

9. Parker J. H. Electron ejection by slow positive ions incident on flashed and gascovered metallic surfaces // *Phys. Rev.* — 1954. — V. 93, N 6.
10. Шувалов В. А., Чурилов А. Е., Турчин В. В. О диагностике струи разреженной плазмы с применением зондового и СВЧ-методов // *ТВТ.* — 1978. — Т. 16, № 1.
11. Наседкин Ю. Ф., Левадный Г. Б., Серов А. А. и др. Зондовая диагностика пучково-плазменного разряда в электроотрицательных средах // *ТВТ.* — 1985. — Т. 23, № 1.
12. Sanmartin J. R. End effect in Langmuir probe response under ionospheric satellite conditions // *Phys. Fluids.* — 1972. — V. 15, N 6.
13. Шувалов В. А. Об определении интегральной излучательной способности электропроводящих материалов с помощью термоанемометрических зондов // *ТВТ.* — 1984. — Т. 22, № 3.
14. Мак-Даниэль И. Процессы столкновений в ионизованных газах. — М.: Мир, 1967.
15. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела газ — металл. — М.: Мир, 1981.

г. Днепропетровск

Поступила 18/V 1992 г.

УДК 533.6.011.8 + 537.533

Г. Г. Гартвич, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда, В. Ж. Мадирбаев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

В работе представлены результаты исследований потоков фтороводородных смесей, базирующиеся на технике электронно-пучковой диагностики (ЭПД), ранее успешно применявшейся в молекулярной газодинамике при измерениях плотности, скорости, функции распределения по скоростям и заселенностей внутренних степеней свободы ряда молекулярных систем [1—3]. Проведены измерения спектров излучения фтористого водорода в электронном пучке, разработана модель процессов, протекающих при взаимодействии электрона с молекулой HF, и изучены особенности излучения в статических условиях и сверхзвуковом потоке.

Необходимость исследования процессов, происходящих в потоках фтороводородных смесей, вызвана в первую очередь разработкой химических лазеров на основе реакции горения фтора в водороде. Визуализация сложных течений, в том числе и не самосветящихся, измерение концентраций компонентов смеси в любой точке потока и контроль заселенностей отдельных уровней молекулы фтористого водорода могут существенно повысить эффективность как экспериментальных, так и теоретических работ в этой области.

Впервые спектр излучения перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ иона HF^+ был получен в [4] в низковольтном разряде при напряжении 60 В, токе 4 А и давлении паров HF 0,27 Па. Авторам удалось зарегистрировать колебательные переходы (0—0), (1—0), (0—1), (1—1), (2—0), (2—2), (3—0), (3—2), лежащие в диапазоне длин волн 350—460 нм, произвести их расшифровку и получить значения констант. Переходов с $v' > 3$ (v' — номер колебательного уровня в излучающем состоянии иона $A^2\Sigma^+ \text{HF}^+$) не зарегистрировано. Для полос (3—0) и (3—2) наблюдалось резкое «обрубание» ветвей при $N' > 3$ (N' — номер вращательного уровня в $A^2\Sigma^+ \text{HF}^+$), а для полосы (2—0) — при $N' > 9$, что объяснялось диссоциацией в $A^2\Sigma^+$. Аналогичные результаты по пределу диссоциации получены в [5, 6] в фотоэлектронных и фотоионизационных экспериментах. Более детально спектроскопия иона HF^+ в электронном пучке изучалась в [7]. Измерения проводились в диапазоне давлений паров HF 0,04 ÷ 0,4 Па, возбуждение производилось импульсным электронным пучком с энергией до 2 кВ. В работе приведены расчетные данные по факторам Франка — Кондона в излучении, измерены излучательные времена жизни колебательных уровней и константа гашения флуоресценции в $A^2\Sigma^+$. Однако авторам приведенных работ не удалось получить данных по механизмам и вероятностям процессов возбуждения

© Г. Г. Гартвич, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда, В. Ж. Мадирбаев, 1993

отчасти вследствие использования низкоэнергетических электронов, из-за чего модель перехода $X^1\Sigma^+ HF \rightarrow A^2\Sigma^+ HF^+$ становится чрезвычайно сложной.

