

В.М. Климкин, Т.М. Петрова, Ю.А. Поплавский, Л.Н. Сеница, В.Г. Соколов

## Внутрирезонаторный лазерный спектрометр для изучения радикалов

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 15.11.2000 г.

Представлен внутрирезонаторный лазерный спектрометр с дополнительным каналом регистрации спектров излучения. Система позволяет регистрировать слабые спектры поглощения в плазме с высокой пороговой чувствительностью к поглощению и контролировать по спектрам излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра с временным разрешением 25 нс молекулярный состав газовой смеси.

### Введение

Малоатомные углеродсодержащие радикалы, такие как  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{OH}$ , играют большую роль в процессах поглощения излучения в верхних слоях атмосферы, а также в физике горения, проблемах защиты окружающей среды, астрофизике [1]. Интенсивные исследования спектров радикалов, предпринятые за последние годы, привели к значительным успехам в понимании структуры радикалов. Тем не менее плазмохимия углеродсодержащих соединений до настоящего времени слабо разработана. Механизмы образования и разрушения подобных молекул в плазме, сечения и константы реакций неизвестны. Часто возникают трудности с идентификацией спектров, с отнесением линий излучения или поглощения к тому или иному радикалу. Например, при регистрации спектров поглощения  $\text{CH}_2$  было обнаружено более 10 000 линий, удалось же интерпретировать только 477 [2].

Многие радикалы имеют метастабильные электронные состояния, оптический переход в которые из основного состояния возможен при поглощении квантов ближнего ИК-диапазона. Для обнаружения этих состояний можно использовать высокочувствительные лазерные спектрометры на основе лазеров на стекле с неодимом, на центрах окраски, на кристаллах сапфира с титаном.

Для регистрации спектров поглощения радикалов наиболее целесообразно использовать метод широкополосной внутрирезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии, который состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора лазера [3]. В этом случае спектр лазерного излучения имеет резкие провалы на частотах линий поглощения и регистрируется с помощью обычной спектральной аппаратуры. Во внутрирезонаторной лазерной спектроскопии лазер является нелинейным детектором слабого поглощения. Лазер имитирует многоходовую поглощающую кювету, но со значительно большей эффективной длиной  $L_{\text{эф}}$  поглощающего слоя, чем в обычной многоходовой кювете, где она ограничивается потерями излучения на зеркалах. В случае широкополосной внутрирезонаторной лазерной спектроскопии  $L_{\text{эф}}$  пропорциональна длительности  $t$  квазинепрерывной генерации в окрестности исследуемой линии поглощения. Метод ВР-спектроскопии характеризу-

ется чрезвычайно высокой чувствительностью к поглощению ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$   $\text{см}^{-1}$ ), что позволяет регистрировать сверхслабое поглощение, вызванное, например, радикалами, являющимися промежуточными продуктами химических реакций. Малые размеры поглощающего слоя дают возможность получать радикалы различными способами – в электрическом разряде, в плазме лазерного факела, с помощью газозаменных химических реакций.

Временные характеристики генерации лазеров, используемых в ВР-спектрометрах ( $\tau \sim 10^{-5}$ – $10^{-3}$  с), соответствуют временам жизни возбужденных состояний многих короткоживущих молекул, что позволяет эффективно применять нестационарное поглощение в плазме и газозаменных реакциях для изучения радикалов. Основная трудность при использовании ВР-спектрометра для регистрации слабых спектров короткоживущих молекул заключается в синхронизации ВР-спектрометра с появлением в плазме нужного радикала. Эта сложность может быть преодолена с помощью применения дополнительного высокочувствительного канала регистрации радикала по излучению, пусть даже с невысоким спектральным разрешением.

Нами был разработан ВР-спектрометр для изучения структуры радикалов и кинетических процессов их образования и гибели.

### 1. Описание экспериментальной установки

Для получения радикалов использовались два источника низкотемпературной плазмы (ИП) – стационарный электрический разряд в полой катодной лампе и продольный импульсный разряд, возбуждаемый в кварцевой трубке ламповым генератором тока, работающим в режиме частично-го разряда емкости. Схемы источников приведены на рис. 1. Выбор источников продиктован следующими соображениями.

Как известно, плотность возбуждаемых частиц в неравновесной плазме является индивидуальным свойством возбужденного состояния и описывается уравнениями баланса

$$g_i \frac{dN_i}{dt} = g_0 N_0 <\sigma v> - g_i N_i A_i,$$

где  $N_0, N_i$  – плотности частиц в основном и возбужденном состояниях соответственно;  $N_0 \langle \sigma_i v \rangle$  – усредненная по распределению электронов скорость возбуждения частиц из основного состояния в состояние  $i$ ;  $\sigma_i$  – сечение возбуждения частиц из основного состояния в состояние  $i$ ;  $v$  – скорость электронов. Величина

$$\langle \sigma v \rangle = \int_{E_i}^{\infty} \sigma v f(v) dv$$

есть скорость возбуждения в расчете на одну частицу, где  $f(v)$  – функция распределения электронов по энергиям. Величина  $f(v)$  есть индивидуальная характеристика источника низкотемпературной плазмы.

