

УДК 542.5

НАБЛЮДЕНИЕ СИГНАЛОВ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ РАДИКАЛОВ ОН, ВОЗБУЖДАЕМЫХ ИМПУЛЬСАМИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ЛАЗЕРА НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ

Е. Н. Чесноков¹, Л. Н. Краснопёров², В. В. Кубарев³, П. В. Кошляков¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
chesnok@kinetics.nsc.ru

²Технологический университет Нью Джерси, NJ 07102, Ньюарк, США

³Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск

Сообщается о первом экспериментальном наблюдении сигналов оптической свободной индукции свободных радикалов. Сигналы наблюдались на линии вращательного перехода радикала ОН, лежащей в терагерцовой области. Радикалы ОН генерировались в химической реакции возбужденных атомов кислорода с молекулами воды. Возбуждение радикалов осуществлялось импульсами излучения лазера на свободных электронах. Излучение свободной индукции регистрировалось в реальном времени с помощью сверхбыстрых приемников терагерцового излучения. Обсуждается возможность использования сигналов оптической свободной индукции радикалов в качестве нового метода регистрации свободных радикалов в процессах горения.

Ключевые слова: радикал ОН, свободная индукция, терагерцовое излучение.

DOI 10.15372/FGV20190102

ВВЕДЕНИЕ

Современный подход к изучению сложных химических процессов, таких как горение или атмосферные процессы, предполагает построение детального химического механизма, в котором с максимальной полнотой охарактеризованы отдельные элементарные реакции [1]. В первую очередь требуются надежные данные о константах скорости реакций свободных радикалов, в том числе о радикал-радикальных реакциях. Важной задачей является получение информации о реакциях в условиях отсутствия равновесия по внутренним (колебательным или вращательным) степеням свободы молекул [2]. Поэтому развитие новых методов детектирования радикалов, которые позволяли бы определять абсолютные концентрации без калибровки, обладали бы селективностью по внутренним степеням свободы и име-

ли бы достаточное для кинетических исследований быстродействие, имеет первостепенное значение.

Возможность использования излучения терагерцовой области ($1 \div 10$ ТГц или $30 \div 300$ мкм) для кинетических исследований процессов горения выглядит перспективной по следующим причинам. В этой области находятся линии вращательных переходов многих свободных радикалов. К ним относятся радикалы ОН, CN, CH, CH₂ [3] и др. Другой привлекательной особенностью является малое рассеяние длинноволнового излучения на частицах микронных размеров. В отличие от существующих оптических методов детектирования радикалов, использующих излучение лазеров видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазонов, метод, использующий излучение терагерцового диапазона, может быть пригоден для изучения сильно рассеивающих сред, непрозрачных в видимом диапазоне. Примером таких объектов являются пламена с большим содержанием сажистых частиц.

Экспериментальные возможности в терагерцовой области значительно расширились с появлением нового источника излучения — Новосибирского лазера на свободных электронах (ЛСЭ) (NovoFEL) [4, 5]. ЛСЭ допус-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05352), а также при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00080) и Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института ядерной физики СО РАН.

© Чесноков Е. Н., Краснопёров Л. Н., Кубарев В. В., Кошляков П. В., 2019.

кает возможность перестройки частоты лазерного излучения в диапазоне $92 \div 230$ мкм ($3.3 \div 1.3$ ТГц) с мощностью до 100 Вт. Спектральная ширина излучения ЛСЭ составляет $0.2 \div 0.5$ см⁻¹ = $6 \div 15$ ГГц. Излучение ЛСЭ представляет собой последовательность коротких импульсов, длительностью около 100 пс, повторяющихся с частотой 5.6 МГц. С использованием ЛСЭ наблюдали ряд новых спектроскопических эффектов в терагерцовой области: долгоживущие сигналы оптической свободной индукции [6], формирование эхоподобных сигналов свободной индукции [7], эффект зависящего от времени поворота плоскости поляризации оптической индукции в магнитном поле (non-Faraday rotation) [8, 9]. Изучение этих новых оптических когерентных эффектов привело к выводу, что на их основе может быть развит новый метод детектирования свободных радикалов.