1. Для газодинамических электронно-пучковых исследований с HF и другими токсичными и химически активными легко конденсирующимися газами разработан экспериментальный стенд (рис. 1). Стенд состоит из газодинамической камеры, внутри которой на трехкомпонентном координатном механизме установлен сопловой блок 1, являющийся источником струи исследуемого газа. Газодинамическая камера изготовлена из листовой нержавеющей стали толщиной 12 мм. Поскольку при эксперименте давление паров HF в камере не превышало 700 Па, кварцевые окна использовались без дополнительной защиты (обдува). Хорошо сфокусированный электронный пучок 2 с энергией электронов ~ 10 кэВ, попадающий на коллектор 3, формировался с помощью электронно-оптической системы 4.

Фокусировка излучения на входную щель спектрального прибора осуществлена кварцевой линзой большего диаметра 5. Двойной монохроматор СПМ-2 6, размещенный на координатном столе непосредственно перед окном камеры, применялся для регистрации обзорных спектров и записи полной интенсивности отдельных колебательных полос. Вращательная структура полос разрешалась с помощью спектрометра ДФС-12 7. Излучение посредством кварцевого многожильного световода 8 передавалось на входную щель спектрометра. Запись сканируемых спектров осуществлялась системой регистрации, включающей фотоумножитель ФЭУ-118 в корпусе 9, охлаждаемом жидким азотом, высоковольтный источник питания 10 типа Б5-24 и усилитель постоянного тока ИМТ-05 11 с самописцем КСП-4 12. Параллельно сигнал с ФЭУ заводился на ЭВМ «ИСКРА-226».

Газовый пульт 13 смонтирован в вытяжном шкафу, наружу выведены только рукоятки вентилялей и электропривод натекателя. Магистраль подачи HF в камеру защищена стальным кожухом, соединенным с вытяжной вентиляционной системой. Во избежание накопления конденсата магистраль прогревалась стационарными нагревателями.

Откачка фтористого водорода осуществлялась паромасляными насосами, защищенными стандартными азотными ловушками Ду 160. По окончании эксперимента камера и пушка отсекались затворами и после охлаждения насосов HF из ловушек под затворами перемораживался на азотные ловушки собственной конструкции перед механическими насосами. Затем после отсечения форвакуумных магистралей от паромасляных насосов эти ловушки продувались инертным газом. Перед выбросом в атмосферу отходящие газы пропускались через щелочной нейтрализатор, установленный в вытяжном шкафу. Остаточные следы HF откачивались форнасосом.

Для генерации диагностического пучка электронов использовалась стандартная электронно-оптическая система ЭОСС-2. Источником электронов являлась таблетка гексаборида лантана, подогреваемая вольфрамовой спиралью. Энергия электронов (до 30 кэВ) задавалась потенциалом катода относительно земли. Регулировка тока эмиссии осуществлялась блоком модулятора, напряжение с которого амплитудой до -1500 В относительно