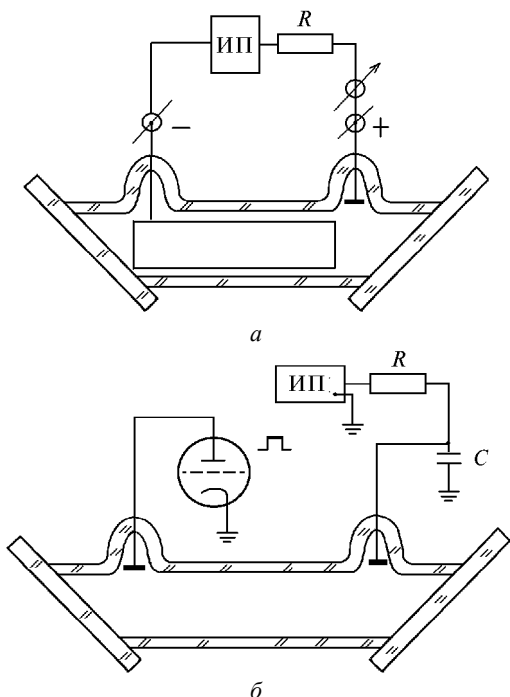


Рис. 1. Схемы газоразрядной трубки с полым катодом (а) и с продольным импульсным разрядом (б)

На рис. 2 представлены типичные функции распределения электронов по энергиям для разряда в полым катоде и в продольном импульсном разряде. В силу различия в виде функций распределения электронов по энергиям использованные источники плазмы существенно различны по абсорбционным и излучательным свойствам.

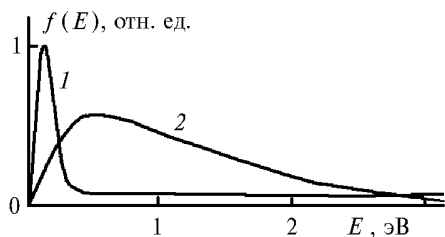


Рис. 2. Функция распределения электронов по энергиям для разряда в полым катоде (1) и в продольном импульсном разряде (2)

В плазменных источниках процессы излучения и абсорбции разделяются на линейчатые и континуальные. Линейчатые процессы протекают между связанными состояниями частиц, континуальные – между связанными состояниями и непрерывным спектром энергий электронов (ионизационные и рекомбинационные процессы).

Мощность излучения источника  $W$  (Дж/с) на оптическом переходе, соответствующем энергии  $h\nu_i$ , имеет следующий вид:

$$W_i = h\nu_i N_i \times A_i V,$$

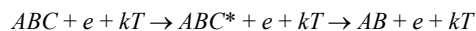
где  $N_i$  – плотность состояния  $i$ ;  $A_i$  – вероятность оптического перехода,  $\text{с}^{-1}$ ;  $V$  – объем плазмы,  $\text{см}^3$ .

Поглощение в плазменном слое длиной  $L$  на переходе  $i$  можно найти по формуле

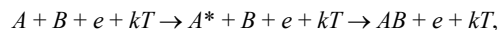
$$K_i = g_i \Delta N_i \sigma_i L,$$

где  $\sigma_i$  – сечение поглощения,  $\text{см}^2$ ;  $\Delta N_i$  – разность плотностей верхнего и нижнего состояний перехода  $i$  в расчете на единицу статистического веса  $g$ . В связи с тем что плотности возбужденных состояний в плазменных источниках индивидуальные,  $\Delta N_i$  могут принимать отрицательные, положительные и нулевые значения. Следовательно, плазменные источники являются удобным средством изучения процессов в ВР-спектроскопии.

В низкотемпературной плазме радикалы являются ее неотъемлемой компонентой и образуются в ряде физико-химических процессов, протекающих с участием электронов, таких как диссоциация

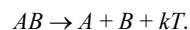


и ассоциация



где  $ABC^*$  – молекула в определенном состоянии;  $A^*$  – возбужденная частица;  $AB$  – радикал;  $e$  – электрон.

Гибель радикалов протекает, как правило, без участия электронов:



Нами создана двухканальная установка, регистрирующая в первом канале спектр поглощения высокого разрешения ВР-методом, а во втором канале – временную картину излучения на выбранной длине волны, соответствующей полосе испускания исследуемого радикала.

