

УДК 535.343.1:535.33/34:533.9

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ФОТОРЕКОМБИНАЦИИ
АТОМОВ ХЛОРА В СВЕРХЗВУКОВЫХ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ
ПОТОКАХ**

**Белокриницкий Н. С., Кернажицкий Л. А., Носенко В. Е.,
Шпак М. Т.**

В данной работе установлены спектрально-кинетические характеристики фоторекомбинационных процессов, протекающих в плотном рекомбинирующем сверхзвуковом потоке частично диссоциированного хлора. Изучали спектральное распределение интенсивности излучения в области 500–1100 нм в интервале от 400 до 3500 К и поглощательную способность $\lambda=441,6$ нм. Использовали хлор ГОСТ 6718-68 как в чистом виде, так и разбавленный аргоном $\text{Cl}_2:\text{Ar}=1:2$ (Ar ГОСТ 10157-79). Для получения больших неравновесных концентраций атомов хлора использован

метод термической диссоциации исходных молекул Cl_2 в ударной трубе с последующим быстрым охлаждением в сверхзвуковых маломасштабных соплах: № 1 — $h_1=0,8$ мм, $\theta_1=15^\circ$; № 2 — $h_2=0,8$, $\theta_2=30^\circ$; № 3 — $h_3=0,08$ мм, $\theta_3=15^\circ$; № 4 — $h_4=0,25$ мм, $\theta_4=15^\circ$, где h_i — высота критического сечения, а θ_i — полуугол раскрытия. Сопло 4 имело плавный выход с радиусом закругления 3 мм, остальные — с угловой точкой. Расчет параметров газа в падающей и отраженной ударных волнах осуществлялся стандартным методом по экспериментально измеренным величинам начального давления в камере низкого давления и скорости ударной волны. Расчетные значения параметров следующие: в падающей удар-

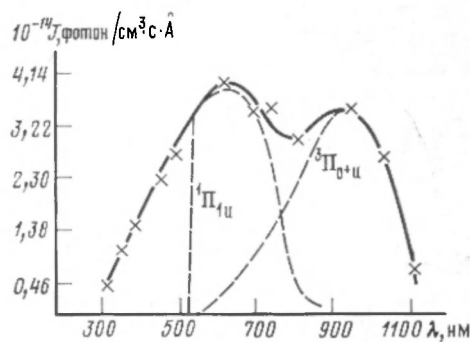


Рис. 1

Рис. 1. Спектральное распределение интенсивности излучения хлора за фронтом отраженной ударной волны

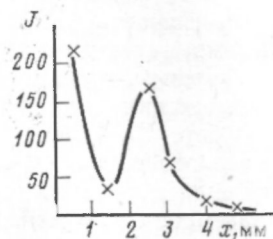


Рис. 2

Рис. 2. Распределение инфракрасного излучения $J_2(x)$ в области $\lambda=1000$ нм в зависимости от расстояния до критического сечения в сопле № 3

ной волне — а) неразбавленный хлор — $[\text{Cl}] = 2,5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$; $T = 2050$ К; б) $\text{Cl}_2 : \text{Ar} = 1 : 2$ — $[\text{Cl}] = 1,1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$; $T = 1807$ К. Перед входом в сопло — а) неразбавленный хлор — $[\text{Cl}] = 4,1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, $T = 3285$ К; б) $\text{Cl}_2 : \text{Ar} = 1 : 2$ — $[\text{Cl}] = 1,8 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, $T = 2630$ К.

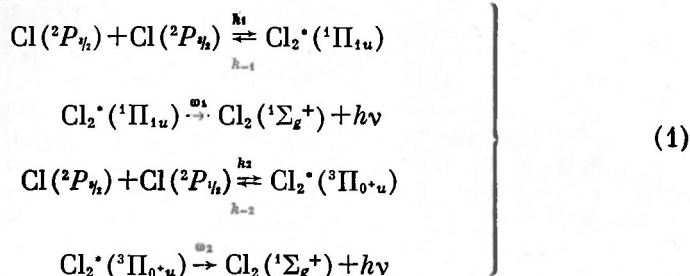
Измерения поглощательной способности в падающей и отраженной волнах на $\lambda = 441,6$ нм позволили определить концентрации молекул Cl_2 , которые хорошо коррелируют с рассчитанными значениями. Параметры газа в сопле определяли из численного расчета рекомбинирующего установившегося течения методом установления или оценочно в приближении внезапного «замораживания». Результаты исследования кинетики излучения, особенности методики измерений и анализ экспериментальных значений абсолютных интенсивностей излучения приведены в [1, 2]. Спектральное распределение излучения частично диссоциированного хлора в области торможения представлено на рис. 1. Как и за фронтом падающей ударной волны [3] в излучении в этой области наблюдается два максимума около 600 и 900 нм. При падении температуры в соплах происходит перераспределение интенсивности излучения в сторону длинноволновой части спектра и смещение длинноволнового максимума в инфракрасную область — к $\lambda \approx 1000$ нм.