Гидроксильный радикал ОН является основным окисляющим агентом в процессах горения и в атмосферной химии. Вращательный спектр ОН сравнительно прост: в области перестройки ЛСЭ находится менее 10 линий поглощения, соответствующих переходам между нижними вращательными состояниями радикала. Ранее были проведены измерения вращения пламенем в магнитном поле плоскости поляризации излучения ЛСЭ, частота которого настроена на линию поглощения ОН [10].

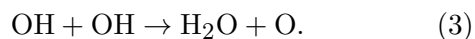
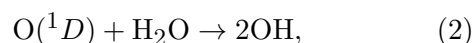
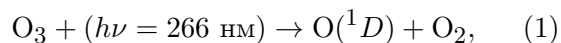
В отличие от выполненных ранее стационарных измерений, эксперименты по наблюдению оптической свободной индукции (общепринятая аббревиатура FID — free induction decay) требуют изучения реакции среды на короткий лазерный импульс с использованием быстродействующих приемников лазерного излучения. Сигнал FID выглядит как «хвост» лазерного импульса, который возникает, когда излучение настроено на линию поглощения изучаемой среды. Возникновение такого сигнала легко понять в рамках классической теории дисперсии, в которой каждой линии поглощения среды соответствует отдельный осциллятор, описывающий колебания наведенной поляризации. Сигнал свободной индукции соответствует излучению отдельного осциллятора, связанного с линией поглощения. После возбуждения лазерным импульсом это излучение затухает с постоянной времени, соответствующей ширине линии поглощения.

Целью настоящей работы является наблю-

дение сигналов оптической свободной индукции радикалов ОН и оценка перспектив использования этого метода для измерения концентраций радикалов в быстропротекающих процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для генерации гидроксильных радикалов использовалась следующая последовательность реакций:



Фотолиз озона (реакция (1)) проводился излучением 4-й гармоники Nd:YAG-лазера. При плотности потока энергии 4-й гармоники 20 мДж/см² фотолизу подвергаются около 30 % молекул озона. В этом процессе более 90 % атомов кислорода образуются в возбужденном состоянии 1D [11] и вступают в чрезвычайно быструю реакцию (константа скорости $k_2 = 1.8 \cdot 10^{-10}$ см³/с) [12] с молекулами воды. При концентрации водяных паров $\geq 10^{16}$ см⁻³ характерное время превращения электронно-возбужденных атомов кислорода в радикалы ОН не превышает 1 мкс. В дальнейшем гидроксильные радикалы исчезают в реакции (3), $k_3 = 1.38 \cdot 10^{-12}$ см³/с [13, 14]. При концентрации радикалов ОН порядка 10^{15} см⁻³ время их жизни составляет несколько сотен микросекунд.

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки. Озон получался непосредственно во время эксперимента в озонаторе, в котором поддерживался барьерный разряд переменного тока в потоке кислорода. Содержание озона в кислороде достигало 14 %. Перед поступлением в реактор поток $\text{O}_2 + \text{O}_3$ смешивался с потоком He, насыщенным водяными парами. Для того чтобы увеличить относительное содержание водяных паров, насыщение потока гелия проводилось при пониженном давлении в барботере. Давление в реакторе составляло $3 \div 10$ Торр.

Реакционный сосуд представлял собой цилиндрическую полость в латунном стержне длиной 15 см и диаметром 0.8 см. На торцах реактора были смонтированы оптические окна из кристаллического кварца, прозрачного в