Схема проведения эксперимента приведена на рис. 3. Газоразрядную кювету 2, заполненную газовой смесью, помещали в резонатор. Схема синхронизации, создающая два импульса с регулируемой между ними задержкой во времени, позволяла получать лазерную генерацию практически в любой момент времени после начала разрядного импульса. Лазерное излучение направлялось на входную щель спектрографа высокого разрешения с дифракционной решеткой 300 штр./мм, спектр поглощения в области генерации лазера регистрировался на ПЗС-линейку.

Использованная система регистрации позволила получать спектр поглощения плазмы с обратной линейной дисперсией до  $0,5 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$  и спектральным разрешением  $0,02 \text{ см}^{-1}$ . Собственный шум регистрирующего спектр при-

боров был значительно меньше, чем шум генерации лазера, который ограничивал чувствительность метода.

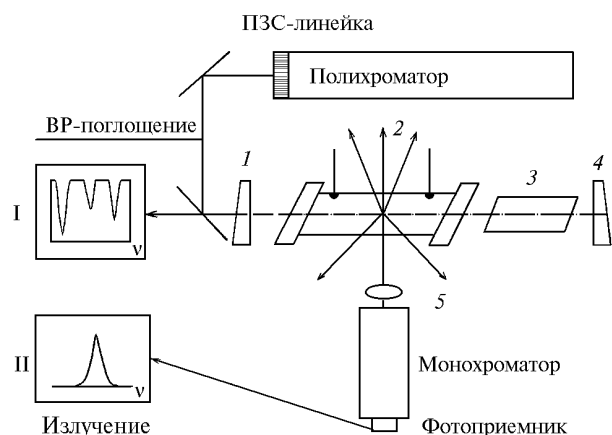


Рис. 3. Схема внутризонального лазерного спектрометра на стекле с неодимом: 1, 4 – зеркала резонатора; 2 – газоразрядная трубка; 3 – активный элемент; 5 – фокусирующая линза

В VR-спектрометрах существует проблема градуировки длин волн. Обычно VR-спектр градуируется с использованием в качестве стандартов спектров излучения или поглощения некоторых газов. В качестве реперных линий мы использовали линии спектра поглощения водяного пара, ранее зарегистрированные с помощью Фурье-спектрометра [4, 5]. Для определения частот линий, находящихся между двумя линиями с известной длиной волны, использовался эталон Фабри–Перо. Для этого в резонатор лазера помещали тонкую плоскопараллельную пластинку и градуировку осуществляли по интерференционным максимумам. Применение эталонов значительно увеличивало точность градуировки по частоте.

В качестве второго регистрирующего канала использовался монохроматор МДР-12 с фотоприемником ФЭУ-20. Излучение плазмы, выходящее из разрядной трубки в поперечном направлении, фокусировалось на щель монохроматора с помощью линзы 5. Спектральное разрешение монохроматора составляло 1 нм, область перестройки – 300...800 нм, 8-разрядное АЦП обеспечивало временное разрешение регистрации спектра испускания 25 нс.

Разработанная система позволяет регистрировать сверхслабые спектры поглощения в плазме с высокой пороговой чувствительностью по коэффициенту поглощения ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  см<sup>-1</sup>) при предварительном контроле молекулярного состава газовой смеси по спектрам излучения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

### Экспериментальные результаты

Исследования спектров радикалов проводились в два этапа. На первом этапе монохроматор, регистрирующий спектры испускания, настраивался на спектральную область, содержащую полосы испускания исследуемого радикала. Изменяя условия электрического разряда и регистрируя временную картину излучения плазмы, определяли временной интервал разряда, когда возникали наиболее оптимальные условия регистрации, т.е. когда возбуждался необходимый электронный уровень. На втором этапе с высоким спектральным разрешением ( $0,02$  см<sup>-1</sup>) регистрировались спектры поглощения радикала.

На рис. 4 приведены временные развертки излучения плазмы продольного импульсного разряда на различных длинах волн. Во временной развертке можно выделить три пика, соответствующих возбуждению трех различных электронно-колебательных состояний радикала в плазме. Первый пик, появляющийся в начале импульса и спадающий до нуля за время ~ 100 мкс, проявлялся на длине волны 580 нм. Второй пик с максимумом ~ 200 мкс присутствовал на всех длинах волн – 560–600 нм. И наконец, третий пик, наиболее ярко проявляющийся на длине волны 560 нм, существовал при временах 400–500 мкс.

Таким образом, если нас интересует поглощение с возбужденного электронного состояния, с которого происходит излучение на длине волны 580 нм, то задержка между началом генерации лазера и началом разрядного импульса должна составлять 0–100 мкс. И наоборот, если нас интересует электронное состояние, с которого происходит излучение на длине волны 560 нм, то необходимо провести регистрацию VR-спектра с задержкой 400–500 мкс от начала импульса электрического разряда.