Интенсивность излучения хлора в сопле 3 на расстоянии $x = 2,5$ мм от критического сечения плавно нарастает от $\lambda = 600$ нм до 1000 нм, затем резко спадает. Распределение интенсивности излучения вдоль потока в сверхзвуковом сопле исследовалось для всех сопел. Измерялось интегральное излучение $I_1(x)$, инфракрасная часть его в области $\lambda = 1000$ нм — $I_2(x)$ и коротковолновое излучение в области $\lambda = 500$ нм — $I_3(x)$. На рис. 2 представлена характерная зависимость $I_2(x)$ для сопла 3. Отметим следующие закономерности изменения интенсивности излучения вдоль по потоку. Удельная, в пересчете на единицу объема или пло-

пада боковой поверхности, интенсивность излучения неравновесного рекомбинирующего потока хлора в сверхзвуковом сопле оказывается немонотонной функцией расстояния от критического сечения для $I_1(x)$ и $I_2(x)$. Сначала с ростом x интенсивность излучения падает (см. рис. 2), затем имеется минимум с последующим нарастанием интенсивности свечения, а в дальнейшем — опять падение интенсивности. По мере увеличения скорости охлаждения при переходе к соплам с меньшим характерным масштабом указанная немонотонность проявляется более резко. Интенсивность коротковолновой компоненты излучения $I_3(x)$ монотонно падает, начиная от критического сечения сопла.

Изложенные экспериментальные материалы и особенности поведения излучения хлора в сверхзвуковых потоках можно объяснить в рамках представлений о реакциях рекомбинации атомов [4–6]. Рассмотрим возможные механизмы фоторекомбинации, основываясь на кривых потенциальной энергии молекулы хлора. Считаем, что в излучении $^3\Pi$ -мультиплета участвует в основном $^3\Pi_{0^+u}$ -состояние Cl_2 (переход $^3\Pi_{0^+u} - ^1\Sigma_g^+$ наиболее разрешенный).

Прямая фоторекомбинация (двухчастичный механизм) атомов представляет собой непосредственный переход квазимолекулы, образуемой при столкновениях атомов, из состояний непрерывного спектра ($^3\Pi_{0^+u}$ - или $^1\Pi_{1u}$ -состояний) на колебательные уровни основного состояния (излучательная стабилизация квазимолекул)



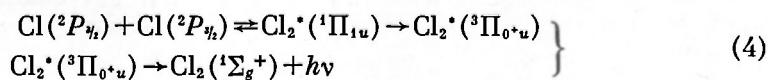
Здесь k_1, k_2 — константы скорости двухчастичной рекомбинации в $^1\Pi_{1u}$ - и $^3\Pi_{0^+u}$ -состояния, k_{-1}, k_{-2} — константы скорости распада молекулы в $^1\Pi_{1u}$ - и $^3\Pi_{0^+u}$ -состояниях, ω_1 и ω_2 — вероятности радиационного распада $^1\Pi_{1u}$ - и $^3\Pi_{0^+u}$ -состояний. Интегральную интенсивность излучения для $^1\Pi_{1u}$ -состояния в этом случае можно представить в виде

$$I_A^{(2)} = \frac{k_1 \omega_1}{\omega_1 + k_{-1}} [\text{Cl}]^2 = k_A^{(2)} [\text{Cl}]^2 \quad (2)$$

где $k_A^{(2)}$ — константа скорости двухчастичной фоторекомбинации в $^1\Pi_{1u}$ -состояние. Аналогично и для $^3\Pi_{0^+u}$ -состояния

