

5. Ю. Ф. Карабанов, В. К. Боболев и др.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногоровка, 1977.
6. В. Ф. Куропатенко, А. А. Волкова и др.— В сб.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черногоровка, 1978.
7. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИЛ, 1962.
8. Л. Г. Страковский, П. И. Уляков.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногоровка, 1977.
9. В. И. Кондратьев, И. В. Немчинов, В. М. Хазинс. ПМТФ, 1970, 4, 79.
10. А. Ф. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.

СВЕЧЕНИЕ СМЕСИ I₂/Ar,
ИСТЕКАЮЩЕЙ ИЗ ЗАКАЛОЧНОГО УСТРОЙСТВА
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В. Е. Носенко, И. И. Борисов, В. В. Наумов,
В. А. Рейсиг, А. В. Соловьев

(Киев)

Одна из возможностей создания инверсной заселенности на электронных переходах молекул связана с использованием реакций радиационной рекомбинации атомов галогенов. Теоретически перспективность этого направления обоснованна (см., например, [1, 2]). Предложены методы получения высоких неравновесных атомарных концентраций, определены критерии усиления света и т. д. Однако экспериментальные данные по рекомбинационному излучению в условиях, благоприятных для генерации, к настоящему времени отсутствуют. Поэтому любая информация об излучательных свойствах галогенов, позволяющая судить о механизмах заселения электронно-возбужденных состояний в различных условиях, представляет несомненный интерес.

«Тяжелая» молекула I₂ привлекательна низкой энергией диссоциации (1,54 эВ) и высокой скоростью колебательной релаксации основного состояния (для T = 500 К, согласно [3], $\tau_v = 10^{-7}$ атм·с). Свечение нагретых паров йода, как известно, изучалось еще в 30-е годы, тогда в своих классических работах Кондратьев и Теренин впервые показали, что процесс двухчастичной фоторекомбинации, ответственный за сплошной спектр излучения, имеет вероятность $\sim 10^{-6}$. В последние годы стали появляться новые результаты. В работе [4] при фотолизе смеси CF₃I/Ar наблюдалась хемилюминесценция в области длин волн 500—600 нм, связанная с образованием возбужденных молекул I₂^{*} в состоянии В³Π_{0+u} в результате трехчастичной рекомбинации возбужденных атомов I^{*} (²P_{1/2}) и атомов йода в основном состоянии I (²P_{3/2}). В [5] при проведении аналогичных экспериментов измерена константа скорости такого процесса $k_3 = (10 \pm 5) \cdot 10^{-33}$ см³/с.

Авторы работы [6] при воздействии на пары йода мощного импульса второй гармоники неодимового лазера наблюдали «медленную» (время затухания $\sim 10^{-4}$ с) В → Х-люминесценцию в области 550—750 нм рекомбинационного происхождения, тоже вызванную наличием в облученной среде метастабильных (радиационное время жизни $0,17 \pm 0,04$ с) атомов I^{*} (²P_{1/2}). Хемилюминесценция йода изучалась и в проточной электроразрядной системе [7], где спектр излучения наблюдался в ближней ИК-области с максимумом интенсивности вблизи 1,3 мкм, что объяснялось фоторекомбинацией двух невозбужденных атомов I (²P_{3/2}) через состояние молекулы I₂ A²Π_{1u}.

Упомянутые исследования проводились в основном при невысоких температурах и общем давлении среды, не превышающем 10⁴ Па. Настоящая работа проведена с целью получения рекомбинационного излучения молекулярного йода в высокотемпературном потоке при атмосферном давлении.