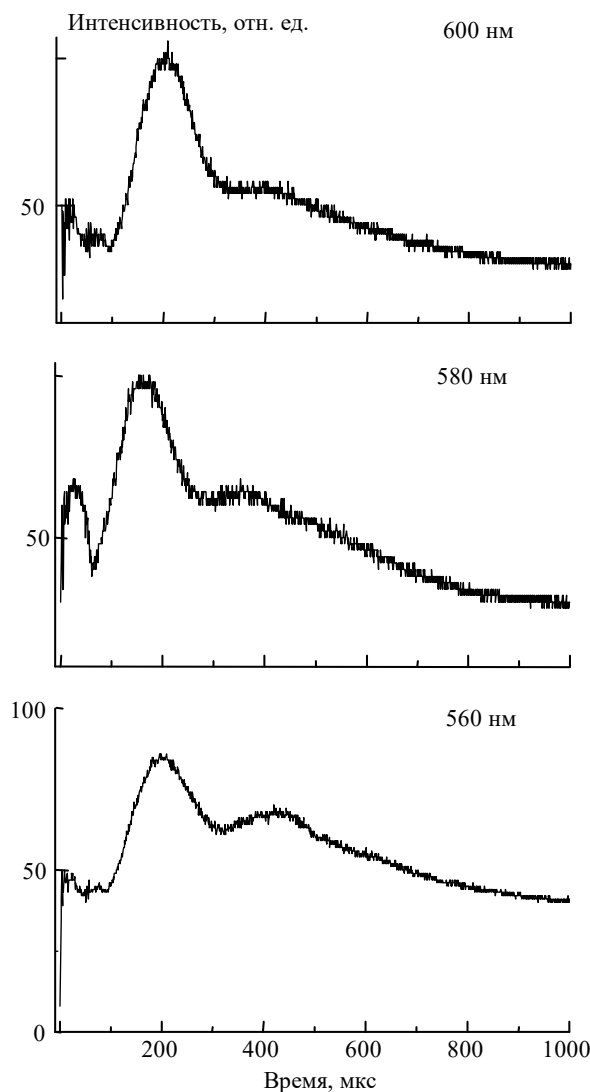


Рис. 4. Временные развертки излучения плазмы продольного импульсного разряда

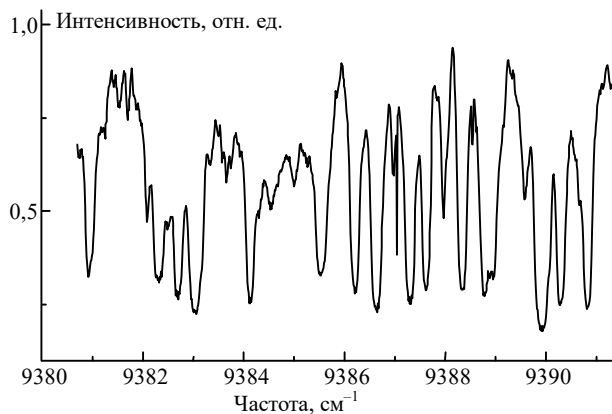


Рис. 5. ВР-спектр поглощения  $N_2$  в области 9380–9392  $cm^{-1}$

На рис. 5 приведен ВР-спектр поглощения молекулярного азота в плазме электрического разряда в диапазоне 9380–9392  $cm^{-1}$ . Высокая чувствительность ВР-спектрометра позволила зарегистрировать большое количество неизвестных линий  $N_2$ .

*V.M. Klimkin, T.M. Petrova, Yu.A. Poplavskii, L.N. Sinitsa, V.G. Sokovikov.* **Intracavity laser spectrometer for studying radicals.**

Intracavity laser spectrometer with additional channel of emission recording was developed. The spectrometer allows recording weak absorption spectra of radicals in plasma and simultaneous testing of molecular composition of the gas under study by recording emission spectra in the visible and UV regions with temporal resolution of 25 ns.

## Заключение

Проведенные исследования показывают высокую эффективность для исследования энергетической структуры радикалов двухканальной регистрирующей системы, включающей высокочувствительный канал регистрации спектров поглощения ВР-спектрометром, а также излучательный канал, позволяющий провести синхронизацию регистрации поглощения с временем возбуждения в разряде нужного электронного состояния радикала.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99–03–33210).

1. *Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии* / Под ред. К. Мура. М.: Мир, 1983. 265 с.
2. *Petek H., Nesbitt D.J., Darivin D.C.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 3. P. 1172–1188.
3. *Синица Л.Н.* // *Оптика атмосферы и океана.* 1997. Т. 10. С. 402–436.
4. *Mandin J.-H., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C.* // *Can. J. Phys.* 1988. V. 66. P. 997–1011.
5. *Lanquetin R.* *Spectrometrie de Fourier de flames a basse pression et analyse des spectres d'emission de la vapeur d'eau a haute temperature: Ph.D. Dissertation.* 1998. 125 p.