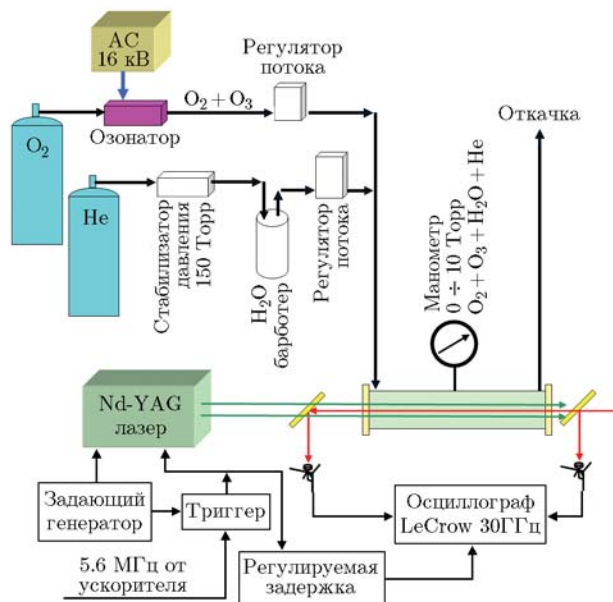


Рис. 1. Схема эксперимента

ультрафиолетовом и терагерцовом диапазонах. Излучение ЛСЭ и излучение Nd:YAG-лазера поступало в реактор с противоположных концов. После прохождения реактора часть излучения ЛСЭ отражалась от установленной под углом 45° пластинки и направлялась на быстродействующий детектор терагерцового излучения — барьер Шоттки [15]. Сигнал с детектора излучения регистрировался сверхширокополосным цифровым осциллографом LeCroy WaveMaster 830Zi-A 30 GHz.

Система синхронизации Nd:YAG-лазера, импульсов ЛСЭ и регистрирующей аппаратуры работала следующим образом. Задающий генератор работал с частотой повторения 8 Гц и формировал два импульса: первый для запуска лампы накачки Nd-лазера, второй, с задержкой 150 мкс, для управления затвором Nd-лазера. С помощью триггерной схемы импульс управления затвором был привязан к ближайшему из последовательности импульсов ЛСЭ, идущих с частотой 5.6 МГц. Импульс управления затвором запускал также генератор регулируемой задержки, который формировал сигнал разрешения запуска для осциллографа LeCroy. Точный момент запуска определялся ближайшим импульсом ЛСЭ, для чего использовался сигнал с вспомогательного детектора барьер Шоттки, на который поступала часть излучения ЛСЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах использовалась линия поглощения гидроксила на частоте 83.8 см^{-1} . Эта линия соответствует переходу с самого нижнего вращательного состояния OH и представляет собой дублет с расщеплением на частоте $0.146 \text{ см}^{-1} = 4370 \text{ МГц}$. Ширина спектра ЛСЭ превышает это расщепление, поэтому лазерное излучение одновременно возбуждает оба компонента дублета. Поскольку после импульса каждый из компонентов излучает на своей частоте, сигнал свободной индукции должен быть промодулирован на частоте 4370 МГц вследствие биений.

На рис. 2 показан впервые экспериментально наблюдаемый сигнал FID гидроксильного радикала. Момент $t = 0$ соответствует

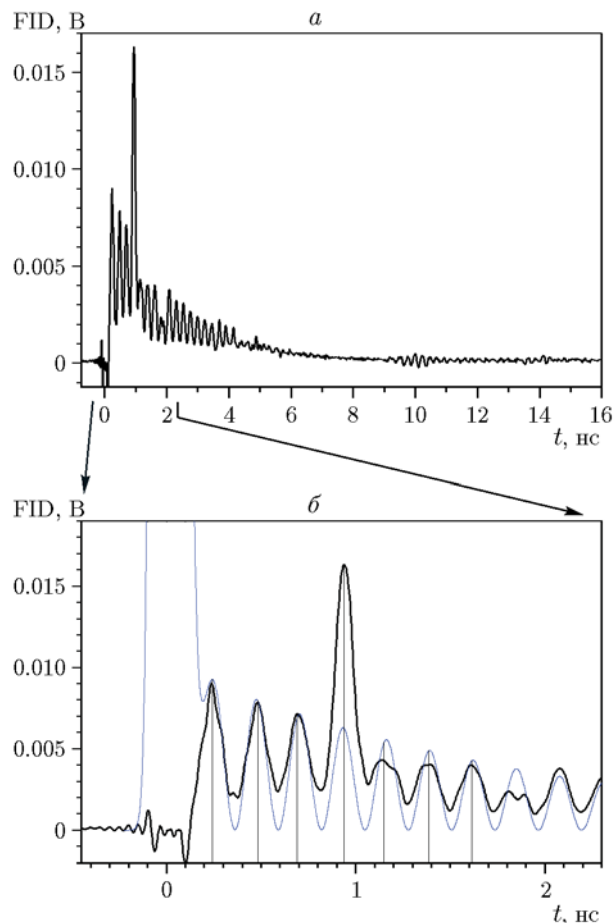


Рис. 2. Сигнал свободной индукции радикала OH на частоте 83.8 см^{-1} (а):