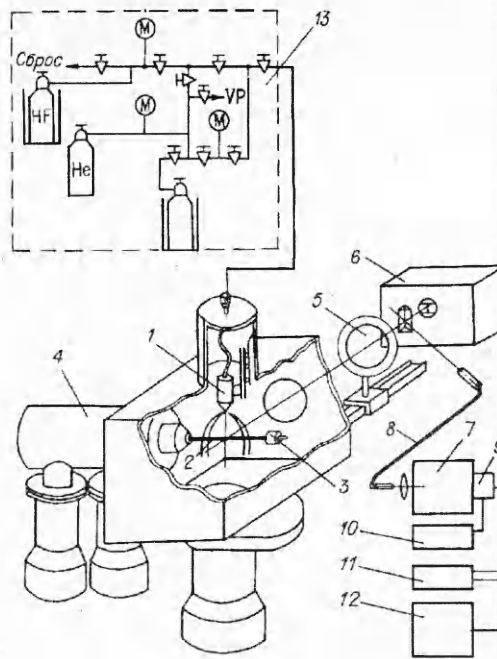


Рис. 1

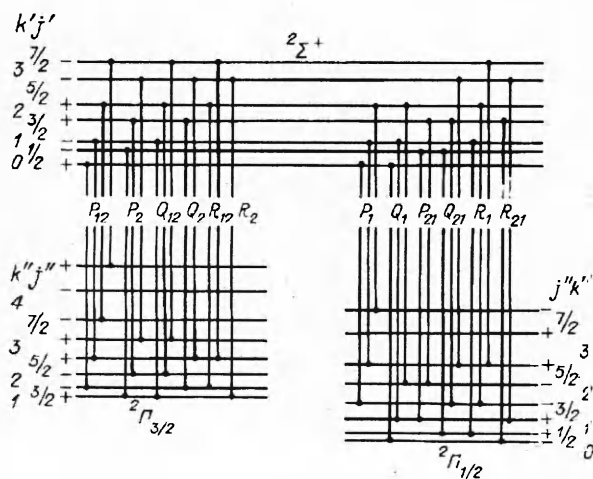
v	v'			
	0	1	2	3
	$q_{vv'}$			
0	0,0275	0,0620	0,0825	0,0849
1	0,102	0,136	0,104	0,0581
2	0,190	0,114	0,0233	0,0002
3	0,233	0,0246	0,0113	0,0448
4	0,206	0,0086	0,0808	0,0544

катода прикладывалось к запирающему электроду. Для обеспечения рабочего вакуума в области катода при изменяющемся давлении в камере применялись двухсекционная конструкция корпуса пушки и система дифференциальной откачки, в целом аналогичные используемым в Институте теплофизики СО РАН [1].

Для обеспечения безопасной работы со фтористым водородом разработана и установлена автоматизированная автономная система контроля, отслеживающая рабочие параметры стенда и своевременно реагирующая на нештатные ситуации. Система управляла вакуумной станцией, затворами, обеспечивала включение и отключение электронной пушки, вакуумметров, прекращение подачи HF из газового пульта, сброс HF на азотную ловушку-накопитель. Предусмотрена возможность задания оператором уровней срабатывания блокировок защиты электронной пушки и других узлов установки при повышении давления, аварийном падении напряжения в электросети и т. д. Опыт эксплуатации системы показал ее надежность и удобство применения не только при работе с агрессивными веществами, но и в целом при эксплуатации вакуумных стендов. В качестве источника сверхзвуковой струи использовалось звуковое сопло. Применялся технически чистый HF, в котором в виде малой добавки присутствовал N_2 .

2. В настоящей работе измерения проводились по обычной схеме ЭПД. Регистрируя спектр излучения возбужденных молекул и ионов, при известном механизме возбуждения — дезактивации можно определять заселенности внутренних степеней свободы молекул в выбранном локальном объеме, а перемещая источник газа относительно точки измерения, записывать распределение заселенностей и профили плотности газа во всем объеме потока. Для ряда молекул (N_2 , CO, HCl и др.) показано [8—10], что переход в возбужденное состояние иона осуществляется с соблюдением принципа Франка — Кондона, вследствие чего модель процесса возбуждения существенно упрощается.

Факторы Франка — Кондона для возбуждения $A^2\Sigma^+$ HF⁺ быстрыми электронами, рассчитанные в приближении оптической модели [11], приве-



дены в таблице. Схема вращательных переходов в излучении для иона HF показана на рис. 2, откуда видно, что основное состояние иона $X^2\Pi$, из-за λ -удвоения разделено на два подсостояния: $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, разнесенных на 300 см^{-1} . Кроме того, в $A^2\Sigma^+$ и $X^2\Pi$, существенно спиновое расщепление. Поэтому с учетом правил отбора $\Delta j = 0, \pm 1$ имеем в спектре каждой колебательной полосы две группы по шесть ветвей, накладывающихся друг на друга.

