

ИЗЛУЧЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ АРГОНА И КРИПТОНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Н. Д. Курмей, В. Г. Назаренко
(Киев)

Элементарные стадии сложных высокотемпературных химических реакций иногда связаны с образованием промежуточных продуктов в возбужденном состоянии. Если времена жизни этих состояний малы по сравнению с временами химических реакций, то эти промежуточные продукты успевают высветиться. В исследованиях высокотемпературных химических реакций чаще всего используются ударные трубы. Если труба снабжена отражающим сверхзвуковым соплом, то можно исследовать неравновесное излучение газа, так как адиабатическое расширение высокотемпературного газа при его истечении через сверхзвуковое сопло сопровождается значительным нарушением термодинамического равновесия. Истечение частично понижованного газа характеризуется следующими типами неравновесности: ионизационной, температурной и неравновесностью распределения возбужденных состояний частиц. Как правило, заселенность верхних возбужденных состояний частиц превышает их равновесное значение при заданной температуре газа. В ряде работ подробно изучены (главным образом теоретически) процессы заселения возбужденных состояний атомов инертных газов в результате электрон-ионной рекомбинации в термически нагретой плазме при ее расширении в сверхзвуковом сопле [1—3]. В частности, в [2] экспериментально изучено неравновесное излучение Ar в сверхзвуковом сопле и получено усиление на длине волны 2,9 мкм.

Настоящая работа посвящена исследованию излучения частично понижованного криптона и аргона в отраженной ударной волне (УВ) и при его истечении через сверхзвуковое сопло. Эксперименты проведены на ударной трубе с внутренним диаметром 96 мм, снабженной плоским отражающим клиновидным соплом с углом раствора 30° и высотой критического сечения 0,35 мм. В качестве толкающего газа использовался водород.

Рассчитанные параметры равновесного состояния газа перед соплом: $T_5 = 11\,800$ К и $p_5 = 6,3$ атм. Степень ионизации, определенная по формуле Саха, $\alpha = 0,11$ (концентрация электронов $n_e = 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $n_a = 3,1 \cdot 10^{18}$ см⁻³). Соответственно для аргона: $T_5 = 11\,850$ К, $p_5 = 4,8$ атм, $n_e = 1,7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $n_a = 1,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $\alpha = 0,076$.

Для исследования спектров излучения в отраженной УВ и сверхзвуковом сопле применена методика, позволяющая одновременно получить четыре спектра из разных областей излучения газа (рис. 1). С помощью четырех световодов излучение из разных точек сопла подается на щель спектрографа ИСП-51. Спектры интерпретировались дуговым спектром железа.

Спектр излучения Kr в отраженной УВ состоит из множества узких и диффузных линий. В его длинноволновой части появляется непрерывный фон (в области $\lambda = 5200 \div 6300$ Å). В то же время спектр излучения Kr в сопле содержит четыре интенсивные линии и слабый структурный фон (рис. 2).

Две линии криптона ($\lambda = 5570$ и 5871 Å) и примеси хрома с $\lambda = 5208$ Å наблюдались и в спектре отраженной УВ. Однако линия с $\lambda = 5896$ Å, принадлежащая резонансному излучению возбужденного атома натрия в спектре УВ, отсутствует, что связано, по-видимому, с полной его ионизацией. С коротковолновой стороны линии $\lambda = 5871$ Å на расстоянии 54 и 95 Å наблюдаются две слабые линии ($\lambda = 5817$ и 5776 Å). К длинноволновой стороне D-линии натрия простирается непрерывный

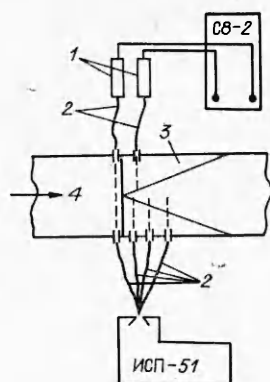


Рис. 1. Схема регистрации излучения аргона и криптона в отраженной УВ и сверхзвуковом сопле.

1 — фотоумножители; 2 — световоды; 3 — сверхзвуковое сопло; 4 — ударная труба.

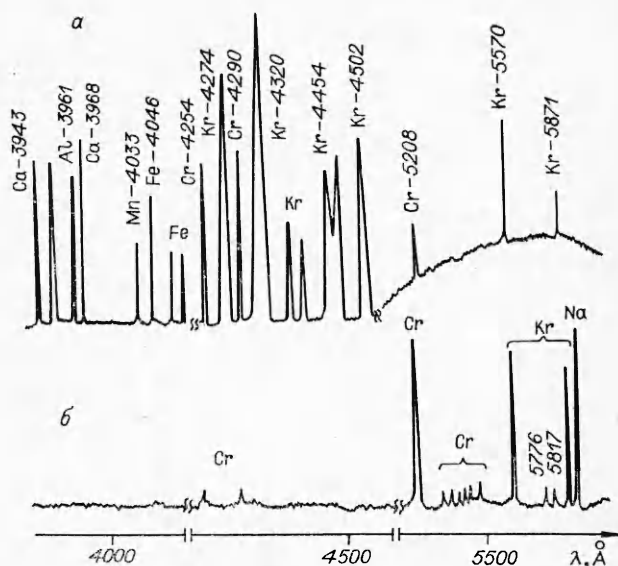
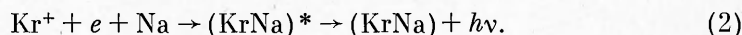


Рис. 2. Характерные участки спектров излучения в отраженной УВ (а) и в сверхзвуковом сопле (б).

фон с явно выраженной структурой. Узкие линии в спектре отраженной УВ обусловлены переходами из возбужденных состояний атомов и ионов примесей (Al, Ca⁺, Fe, Cr и Na).

