

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Арзуов, Ф. В. Бункин и др. Влияние поверхностного окисления на динамику нагрева металлов излучением CO_2 -лазера. Препринт Физического института АН СССР, № 39. М., 1978.
2. М. И. Арзуов, А. И. Барчуков и др. Квантовая электроника, 1979, 6, 6, 1339.
3. В. И. Конов, В. П. Токарев. Тез. докл. V Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. Л., 1981.
4. В. И. Конов, В. Г. Ральченко, В. П. Токарев. Тез. докл. V Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. Л., 1981.
5. А. Г. Акимов, А. П. Гагарин и др. Тез. докл. V Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. Л., 1981.
6. А. Г. Акимов, А. П. Гагарин и др. ЖТФ, 1980, 50, 2461.
7. М. Е. Деревяга, Л. И. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4, 544.
8. А. Л. Брайтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов. ФГВ, 1977, 13, 4, 558.
9. К. И. Крылов, В. Т. Прокопенко, А. С. Митрофанов. Применение лазеров в машиностроении и приборостроении. Л.: Машиностроение, 1978.
10. Б. М. Злобинский, В. Г. Иоффе, В. Б. Злобинский. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
11. F. E. Littman. J. Less — Common Metals., 1961, 3, 3, 367.
12. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.

СПЕКТРЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ С ЗАКИСЬЮ АЗОТА

М. В. Емисеев, В. А. Коряжкин, А. А. Мальцев, А. Д. Попов
(Москва)

Поиск активных сред для химических лазеров с генерацией в видимой области вызвал многочисленные исследования хемилюминесценции реакций окисления металлов в газовой фазе. К настоящему времени изучены реакции паров около 40 металлов с кислородными окислителями. Спектры хемилюминесценции почти во всех случаях отнесены к двухатомным молекулам типа MeO , в ряде случаев эти спектры получены и проанализированы впервые. Спектральные исследования хемилюминесценции реакций окисления паров галлия, индия и таллия до сих пор не проводились, а продукты их не идентифицированы. Имеются лишь краткие сообщения о наблюдении хемилюминесценции реакций паров таллия и индия с закисью азота [1, 2]. По аналогии с другими реакциями можно предположить, что продуктами этих реакций являются молекулы GaO , InO , TlO .

Помимо хемилюминесценции, проводились исследования электронных спектров испускания, возбуждаемых в газовых разрядах. В случае галлия спектр отнесен к молекуле GaO [3—6], однако детально изучена лишь система полос $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ (330—420 нм). Две другие системы (340—350 и 440—460 нм) предварительно отнесены к электронным переходам $C^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ соответственно. Спектр молекулы InO в разряде чрезвычайно сложен для анализа, и только две группы полос — около 428 и 416 нм — отнесены достаточно надежно к электронному переходу $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ [3]. Электронный спектр молекулы TlO до сих пор не наблюдался, хотя попытки получить его делались [5, 7]. Моноксид таллия, впервые синтезированная в матрице из аргона, наблюдалась только в ИК-спектрах поглощения [3].

В настоящей работе исследованы спектры хемилюминесценции пламен паров галлия, индия и таллия в закиси азота в потоке аргона. Эксперименты проводились на описанном ранее потоковом реакторе [8, 9]. Исследовавшиеся металлы помещались в молибденовую ячейку и нагревались до температуры, при которой давление пара составляет 0,1—1 мм рт. ст. Поток буферного газа (аргона) выносил пары металла в зону реакции, где они смешивались с закисью азота и образовывали светящийся

факел. Общее давление в реакторе варьировалось от 1 до 100 мм рт. ст., разбавление реагентов аргоном — от 1:5 до 1:100. Спектры хемилюминесценции регистрировались на призменном стеклянном спектрографе ИСП-51 (камера 180 мм, относительное отверстие 1:2,5, обратная линейная дисперсия в области 410 нм около 4 нм/мм), на спектрографе ДФС-4 (дифракционная решетка 600 штрих/мм, относительное отверстие 1:7,5, теоретическая разрешающая сила 180 000, обратная линейная дисперсия ~ 0,7 нм/мм) и на монохроматоре МДР-4 (дифракционная решетка 1200 штрих/мм, разрешение 60 000, относительное отверстие 1:6, обратная линейная дисперсия 2,6 нм/мм) с фотоэлектрической приставкой ФЭП-4 (с ФЭУ-100). Экспозиции при фотографической регистрации на астрофизической пленке А-500У и А=500Н достигали 1,5—3 ч.