Рис. 2

Расчет длин волн вращательных линий в излучении производился по формуле [12]

$$\lambda_{jj''} = [\nu_{00} + G(v') - G(v'') + F'_i(N, j) - F''_j(j)]^{-1},$$

где $\lambda_{jj''}$ — длина волны вращательной линии; $G(v')$ и $G(v'')$ — колебательные термы верхнего и нижнего состояний:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3.$$

Вращательные термы верхнего и нижнего состояний определялись по формулам [4]

$$F'_1(N, j) = B'_v N(N + 1) - D_v N^2(N + 1)^2 + H'_v N^3(N + 1)^3 + \gamma \frac{N}{2},$$

$$F'_2(N, j) = F'_1(N, j) - \gamma \left(N + \frac{1}{2} \right),$$

$$F''_1(j) = B''_v [(j + 1/2)^2 - \Lambda^2 - (1/2)\sqrt{4(j + 1/2)^2 + Y(Y - 4)\Lambda^2}] - D''_v j^4,$$

$$F''_2(j) = B''_v [(j + 1/2)^2 - \Lambda^2 + (1/2)\sqrt{4(j + 1/2)^2 + Y(Y - 4)\Lambda^2}] - D''_v (j + 1)^4,$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2), \quad D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2), \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

Спектроскопические константы B_e , α_e , D_e , β_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, γ для состояний $A^2\Sigma^+$ и $X^2\Pi$, HF^+ взяты из [13].

3. Примеры обзорных спектров, снятых в статических условиях при наполнении рабочей камеры фтористым водородом до давления 8 Па, приведены в диапазоне длин волн 390—800 нм на рис. 3 и в диапазоне 340—390 нм на рис. 4. Спектры получены на SPM-2 при токе пучка электронов 1,1 мА. Как следует из представленных результатов, во всем изученном спектральном диапазоне оказалось крайне сложно выделить из флуктуационного фона свойственные колебательным полосам фтористого водорода спектральные структуры. Большинство наиболее интенсивных линий в настоящей серии экспериментов, кроме области 350—390 нм, имеют характерную форму атомарных пиков.

С целью расшифровки полученных результатов на рис. 3 и 4 над или под экспериментальными спектрами нанесены метки, соответствующие оценкам положения основных линий атомарного водорода и фтора, а также некоторых переходов HF^+ . Как видно из графиков, таким образом прак-