б — растянутый начальный участок, тонкие линии — результат численного моделирования

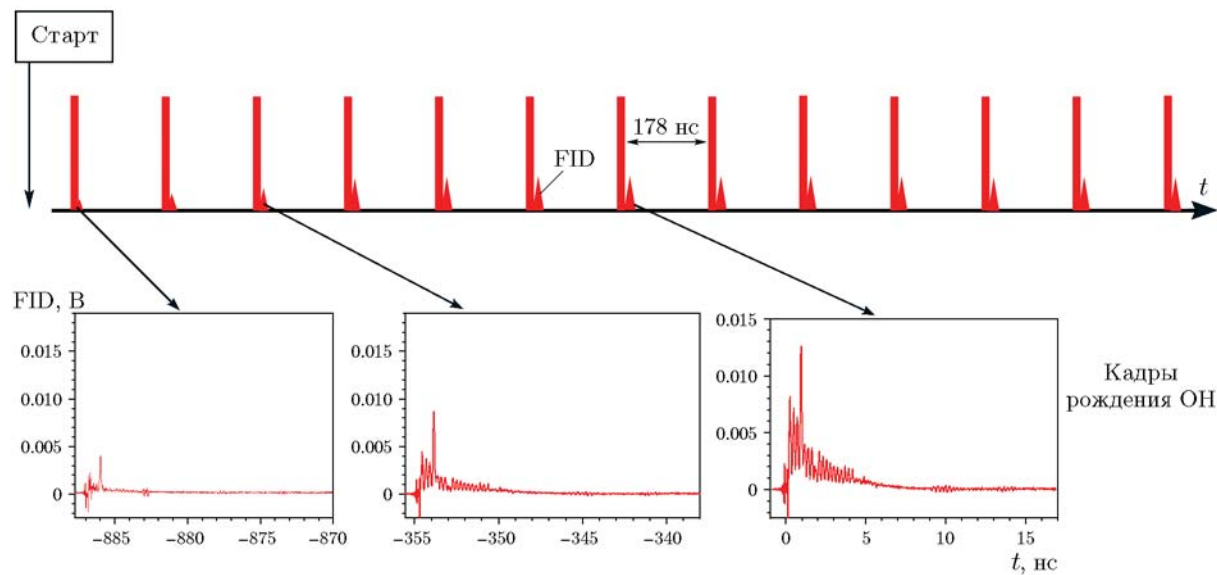


Рис. 3. Последовательность сигналов FID в интервале времени $0 \div 1.7$ мкс после инициирования реакции УФ-импульсом

импульсу ЛСЭ. Сигнал от лазерного импульса был накоплен отдельно, в отсутствие радикалов. На рисунке представлен сигнал FID, из которого вычтен вклад лазерного импульса. Задержка после УФ-импульса, который инициирует последовательность химических реакций, составляла 2 мкс. За это время заканчивался процесс превращения возбужденных атомов кислорода в радикалы ОН. При дальнейшем увеличении задержки сигнал не увеличивался, а при достижении задержки до 200 мкс он заметно уменьшался.

Сигнал FID содержит характерные биения с периодом 0.23 мкс, что совпадает с частотным расщеплением дублетной линии ОН. Тонкой линией на рис. 2,б показан результат численного моделирования. Методика моделирования описана в [16]. При расчетах использовались спектроскопические параметры радикала ОН из [17]. Время затухания сигнала FID определяется шириной линии. При моделировании считалось, что каждый компонент дублета имеет ширину 20 МГц. Рисунок демонстрирует хорошее совпадение расчетных осцилляций с экспериментальными. Некоторое различие наблюдается в глубине модуляции. Объясняется это тем, что в расчет закладывалось одинаковое возбуждение обоих компонентов дублета. В эксперименте же трудно обеспечить столь симметричную конфигурацию, поэтому экспериментальный сигнал промодулирован не пол-

ностью, в то время как расчетный сигнал промодулирован на 100 %.