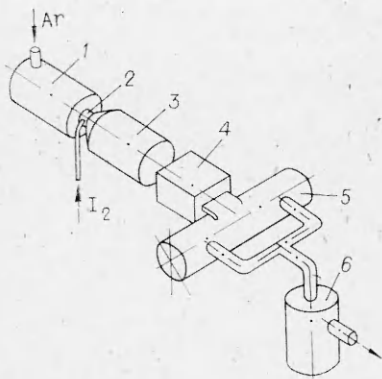


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

аргон технической чистоты 99,99%). Йод подавался в виде химически чистого кристаллического порошка с помощью шнекового механизма, применялась также возгонка йода с помощью электрообогреваемой стальной ампулы. Массовый расход йода варьировался в пределах 1—5% от расхода аргона. Смесительная камера обеспечивала условия для полной диссоциации присадки йода и установления термодинамического равновесия (время пребывания газа $\sim 10^{-2}$ с). Температура смеси на выходе из камеры варьировалась в пределах 1300—1600 К при давлении $1,4 \div 1,6 \cdot 10^5$ Па, концентрация атомов йода в зависимости от расхода присадки составляла $0,2 \div 1,2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ (степень диссоциации 99—97%), концентрация аргона $7 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Для замораживания полученного состава смеси использовалось закалочное устройство из меди в виде плоского щелевого канала с высотой щели $1 \cdot 10^{-3}$, шириной $20 \cdot 10^{-3}$ и длиной $33 \cdot 10^{-3}$ м. Устройство интенсивно охлаждалось водой (температура стенок 300 К) и обеспечивало среднюю скорость охлаждения газа $2 \cdot 10^6$ град/с при времени пребывания $t_{пр} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с. Несложный анализ характерных времен показывает, что при газодинамическом масштабе времени $t_* \approx 5 \cdot 10^{-4}$ с и времени химической релаксации $\tau_{рек} \geq 5 \cdot 10^{-4}$ с (для присадки йода $< 5\%$) устройство, согласно условию $\ll \tau_v t_{пр} \sim t_* \leq \tau_{рек}$, обеспечивало замораживание рекомбинации йода при равновесном состоянии колебательного энергообмена.

Оптический канал представлял собой стальную водоохлаждаемую кювету диаметром $25 \cdot 10^{-3}$ и длиной $270 \cdot 10^{-3}$ м с кварцевыми окнами по торцам, поток в канал поступал через расположенный посередине кюветы тангенциальный короткий щелевой патрубков. Кювета обеспечивала, с одной стороны, получение хорошего заполнения просвета излучением и достаточную длину оптического пути, с другой — достаточную скорость прокачки среды, хотя при этом имели место определенные газодинамические неоднородности, вызванные закруткой потока. Температура газа в кювете составляла 750—500 К при давлении $1,05 \cdot 10^5$ Па. Таким образом, при плотности аргоновой среды $1 \div 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ концентрация свободных атомов йода $3 \div 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ была существенно неравновесной. Для утилизации отработанной смеси использовалась ионообменная смола и медная стружка.

Обнаруженный эффект заключается в следующем. При истечении через закалочное устройство чистого аргона (без присадки) поток визуально был прозрачным. Через несколько секунд при вводе йода в оптический канал возникало зеленое свечение, кольцеобразно заполнявшее поперечное сечение по всей длине кюветы. После прекращения подачи йода (порции хватало на 5 мин) по мере выгорания присадки, сконденсировавшейся на холодных стенках, свечение в течение минуты исчезало. Без закалочного устройства при истечении смеси I_2/Ar из смесительной камеры в оптический канал свечение не наблюдалось.

Эксперименты выполнялись на плазодинамическом стенде (рис. 1), включающем плазмотрон 1, систему подачи йода 2, смесительную камеру 3, заключенное устройство 4, оптический канал 5 и выхлопную систему с утилизатором 6. Стенд оборудован комплексом спектральной и диагностической аппаратуры.

Использовался однокамерный плазмотрон с вихревой стабилизацией дуги. Вольфрамовый катод впрессован в медный катододержатель, анод — медный. Опыты проводились в диапазоне изменения тока 150—250 А, напряжения 40—50 В при расходе плазмообразующего газа аргона $2-3 \cdot 10^{-3}$ кг/с (использовался

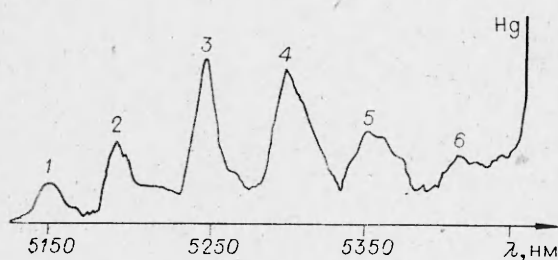


Рис. 2. Микрофотограмма спектра излучения смеси I_2/Ag в области 500—550 нм (давление $1,05 \cdot 10^5$ Па, температура 750—450 К).