При взаимодействии паров галлия или индия с закисью азота образуется оранжевый факел с фиолетовым (галий) и синим (индий) конусом в нижней части и зеленый однородный — в случае таллия. В спектрах свечения наиболее интенсивны атомные линии ($^2S_{1/2} - ^2P_{1/3,3/2}$), в случае галлия и индия наблюдаются также молекулярные полосы, причем они регистрируются только во внутренних конусах факелов. В спектре хемилюминесценции таллия наблюдались только атомные линии. По сравнению с атомными линиями молекулярные полосы примерно в 10 раз менее интенсивны у галлия и в 50—100 раз у индия.

Интенсивность хемилюминесценции изучалась в зависимости от общего давления в реакторе p , скорости напуска закиси азота $v(N_2O)$, скорости напуска аргона $v(Ar)$ и температуры ячейки t (т. е. давления паров металлов).

В экспериментах с индием свечение в зоне реакции возникало при $t = 900 \div 1000^\circ C$, $v(N_2O) = 0,05$ мл/с, $v(Ar) = 3 \div 5$ мл/с. В спектре наблюдались только слабые атомные линии. Молекулярные полосы появлялись при увеличении $v(N_2O)$ до 0,1—0,2 мл/с. Факел при этом разделялся на две зоны — внутренний яркий компактный конус синего цвета и внешний оранжевый ореол. В спектре синего конуса наблюдались очень интенсивные атомные линии и слабые молекулярные полосы, в спектре оранжевого ореола — только атомные линии. Интенсивность линий и полос изменялась одинаково при варьировании условий эксперимента. Увеличение t на 50° приводило к росту их интенсивности примерно в 4 раза. Максимум интенсивности линий и полос достигался при одинаковых скоростях ввода в зону реакции металла и окислителя. Так, при $t = -1150^\circ C$ (скорость потока атомов металла $9 \cdot 10^{18}$ атом/с) интенсивность полосы 428,3 нм составляла 80, 110 и 90 относительных единиц при $v(N_2O) = 0,25, 0,35$ и $0,50$ мл/с, т. е. при скоростях ввода закиси азота $(6,7, 9,4$ и $13,4) \cdot 10^{18}$ молекул/с соответственно.

При росте давления с 4 до 20 мм рт. ст. факел уменьшался в размерах, а интенсивность полосы 428,3 нм возрастала в 2—3 раза (по визуальной оценке фотографий спектров). В спектре становились заметными полосы, отсутствовавшие при низких давлениях. Рост давления выше 200 мм рт. ст. вызывал понижение интенсивности, а при 70—100 мм рт. ст. свечение полностью исчезало. Скорость напуска аргона определяет эффективность выноса паров металла в зону реакции, однако слишком большая скорость приводит к росту общего давления и к падению интенсивности.

В настоящих экспериментах оптимальными для регистрации молекулярных спектров оказались следующие условия: $t = 1300^\circ C$ для галлия и $t = 1150^\circ C$ для индия, $v(N_2O) = 0,35$ мл/с, $v(Ar) = 9$ мл/с, $p = 10 \div 20$ мм рт. ст.

В спектре хемилюминесценции паров галлия легко выделить две системы полос — в области 386—420 и 420—500 нм. Первая из них состоит из 4 секвенций ($\Delta v = 0, -1, -2$ и -3) известного электронного перехода $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ молекулы GaO [3—5]. Наиболее интенсивны полосы 0—1 и 1—2. В наших условиях наблюдались полосы с $v' = 0 \div 10$. Вторая система полос перекрыта интенсивным непрерывным фоном. По-видимому,

эти полосы относятся к электронному переходу $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi$; молекулы GaO, изученному в работе [6].

