличия неточности измерения давления экспериментальные точки для реакции  $F + T_2$  можно объединить в одну (с величиной ошибок, показанной стрелками) и провести через нее прямые, параллельные соответствующим прямым для константы  $k_1'(F + D_2)$ . Эти прямые пересекают ось ординат при значениях  $k_1' = 1,8-1,9 \cdot 10^{-11}$

$\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ , которые можно принять за величину константы скорости реакции  $F + T_2$  при комнатной температуре:

$$k_1(F + T_2) = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}.$$

Определенная таким образом константа скорости оказывается примерно в 1,2 раза меньше константы скорости  $k_1$  реакции  $F + D_2$  ( $k_1 = 2,12 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ ) /2/. Наблюдаемое уменьшение скорости реакции при замене  $D_2$  на  $T_2$  можно качественно объяснить уменьшением средней скорости молекул  $T_2$  в  $\sqrt{\frac{m_F}{m_D}} = \sqrt{1,5} = 1,22$  раза и связанным с ним уменьшением частоты столкновений молекул, вступающих в реакцию.

Поступила в редакцию  
16 апреля 1975 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. K. I. Kompa, J. Wanner. Phys. Lett. 12, 560 (1972).
2. В. И. Игошин, Л. В. Кулаков, А. И. Никитин. Краткие сообщения по физике ФИАН, № I, 3 (1973). В. И. Игошин, Л. В. Кулаков, А. И. Никитин. Сб. Квантовая электроника, № 4 (16), 50 (1973).
3. R. K. Pearson, J. O. Cowles, G. L. Hermann, D. W. Gregg, J.R. Creighton. IEEE Journ. Quant. Electron. QE-9, N 9, 879(1973).
4. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, Л. В. Кулаков, Е. П. Маркин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский. Сб. Квантовая электроника, № 4, 50 (1971).