1 — 5150 Å; 2 — 5195 Å; 3 — 5250 Å;
4 — 5305 Å; 5 — 5360 Å, 6 — 5420 Å;
линия ртути Hg — 5461 Å.

Для регистрации спектра использовался спектрограф ИСЛ-51 с камерой F-270, съемка велась на пленку типа РФ-3 и «изопанхром»-500. Спектр излучения имел дискретную структуру в виде молекулярных полос с длинноволновым оттенением. На рис. 2 приведена типичная микрофотограмма спектра для участка длин волн 500—550 нм (частоты измерены с помощью компаратора грубо в максимуме интенсивности каждой полосы).

По нашему мнению, спектр принадлежит системе $V \rightarrow X$ молекулы I_2 и имеет рекомбинационное происхождение. Действительно, стабильный режим работы электродов плазмотрона, техническая чистота рабочей смеси и надежность уплотнений газового тракта практически исключают возможность высвечивания каких-либо примесей типа CuI , WI , CuO , WO и т. п. (для проверки спектр излучения паров CuI специально исследовался). Что касается возможности образования эксимеров в результате сложного механизма «гарпунных» реакций и реакций рекомбинации, то молекулы AgI должны высвечивать, согласно [8], в УФ-области, а трехатомные эксимеры Ag_2I (в литературе о них пока не сообщалось) хотя и могут в принципе, по оценкам, излучать в видимой области и иметь эффективное время жизни $\sim 10^{-6}$ с, однако должны обладать широким спектром люминесценции, характерным для связанно-свободных переходов. В данных же опытах спектр ниже 500 нм не наблюдался. Таким образом, кроме молекулы I_2 , другой источник, ответственный за зеленое свечение, представить трудно, да и по своей структуре и диапазону частот полученный спектр весьма сходен с известным спектром $V \rightarrow X$ -химилюминесценции йода в работе [5].

Из анализа имеющихся в распоряжении потенциальных кривых¹ йода (рис. 3), спектроскопических констант [10, 11] и факторов Франка — Кондона [12] следует, что наблюдаемому излучению соответствуют электронные переходы молекулы I_2 с высоковозбужденных колебательных уровней ($v' \geq 25$) $V^3\Pi_{0+u}$ -состояния на низколежащие колебательные уровни ($v'' \leq 7$) основного состояния $X^1\Sigma_{0+g}$, причем переходы между уровнями с меньшими квантовыми числами на порядок более вероятны, чем переходы между уровнями с большими квантовыми числами. Так, для полосы максимальной интенсивности вблизи 530 нм (для энергии кванта 18850 см^{-1} переходы на $v'' = 5-0$ с соответствующих $v' = 67-32$), $q_{32 \rightarrow 0}^v = 3 \cdot 10^{-2}$ против $q_{67 \rightarrow 5}^v = 6 \cdot 10^{-4}$. Согласно принципу Франка — Кондона это обусловлено величиной интеграла перекрытия волновых Ψ -функций вблизи поворотных точек высоких колебательных уровней. Красное оттенение полос, определяемое, как известно, соотношением вращательных постоянных $B'_v < B''_v$ ($B_v \sim \langle 1/r^2 \rangle$), косвенно также свидетельствует о том, что переход осуществляется с уровней, близких к диссоционному пределу V -состояния, где велик ангармонизм потенциальной кривой.

В пользу рекомбинационной природы излучения говорит следующее. Тепловое возбуждение молекулярного йода в зоне оптического канала слишком мало (при $T = 700 \text{ К}$ равновесная заселенность V -состояния

¹ Потенциальные кривые йода построены на базе схемы Малликена [9] по уточненным экспериментальным и расчетным данным.