В спектре излучения Kr в сопле практически отсутствуют все линии примесей и Kr в области спектра от 3900 до 5200 Å, хотя интенсивность ряда линий (Kr — 4274 Å, Al — 3961 Å, Kr — 4502 Å и др.) выше интенсивности линий Cr — 5208 Å, Kr — 5570 Å, Kr — 5871 Å при равновесных условиях возбуждения. Более того, температура газа на расстоянии $x = 10$ мм от критического сечения сопла составляет ~ 1000 К, что явно недостаточно для возбуждения атомов Kr. Следовательно, излучение Kr в сверхзвуковом сопле может быть обусловлено неравновесными процессами заселения возбужденных состояний атомов Kr и комплексов в результате электрон-ионной рекомбинации

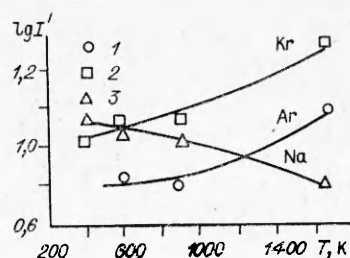


Аналогичными реакциями объясняется излучение Cr и Na в сопле. Дополнительная структура, появляющаяся вблизи D-линии натрия и линии криптона с $\lambda = 5871$ Å, может быть связана с образованием возбужденных молекулярных комплексов типа Kr_2^* или KrNa^* (реакция (2)). Подобная структура наблюдалась в [4—6] при исследовании излучения D-линии натрия в отраженной УВ.

По описанной методике получены спектры излучения Kr и Ar в сверхзвуковом сопле при $x = 4, 10, 20$ и 40 мм. Спектры обработаны методом фотографического фотометрирования (рис. 3). Температуры оценены по соответствующим параметрам отраженной УВ и сверхзвукового сопла. Видно, что с уменьшением температуры интенсивность линий криптона и аргона уменьшается. В то же время для D-линии Na отмечается обратная зависимость. Эти результаты на близких расстояниях от критического сечения сопла могут быть объяснены в рамках диффузионной теории рекомбинационной релаксации [7]. В этой модели характер движения электронов в энергетическом пространстве атомов предполагается аналогичным перемещению броуновской частицы. Весь энергетический интервал, через который проходит электрон, рекомбинируя с ионом, можно разделить на две части:

Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности излучения Ar, Kr и D-линии Na от температуры в четырех точках сверхзвукового сопла (I' — приведенная к одной плотности интенсивность излучения газа).

λ , Å: 1 — 6059, 2 — 5871, 3 — 5896.



1) высоковозбужденные состояния атомов образуют квазинепрерывный спектр энергий. На этом участке электрон совершает переходы «вверх» и «вниз» за счет столкновительных процессов практически с одинаковой вероятностью. Вероятность излучательных переходов мала ($\sim 1/n^3$, n — главное квантовое число). В этой области электроны находятся в равновесии со свободными электронами;

2) низкорасположенные (возбужденные) состояния образуют дискретный спектр энергий и находятся в квазиравновесии с основным состоянием. Электроны с этих уровней совершают переходы преимущественно «вниз».

Переход от первой области ко второй чаще всего энергетически протяженный. Соответствующий энергетический интервал называется «узким местом» рекомбинационного потока. Ослабление излучения в УФ-части спектра Ar и Kr в сверхзвуковом сопле может быть обусловлено тем, что энергетические уровни, расположенные высоко, в данных условиях находятся в равновесии с непрерывным спектром свободных электронов. Низкорасположенные энергетические уровни, с которых наблюдается интенсивная радиационная рекомбинация, находятся в квазиравновесии с основным состоянием.

Однако в рамках ударно-радиационной теории электрон-ионной рекомбинации нельзя объяснить спад интенсивности линий Ar и Kr с уменьшением температуры (коэффициент ударно-радиационной рекомбинации $\alpha' \sim T^{-3/2}$). Реакции электрон-ионной рекомбинации интенсивно идут вблизи критического сечения сопла. На больших расстояниях по длине сопла эти реакции практически прекращаются и излучение Ar и Kr имеет более сложную природу. Излучение аргона и криптона, особенно на больших расстояниях от критического сечения сопла, можно объяснить процессами интеркомбинационной конверсии из метастабильных состояний 3P_0 и 3P_2 в более высоковозбужденные состояния атомов. За счет большого времени жизни метастабильных состояний атомов их концентрация медленно уменьшается по длине сопла, что и способствует равномерному уменьшению интенсивности излучения Ar и Kr. Рост интенсивности D-линии Na с уменьшением температуры вдоль сверхзвукового сопла можно объяснить на основе процесса Пеннинга. Действительно, в результате столкновений с метастабильными атомами инертного газа атомы натрия ионизируются. Затем процессы электрон-ионной рекомбинации, коэффициент которых существенно возрастает с уменьшением температуры, приводят к росту интенсивности излучения D-линии Na вдоль по длине сопла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стулицкий Е. Л., Козлов Г. И. ЖТФ, 1973, 43, 4, 767.
2. Смехов Г. Д., Фотиев В. А. Изв. АН СССР. МЖГ, 1978, 3, 117.
3. Лосев С. А., Смехов Г. Д., Фотиев В. А. Квантовая электроника, 1981, 8, 1, 168.
4. Gait P. D., Berry R. S. J. Chem. Phys., 1977, 66, 6, 2765.
5. Gait P. D., Berry R. S. J. Chem. Phys., 1977, 66, 6, 2387.
6. Berry R. S. J. Chem. Phys., 1980, 77, 7/8, 759.
7. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низко-температурной плазмы. — М.: Наука, 1982.

Поступила в редакцию 3/VI 1986