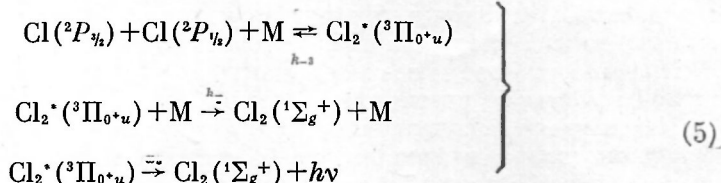
$$I_B^{(2)} = \frac{k_2 \omega_2}{\omega_2 + k_{-2}} [\text{Cl}] [\text{Cl}^*] = k_B^{(2)} [\text{Cl}] [\text{Cl}^*] \quad (3)$$

Образование электронно-возбужденных молекул при столкновениях атомов может происходить посредством безызлучательного неадиабатического перехода из состояний непрерывного спектра в связанные состояния $^3\Pi_{0^+u}$ молекулы Cl_2 по механизму инверсной преддиссоциации



Интегральная интенсивность излучения в этом случае записывается аналогично (2).

В результате тройных соударений с частицами газа или стенкой (ударная стабилизация) образуются возбужденные молекулы на колебательных уровнях $^3\Pi_{0^+u}$ -состояния молекулы Cl_2 , которые, высвечивая фотон, переходят в основное электронное состояние по механизму трехчастичной фоторекомбинации



Здесь k_3 — константа скорости трехчастичной рекомбинации, k_{-3} — константа скорости распада молекулы Cl_2 в $^3\Pi_{0^+u}$ -состоянии, k_T — константа скорости тушения Cl_2 в $^3\Pi_{0^+u}$ -состоянии, ω_3 — вероятность радиационного распада Cl_2 в $^3\Pi_{0^+u}$ -состоянии. Интегральная интенсивность излучения в этом случае может быть записана в виде

$$I^{(3)} = \frac{\omega_3 \cdot k_3 [\text{M}]}{\omega_3 + (k_{-3} + k_T) [\text{M}]} [\text{Cl}] [\text{Cl}^*] \quad (6)$$

а при достаточно больших концентрациях $[\text{M}] \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и более, $(k_{-3} + k_T) [\text{M}] \gg \omega_3$ и тогда $I^{(3)}$ не зависит от концентрации $[\text{M}]$

$$I^{(3)} = \frac{\omega_3 \cdot k_3}{k_{-3} + k_T} [\text{Cl}] [\text{Cl}^*] \quad (7)$$

где $k^{(3)}$ — константа скорости трехчастичной фоторекомбинации.

Оценку констант скорости фоторекомбинационных процессов проводили по формулам (2), (3) и (7). Значения абсолютных интенсивностей брали из эксперимента, а концентрации атомов хлора рассчитывали, исходя из начальных условий. Рассмотрим спектральную область излучения $\lambda \approx 520 \text{ нм}$ (рис. 1). Она соответствует двухчастичной рекомбинации в $^3\Pi_{0^+u}$ - или $^1\Pi_{1u}$ -состояния Cl_2 . Для параметров в области торможения потока $T=2800 \text{ К}$, $[\text{Cl}] = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ найдем, что $k_B^{(2)} = 3,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}/\text{с}$. Сравнение с теоретической оценкой $k_B^{(2)}$ [4, 5] показывает, что $^3\Pi_{0^+u}$ -состояние вносит незначительный вклад в спектральное распределение интенсивности излучения. Если связать максимум излучения при $\lambda=600 \text{ нм}$ с $^1\Pi_{1u}$ -состоянием, то тогда вклад $^1\Pi_{1u}$ - и $^3\Pi_{0^+u}$ -состояний Cl_2^* в спектральное распределение можно представить пунктирными линиями, приведенными на рис. 1. Ниже приведены параметры исследуемых потоков и значения констант фоторекомбинации $k_A^{(2)}$ и $k^{(3)}$ в отраженной ударной волне, в соплах № 1 и № 3:

x , мм	Сопло № 1				Сопло № 3
	2	2,5	6,5	3	
T , К	2800	2300	1700	1300	300–400
$10^{-18} n$, см^{-3}	3,3	4,7	2,9	1,7	0,3–0,37
$10^{19} k_B^{(2)}$, $\text{см}^3/\text{с}$	4,5	3,4	—	—	—
$10^{19} k^{(3)}$, $\text{см}^3/\text{с}$	1,1	4,8	1,6	1,5	16 000

Сравнение полученных величин с теоретическими [4, 5] показывает, что механизм инверсной преддиссоциации не играет существенной роли в условиях наших экспериментов. Результаты по двухчастичной фоторекомбинации в $^1\Pi_{1u}$ -состоянии находятся в хорошем согласии с оценкой [5] ($k_A^{(2)}_{\text{теор}} = 1,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$), а величина $k^{(3)}$ удовлетворительно согласуется с рассчитанной [4, 5] при высоких температурах ($k^{(3)}_{\text{теор}} = 10^{-20} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $T=4000 \text{ К}$), однако на три порядка превышает оценку $k^{(3)}_{\text{теор}} = 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T=300 \text{ К}$.