Другая особенность экспериментального сигнала связана с двукратным отражением лазерного импульса от окон кюветы в момент времени $t = 0.95$ мкс. Расстояние между окнами реактора 14.5 см, и задержка, связанная с двумя проходами этого расстояния, точно соответствует этому моменту. В отсутствие радикалов ОН отраженный от окон реактора лазерный импульс хорошо виден. Надо отметить, что вычитание отдельно накопленного отраженного сигнала при $t = 0.95$ мкс из экспериментального сигнала FID не устраняет эту особенность. Иначе говоря, экспериментально наблюдаемый сигнал не является простой суммой сигнала FID и отраженного лазерного импульса.

Изменяя задержку между УФ-импульсом лазера и началом измерения сигнала FID, можно измерять кинетику образования и гибели радикала ОН. Имеется и другая возможность измерения кинетики — с использованием достаточно высокой частоты повторения импульсов излучения ЛСЭ. Для этого надо регистрировать последовательность сигналов FID в течение достаточно большого интервала времени. Рис. 3 поясняет этот подход. В нашем эксперименте регистрировалась последовательность сигналов в интервале $0 \div 2$ мкс после иницирующего реакцию УФ-импульса. В этот ин-

тервал попадало 10 импульсов ЛСЭ, каждый из которых возбуждал сигнал свободной индукции радикала ОН. УФ-импульс лазера был синхронизирован с последовательностью импульсов ЛСЭ, поэтому была возможность накапливать периодически повторяющуюся картину. Сигналы FID от отдельных импульсов ЛСЭ представляли собой как бы «кинокадры», повторяющиеся с частотой 5.6 МГц.

Детектирование сигналов свободной индукции открывает новые возможности для изучения быстротекущих процессов. Сам по себе сигнал FID неудобен для кинетических измерений, потому что интенсивность FID пропорциональна квадрату концентрации радикалов [18]. Этот факт ограничивает динамический диапазон концентраций примерно одним порядком. Решение этой проблемы состоит в использовании техники гетеродинамирования, в которой сигнал FID интерферирует с опорной монохроматической волной. Такой подход позволяет измерять не интенсивность FID, а амплитуду электрического поля, которая линейно связана с концентрацией радикалов [18]. Кроме того, использование гетеродинамирования приводит к увеличению чувствительности.

Интересно, что в наших экспериментах случайно реализовался один из вариантов гетеродинамирования приема сигнала FID. Отраженный от окон реактора импульс ЛСЭ поступал на приемник с задержкой 0.95 мкс и интерферировал с сигналом FID. Результат интерференции пропорционален электрическому полю FID в этот момент. Это означает, что величина выброса при $t = 0.95$ мкс линейна по концентрации радикалов ОН. Для того чтобы на основе этого случайного экспериментального эффекта развить методику гетеродинамирования, не хватало возможности изменять относительную фазу задержанного лазерного импульса и излучения FID. Для этого требуется устройство точной подстройки расстояния между зеркалами реактора.

В области перестройки ЛСЭ находятся вращательные переходы, относящиеся не только к нижнему электронному состоянию $^2\Pi_{3/2}$, но и к вышележащему терму $^2\Pi_{1/2}$ радикала ОН [17]. Детектирование обоих электронных состояний открывает возможность изучения неравновесных по спин-орбитальным состояниям эффектов, которые потенциально могут влиять на макрофизические характеристики, такие как пределы воспламенения или ско-

рость распространения пламени.

Представляется перспективной возможность использования сигналов FID радикалов ОН для определения абсолютной концентрации радикалов. В работе [19] было обращено внимание на тот факт, что в некоторых условиях форма сигнала свободной индукции несет информацию об абсолютной концентрации поглощающих молекул. В этих условиях у сигнала FID возникают специфические осцилляции, характерное время которых обратно пропорционально концентрации. Единственным параметром, связывающим концентрацию с характерным временем, определяемым из сигнала FID, является сила осциллятора возбуждаемого перехода, которая хорошо известна для всех линий радикалов ОН.