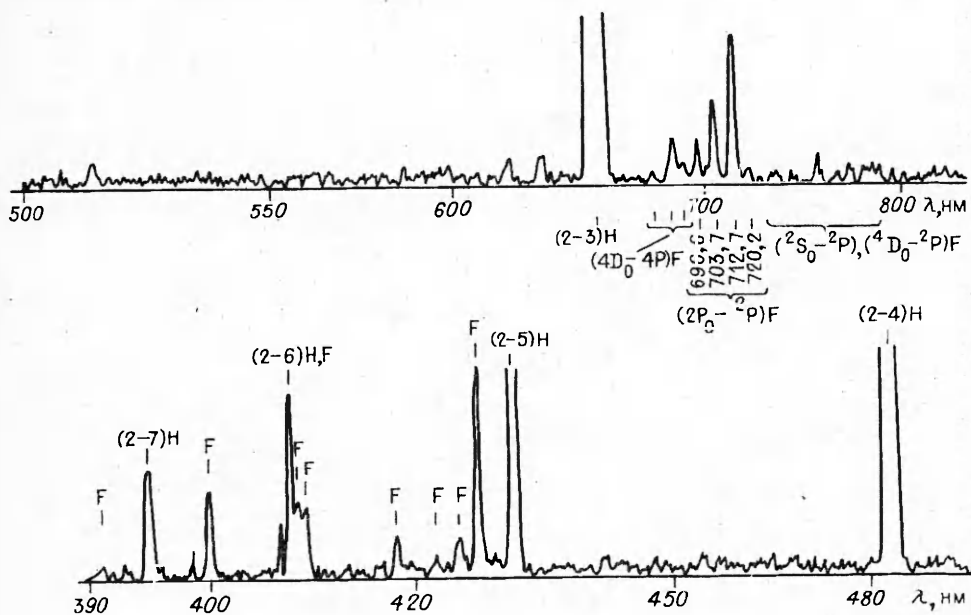
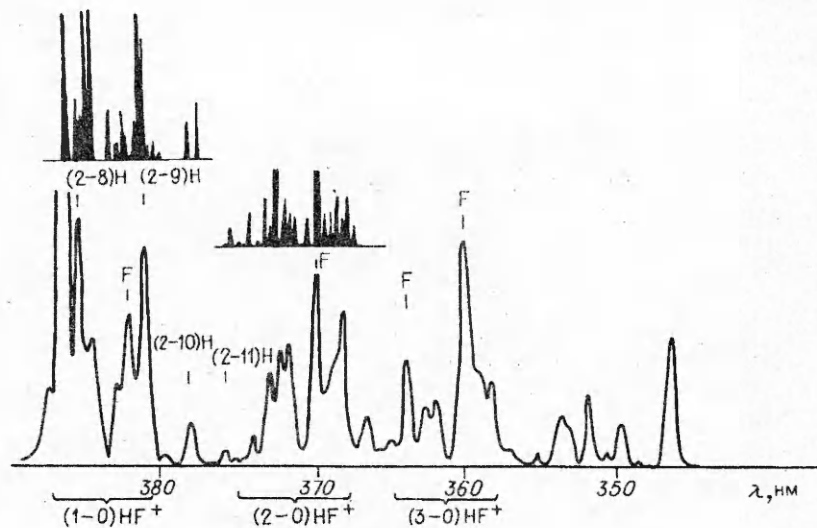


Рис. 3



Р и с. 4

тически все наиболее интенсивные атомарные пики удалось отождествить с бальмеровской серией водорода, а также некоторыми линиями фтора, в основном соответствующими переходам дублет — дублет и квартет — квартет. В области от 350 до 390 нм обнаружены достаточно интенсивные полосы, отвечающие колебательным переходам (1—0), (2—0), (3—0) $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, HF^+ . К сожалению, эти полосы также существенно перекрыты излучением атомарных фтора и водорода, и при разрешении 1,5 нм/мм, обеспечиваемом монохроматором SPM-2, надежно отделить линии HF^+ представляется не всегда возможным. Интенсивность атомарных пиков оказалась неожиданно высокой, хотя в экспериментах использовался технически чистый фтористый водород, примеси в котором не превышали 2%. Опыты также показали, что при проведении измерений в статических условиях, т. е. после наполнения предварительно тщательно вакуумированной камеры фтористым водородом до фиксированного давления, интенсивность атомарных пиков водорода и фтора росла со временем, а полос HF^+ падала.

С точки зрения авторов, наличие в спектрах столь интенсивных линий атомарных водорода и фтора обусловлено тем, что потенциальные кривые состояний $X^1\Sigma^+ \text{HF}$ и $A^2\Sigma^+ \text{HF}^+$ существенно смещены относительно друг друга, и при соблюдении принципа Франка — Кондона в возбуждении значительная доля молекул фтористого водорода переходит в область диссоциации. Такая особенность крайне затрудняет электронно-пучковую спектроскопию фтористого водорода, выделяя тем самым последний из ряда исследованных двухатомных газов. Наиболее сложными представляются ЭПД-измерения в статических условиях, при которых в области наблюдений существенно возрастает количество вторичных электронов [14]. Поэтому статические условия в экспериментах, результаты которых представлены на рис. 3 и 4, создавались путем организации слабого потока фтористого водорода из баллона через боковой натекатель при непрерывной откачке объема камеры с помощью вакуумных насосов. Требуемое статическое давление устанавливалось при равновесии подводящего и удаляемого потоков путем дросселирования откачной системы.