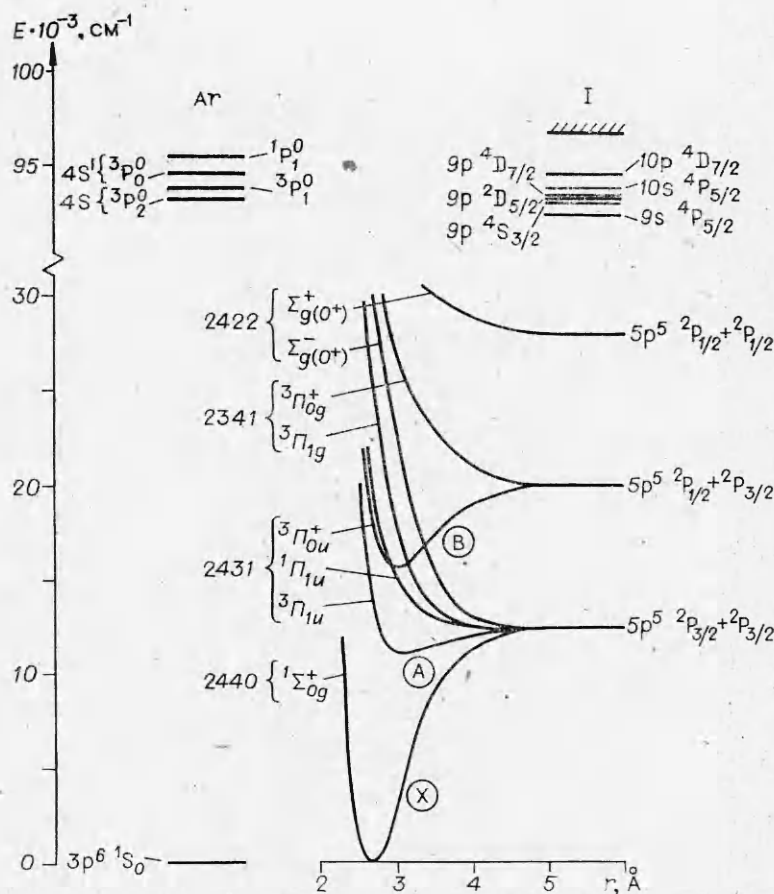
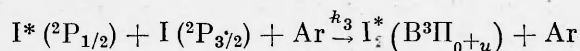


Рис. 3. Некоторые потенциальные кривые молекулы I_2 и энергетические уровни атомов I и Ar.

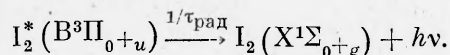
$\sim 10^3$ $см^{-3}$) и не может обеспечить спектральную плотность излучения, наблюдаемую в эксперименте, оптическая же подсветка дуги плазматрона не может оказывать влияния на область наблюдения из-за сильного диафрагмирования в щелевом канале и патрубке. Перенос возбужденных молекул I_2^* из смесительной форкамеры маловероятен, так как эффективное время жизни (излучение + спонтанная преддиссоциация) состояния $V^3\Pi_{0+u}$ для $v' = 25 \div 35$ $\tau_{эфф} = (1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ с [13] на три порядка меньше времени пребывания в закалочном устройстве. Также маловероятна передача энергии от метастабильных состояний аргона, так как уровни атомарного йода, близкие к уровням возбуждения Ar^* , имеются только вблизи ионизационного континуума, молекулярный йод резонансных уровней с аргоном вообще не имеет (см. рис. 3).

Таким образом, ответственным за возбуждение молекулы I_2^* ($V^3\Pi_{0+u}$) в кювете может быть только рекомбинационный процесс с участием метастабильных атомов I^* ($^2P_{1/2}$), образовавшихся при радиационно-конвективном нагреве в смесительной форкамере, и невозбужденных атомов I ($^2P_{3/2}$). Состояние $V^3\Pi_{0+u}$ находится в корреляционной связи с этими уровнями тонкой структуры атомарного йода, отстоящими друг от друга на 7600 $см^{-1}$. Согласно [14], в слаботушащей среде ($k_{тАр} \leq 2 \cdot 10^{18}$ $см^3/с$) при плотности частиц $\sim 10^{18}$ $см^{-3}$ время жизни $I^* \geq 10^{-3}$ с. Учитывая невысокую скорость спин-орбитальной релаксации на основной $^2P_{3/2}$ -уровень ($k_{релI^*} = 4,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-17}$ $см^3/с$ [5]), можно считать, что за время пребывания в закалочном устройстве концентрация I^* сохраняется неизменной. •