В наших экспериментах возбуждение сигналов FID осуществляется линейно поляризованным излучением. Излучение FID оказывается тоже линейно поляризованным. Наличие магнитного момента у свободных радикалов дает возможность использовать эффект вращения плоскости поляризации FID в магнитном поле [8, 9]. Это позволит отстроиться от мощного импульса ЛСЭ, поступающего на приемник излучения, что в конечном итоге должно привести к повышению чувствительности. Предварительное моделирование эффекта влияния магнитного поля на свободную индукцию радикала ОН показывает, что для поворота плоскости поляризации на 90° достаточно будет использовать сравнительно слабое магнитное поле порядка 100 Гс.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Glassman I.** A look forward: The next 25 years // *Combust. Sci. Technol.* — 1994. — V. 98. — P. 217–222.
2. **Varandas A. J. C.** Are vibrationally excited molecules a clue for the «O₃ deficit problem» and «HO_x dilemma» in the middle atmosphere // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — V. 108. — P. 758.
3. **Pickett H. M., Poynter R. L., Cohen E. A., Delitsky M. L., Pearson J. C., Muller H. S. P.** // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1998. — V. 60. — P. 883.
4. **Knyazev B. A., Bagryanskaya E. G., Chesnokov E. N., et al.** Novosibirsk free electron laser as a user facility // *Phys. Procedia.* — V. 84. — P. 27–34.
5. **Kulipanov G. N., Bagryanskaya E. G., Chesnokov E. N., et al.** Novosibirsk free electron laser-facility description and recent experi-

- ments // IEEE Trans. on Terahertz Sci. Technol. — V. 5, iss. 5. — P. 798–809.
6. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V., et al.** Very long terahertz free induction decay in gaseous hydrogen bromide // Laser Phys. Lett. — 2013. — V. 10, N 5. — 055701.
 7. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V.** Rotation commensurate echo of asymmetric molecules — Molecular fingerprints in the time domain // Laser Phys. Lett. — 2014. — V. 105, N 26. — 261107.
 8. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V., et al.** Non-Faraday rotation of the free induction decay in gaseous NO // Chem. Phys. Lett. — 2015. — V. 636. — P. 203–207.
 9. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V., et al.** The influence of magnetic field on the echo-like free induction decay in NO₂ // Chem. Phys. Lett. — 2016. — V. 662. — P. 62–66.
 10. **Чесноков Е. Н., Асеев О. С., Коробейничев О. П., Якимов С. А., Князьков Д. А., Шмаков А. Г.** Применение излучения терагерцового диапазона для детектирования радикалов OH и молекул NO в пламенах // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 36–41.
 11. **Kenshi Takahashi, Shinsuke Hayashi, Yutaka Matsumi.** Quantum yields of O(¹D) formation in the photolysis of ozone between 230 and 308 nm // J. Geophys. Res. — 2002. — V. 107, N D20. — P. 4440.
 12. **Dunlea E. J., Ravishankara A. R.** Measurement of the rate coefficient for the reaction of O(¹D) with H₂O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2004. — V. 6. — P. 3333–3340.
 13. **Sangwan M., Krasnoperov L. N.** Disproportionation channel of self-reaction of hydroxyl radical, OH + OH → H₂O + O, studied by time-resolved oxygen atom trapping // J. Phys. Chem. A. — 2012. — V. 116. — P. 11817–11822.
 14. **Bedjanian Y., Le Bras G., Poulet G.** Kinetic study of OH plus OH and OD plus OD reactions // J. Phys. Chem. A. — 1999. — V. 103. — P. 7017–7025.
 15. **Kubarev V. V., Kazakevich G. M., Jeong Y. U., Lee B. J.** Quasi-optical highly sensitive Schottky-barrier detector for a wide-band FIR FEL // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. — 2003. — V. 507. — P. 523–526.
 16. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V., Kulipanov G. N.** Direct observation of the terahertz optical free induction decay of molecular rotation absorption lines in the subnanosecond time scale // Appl. Phys. Lett. — 2012. — V. 101, N 13. — 131109.
 17. **Jacquet-Husson N., Crepeau L., Armande R., et al.** 2009 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2011. — V. 112. — P. 2395–2445.
 18. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V., et al.** Heterodyne method of detection of molecular gas in the terahertz region using the beats between free induction decay signals // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. — V. 7, N 2. — P. 144–150.
 19. **Chesnokov E. N., Kubarev V. V., Koshlyakov P. V.** Observation of the formation of 0-π pulses in rotation spectra of HCN and HBr // Phys. Proc. — V. 84. — P. 135–141.

Поступила в редакцию 5/XI 2017 г.