Еще к большему росту числа вторичных электронов приводит повышение давления в области наблюдений до значений, превышающих 10 Па (верхний предел применимости ЭПД в непрерывном режиме). Поэтому в связи с большим интересом к режимам с давлениями от 10^1 до 10^3 Па в потоках фтористого водорода и смесях с ним становится актуальной задача использования импульсной ЭПД [15].

Более детальную картину распределения интенсивностей линий в колебательных переходах (1—0), (2—0), (3—0) $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, HF^+ удалось по-

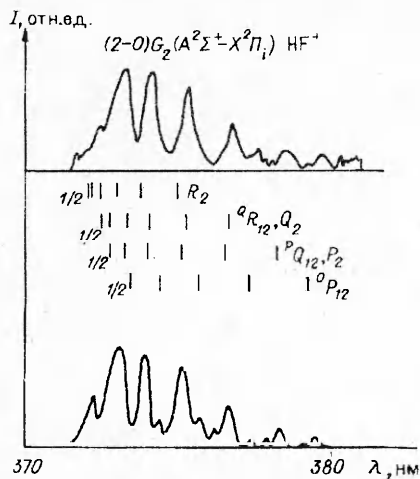


Рис. 5

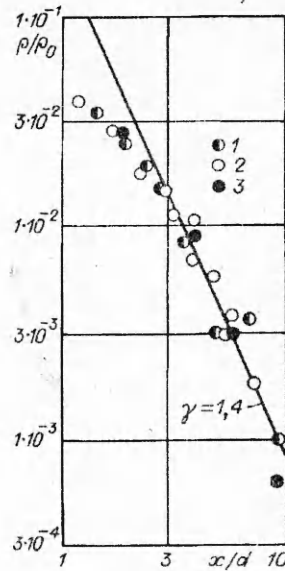


Рис. 6

лучить при использовании спектрометра с высоким разрешением ДФС-12. Пример такого измерения для участка спектра 366—388 нм приведен на рис. 4 в верхней части. Для полосы (2—0) измерения дают ряд пиков, представляющих суперпозицию линий HF^+ , относящихся к разным ветвям, а также изолированные линии атомарных водорода и фтора. Для полосы (1—0) выделить «чистый» спектр HF^+ значительно сложнее, так как на эту область накладываются помимо атомарных линий полосы фонового молекулярного азота. Тем не менее отдельные линии HF^+ были выделены и интерпретированы. Пример такой интерпретации для перехода (2—0) $G_2(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1)$ HF^+ приведен на рис. 5, где в верхней части представлен участок спектра в области 370—380 нм, полученный на спектрометре ДФС-12 в статических условиях, аналогичных описанным выше, внизу даны результаты расчета, полученного с помощью предложенной авторами модели, в предположении равновесного распределения заселенностей вращательных уровней в $X^1\Sigma^+ \text{HF}$ с температурой, равной температуре стенок камеры; видно хорошее совпадение между экспериментом и расчетом.

К достоинствам использования ЭПД при исследованиях течений фторо-водородных смесей следует отнести также возможность получения подробной газодинамической информации о потоке, в том числе о распределении плотности в объеме струи. Пример измерений концентрации компонентов газов на оси сверхзвуковой струи, сформированной при истечении фтористого водорода через звуковое сопло в область низкого давления, приведен на рис. 6, где точки 1 — экспериментальные значения плотности ρ , определенные по излучению полосы (2—0) HF^+ . Данные получены при давлении торможения 4000 Па, температуре торможения 470 К. Распределение плотности газа в струе измерялось по интенсивности свечения, возбужденного электронным лучом в локальном объеме, на который сфокусирована оптика, при перемещении изучаемого объекта относительно этой точки с помощью координатного механизма. Поскольку использовался монохроматор, то было возможно, установив соответствующую длину волны, производить измерения распределений плотности в струе в зависимости от варьируемого параметра. Таким образом, удалось помимо HF определить значения плотности по линии излучения атомарного фтора ($\lambda = 370,1$ нм) и по полосе (0—0) N_2^+ , присутствующих в HF в качестве малых добавок (точки 2, 3 соответственно). Линией на рис. 6 нанесено изоэнтропическое распределение плотности для двухатомного газа ($\gamma = 1,4$); видно, что все три экспериментальных профиля плотности в струе, как и следовало ожидать, соответствуют расширению с $\gamma = 1,4$ (x/d — расстояние от среза сопла в калибрах).