Теперь рассмотрим распределение интенсивности излучения хлора вдоль потока в сверхзвуковых соплах (рис. 2). Легко показать¹ [2], что в квазистационарном приближении концентрация электронно-возбужденных молекул хлора, заселяющих самые низкие состояния ³П-мультиплета путем рекомбинации определяется выражением

$$[\text{Cl}_2(^3\Pi)] = \frac{[\text{Cl}]^2/K^*}{1 + \sum k_{T,i}[\text{M}_i]/K_{-i}^*[\text{M}_i]} \quad (8)$$

где K^* — константа равновесия $2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(^3\Pi)$, M — третье тело, в нашем случае — Cl и Cl_2 . В областях, где

$$\sum K_{-i}^*[\text{M}_i] \gg \sum k_{T,i}[\text{M}_i] \quad (9)$$

между состояниями ³П-мультиплета и диссоциированными состояниями существует равновесие $[\text{Cl}_2(^3\Pi)] = [\text{Cl}]^2/K^*$. Учитывая, что за излучение в ближней ИК-области отвечает ³П_{0+u}-состояние, находим

$$J_2 \sim [\text{Cl}_2(^3\Pi_{0+u})] \sim \exp(3500/T) [\text{Cl}]^2. \quad (10)$$

Такая зависимость от температуры и концентрации поясняет наличие минимума и дальнейший рост интенсивности рекомбинационного излучения вдоль потока (см. рис. 2). Однако находится такое расстояние от критического сечения, при котором температуры малы и неравенство (9) изменяется на противоположное и концентрация $[\text{Cl}_2(^3\Pi_{0+u})]$, определяющая абсолютную величину интенсивности, монотонно начинает спадать. Это и означает, что на разных расстояниях от критического сечения в зависимости от параметров потока происходит смена механизмов распада $\text{Cl}_2(^3\Pi)$: вблизи критического сечения преобладает диссоциация, а на больших расстояниях — тушение электронного возбужденного состояния. Такие же характерные закономерности были получены при использовании численного расчета рекомбинирующего установившегося течения в исследуемых соплах [2]. Смещение максимума спектрального распределения в инфракрасную область в сопле, как и его сужение свидетельствуют о наличии эффективной колебательной релаксации в возбужденном ³П_{0+u}-состоянии хлора.

Наконец, из измерений абсолютной интенсивности перехода $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ³П_{0+u} → $v'' = 15$ ³Σ_g⁺, связанной с факторами Франка — Кондона $a_{v',v''}$ и концентрацией $[\text{Cl}_2(v' \text{ } ^3\Pi_{0+u})]$ соотношением $J = a_{v',v''} \tau_{v'}^{-1} [\text{Cl}_2(v' \text{ } ^3\Pi_{0+u})]$ и расчета концентрации $[\text{Cl}_2(v' = 0, \text{ } ^3\Pi_{0+u})]$ в условиях наших экспериментов при наличии химического равновесия, нам удалось получить оценку радиационного времени жизни $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ³П_{0+u}-состояния, которое оказалось равным $\tau_{v'} = 38$ мкс. Полученная величина является оценочной, так как при высоких температурах в области 1000 нм может вносить вклад ¹П_{1u}-электронно-возбужденное состояние молекулы хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belokrinitskij N. S., Kernajitskij L. A., Kochelap V. A., Spak M. T. Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 134.
2. Белокриницкий Н. С., Кернажицкий Л. А., Кочелап В. А., Шпак М. Т. Квантовая электроника, 1982, т. 9, № 2, с. 297.
3. Белокриницкий Н. С., Кернажицкий Л. А., Романенко В. И., Шпак М. Т. Укр. физ. журн., 1977, т. 22, № 6, с. 908.
4. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В. В кн.: Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1976, вып. 3, с. 130.
5. Курманалиева Г. Д., Шляпников Г. В., Шмагов И. П. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, № 5, с. 850.
6. Измайлов И. А., Кочелап В. А. Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 2543.

¹ Теоретический анализ заселенностей $\text{Cl}_2(^3\Pi)$ выполнен Кочелапом В. А.