Молекулярный спектр хемилюминесценции паров индия обусловлен одним или несколькими электронными переходами монооксида индия. На основании данных работы [3] полосы в области 428,3 и 416 нм относятся к секвенциям $\Delta v = 0$ и $+1$ электронного перехода $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$. Отсутствие молекулярных полос в спектре хемилюминесценции паров галлия согласуется с предположением о невозможности существования электронно-возбужденной молекулы TlO, которое сделано в работе [5].

Таким образом, в результате исследований установлено, что наблюдаемая хемилюминесценция молекул GaO связана с возбуждением состояния $B^2\Sigma^+(v \leq 10)$ с энергией до $33\,000\text{ см}^{-1}$. В случае молекулы InO энергия возбуждения около $23\,400\text{ см}^{-1}$ ($v \leq 2$).

Следует отметить, что тепловые эффекты реакций $\text{Me} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{MeO}^* + \text{N}_2$ недостаточны для возбуждения указанных колебательных состояний молекулярных продуктов и электронных состояний $^2S_{1/2}$ атомов металлов. Так, в случае галлия тепловой эффект составляет 215 ± 17 кДж/моль ($18000 + 1400\text{ см}^{-1}$), а в случае индия — 156 ± 21 кДж/моль ($13050 \pm 1750\text{ см}^{-1}$). Эти величины рассчитаны с использованием следующих данных (в кДж/моль): $D_0(\text{N}_2\text{O}) = 1103,39 \pm 0,94$ и $D_0(\text{N}_2) = 941,636 \pm 0,60$ [10], а также $D_0(\text{GaO}) = 377 \pm 17$ ($31500 \pm 1450\text{ см}^{-1}$) и $D_0(\text{InO}) = 318 \pm 21$ ($26600 \pm 1750\text{ см}^{-1}$) [11].

Известно, что при повышенных температурах происходит гетерогенное разложение закиси азота с образованием атомов кислорода. В работе [12] именно взаимодействием таких атомов O с атомами Sn объясняется появление в спектре хемилюминесценции полос, связанных с высоковозбужденными электронными состояниями молекулы SnO. В настоящих экспериментах аналогичные условия могли реализоваться при попадании закиси азота на нагретую крышку испарителя. В таком случае появление хемилюминесценции может быть связано с протеканием реакций $\text{Me} + \text{O} \rightarrow \text{MeO}^{**}$.

Образующиеся молекулы MeO^{**} находятся на близких к диссоциационному пределу колебательных уровнях основного электронного состояния $X^2\Sigma^+$. В результате столкновений с атомами аргона молекула MeO^{**} переходит в возбужденное электронное состояние $B^2\Sigma^+$. Тепловые эффекты приведенных выше реакций и равные энергии диссоциации молекул MeO достаточны для возбуждения колебательных уровней $v = 10$ и 2 электронных состояний $B^2\Sigma^+$ молекул GaO и InO соответственно. Атомная хемилюминесценция обусловлена, по-видимому, столкновениями молекул MeO^{**} с атомами Me в основных электронных состояниях.

Поступила в редакцию 25/XI 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Edelstein, D. J. Eckstrom et al. J. Chem. Phys., 1974, 61, 41.
2. J. F. Friichtenicht, S. P. Tang. Electron. Transit. Lasers. Cambr., Mass.—London, 1976.
3. С. Б. Осин. Канд. дис. М., МГУ, 1978.
4. V. Rasiunas, G. J. Macur, S. Ketz. J. Chem. Phys., 1963, 39, 5.
5. В. Ф. Шевельков. Канд. дис. М., МГУ, 1967.
6. B. R. Yadav, S. B. Rai, D. K. Rai. Can. J. Phys., 1979, 57, 3.
7. А. В. Ярков.— В сб.: Матер. конф. молодых ученых, посвященной 60-летию ВЛКСМ. Ч. 2. М., МГУ, 1979.
8. М. В. Елисеев.— В сб.: Материалы конф. молодых ученых, посвященной 60-летию ВЛКСМ. Ч. 2. М., МГУ, 1979.
9. М. В. Елисеев, В. А. Коряжкин и др. Деп. ВИНТИ, № 5638 — 81.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. акад. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
11. Л. В. Гурвич и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
12. W. Felder, A. Fontijn. J. Chem. Phys., 1978, 69, 3.