Из трех основных механизмов — прямой фоторекомбинации, рекомбинации через инверсную преддиссоциацию и трехчастичной фоторекомбинации — в данных экспериментах вследствие большой плотности среды преобладает, по-видимому, последний с участием атома Ar в качестве третьего тела для стабилизации квазимолекулы



с последующим высвечиванием



Что касается имеющего не меньшую по порядку величины вероятность механизма заселения В-состояния через пересекающие отталкивательные термы $^4\Pi_{1u}$, $^3\Pi_{1g}$ и другие, коррелирующие с невозбужденными атомами I ($^2P_{3/2}$), то кинетическая энергия частиц для этого в настоящих опытах была недостаточно велика. Следует отметить, что протекающие излучательного процесса существенно зависит от эффективности работы закалочного устройства. При повышенных расходах йода (>5%) целевой канал не обеспечивает замораживания исходной концентрации свободных атомов, и процесс осложняется побочными явлениями: 1) ускоренной химической релаксацией в основное состояние I_2 ($k_{\text{рек}} = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-29}/T^{1,3}$ см⁶/с [15]; 2) сильным тушением возбужденных состояний в столкновениях с невозбужденными молекулами и атомами йода (для I_2^* при $T = 500$ К $k_{T_2} = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ см³/с [16] и $k_{T_1} = (3,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-10}$ см³/с [17], для I^* при $T = 500$ К, согласно [18], $k_{T_1} \approx 5 \cdot 10^{-12}$ см³/с); 3) реабсорбцией излучения (сечение поглощения в области 530 нм при $T = 500$ К равно $0,8 \cdot 10^{18}$ см²) [19]. Свечения в этих условиях не наблюдалось.

Итак, есть все основания сделать вывод, что в результате резкого неадиабатического охлаждения термически возбужденной смеси I_2/Ar в процессе трансзвукового истечения через закалочное устройство при атмосферном давлении получено рекомбинационное излучение молекулярного йода в зеленой области спектра. Получение усиления интенсивности этого излучения в потоке высокого давления требует усовершенствования закалочного устройства и более детального изучения кинетики физико-химических и оптических процессов.

Поступила в редакцию 17/XI 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Башкин, В. И. Игошин и др. Химические лазеры. М.: ВИНТИ, 1975.
2. И. А. Измайлов, В. А. Кочелап. Квантовая электроника, 1980, 7, 12, 2543.
3. R. C. Millikan, D. B. Whits. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3209.
4. E. W. Abrahamson, D. Husain, J. R. Wiesnefeld. Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 933.
5. K. H. Stephan, F. J. Comes. Chem. Phys. Lett., 1979, 65, 2, 251.
6. Л. С. Ершов, В. Ю. Залеский, А. М. Кукушкин. Квантовая электроника, 1975, 2, 8, 1671.
7. R. J. Browne, E. A. Ogryzlo. J. Chem. Phys., 1970, 52, 5774.
8. Electronic Transition Lasers.— Cambridge. Massachusetts, Lond.: MIT Press, 1976.
9. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 1971, 55, 288.
10. R. J. LeRoy. J. Chem. Phys., 1970, 52, 2683.
11. J. Tellinghuisen. J. Chem. Phys., 1973, 58, 2821.
12. K. K. Yee. J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 1976, 72, 2113.
13. G. A. Capelle, H. P. Broida. J. Chem. Phys., 1973, 58, 4212.
14. Т. Л. Андреева, С. В. Кузнецова и др. Химия высоких энергий, 1972, 6, 413.
15. В. И. Кондрачев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
16. Е. Д. Бугрим, С. И. Макренко, И. Л. Цикора. Оптика и спектроскопия, 1977, 43, 3, 424.
17. A. N. Schweid, J. I. Steinfeld. J. Chem. Phys., 1973, 58, 844.
18. R. J. Donovan, D. Husain. Chem. Rev., 1970, 70, 489.
19. P. Sulzer, R. Wieland. Helv. Phys. Acta, 1952, 25, 653.