Таким образом, разработанные аппаратура и методики, несмотря на обнаруженную особенность процесса возбуждения — излучения в HF, обеспечивают возможность измерения спектров излучения фтористого водорода с помощью традиционной электронно-пучковой диагностики и позволяют применять ее в газодинамических исследованиях фтороводородных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борзенко Б. И., Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота // ПМТФ.— 1976.— № 5.
2. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г. Электронно-пучковые измерения в молекулярном пучке // Физические методы исследования прозрачных неоднородностей.— М.: МРНТП, 1979.
3. Жаркова Н. Г., Кузнецов Л. И., Ребров А. К., Ярыгин В. Н. Измерение плотности разреженного газа и плазмы с помощью электронного пучка // ТВТ.— 1976.— Т. 14, № 1.
4. Gewurtz S., Lew H., Flainek P. The electronic spectrum of HF⁺ // Can. J. Phys.— 1975.— V. 53.
5. Berkowitz J. Experimental potential energy curves for X²Π and ²Σ⁺ states of HF⁺ // Chem. Phys. Lett.— 1971.— V. 11.
6. Guyon P. M., Berkowitz J. Interpretation of photoionization threshold behavior // J. Chem. Phys.— 1971.— V. 54.
7. Van Sprang H. A., De Heer F. J. A study of the emission spectrum of HF excited by electrons // J. Chem. Phys.— 1978.— V. 33.
8. Беликов А. Е., Бурштейн А. И., Долгушев С. В. и др. Константы скорости и времена вращательной релаксации азота в аргоне.— Новосибирск, 1988.— (Препр./ИТ СО АН СССР; № 182).
9. Карелов Н. В., Мадирбаев В. Ж., Шарафутдинов Р. Г. Исследование электронно-колебательного спектра излучения хлористого водорода, возбужденного пучком электронов // ПМТФ.— 1987.— № 2.
10. Beylich A. E. Experimental investigation of carbone dioxide jet plumes // Phys. Fluids.— 1971.— V. 14, N 5.
11. Косинов В. А., Сквородко П. А. Расчет факторов Франка — Кондона процессов возбуждения молекулярных полос первой отрицательной системы азота и окиси углерода // Оптика и спектроскопия.— 1973.— Т. 35, № 3.
12. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: Мир, 1984.
13. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул.— М.: Мир, 1984.
14. Беликов А. Е., Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Измерения с помощью пучка электронов. Роль вторичных процессов при возбуждении B²Σ состояния иона азота // Диагностика потоков разреженного газа.— Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1979.
15. Зарвин А. Е., Колеватов В. Н., Каляда В. В., Мадирбаев В. Ж. Формирователь коротких токовых импульсов для управления электронно-лучевой пушкой // ПТЭ.— 1992.— № 2.

г. Новосибирск

Поступила 28/Х 1992 г.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

Второй абзац на с. 15 моей монографии «Механика деформаций гибких тел» (Новосибирск: Наука, 1988) дает неправильное определение вектора угловой скорости посредством формулы (а). Оно справедливо лишь в случае поворота относительно неподвижной оси. В общем случае вектор угловой скорости вычисляется по формуле (1.1.21), помещенной на с. 14. Точное значение этого вектора использовано в статьях автора «Нелинейные модели деформируемых моментных сред» (журнал ПМТФ.— 1980.— № 6.— С. 111—117) и «Нелинейная модель оболочки с недеформируемыми поперечными волокнами» (журнал ПМТФ.— 1982.— № 1.— С. 163—167).

Л. И. Шкутин