

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

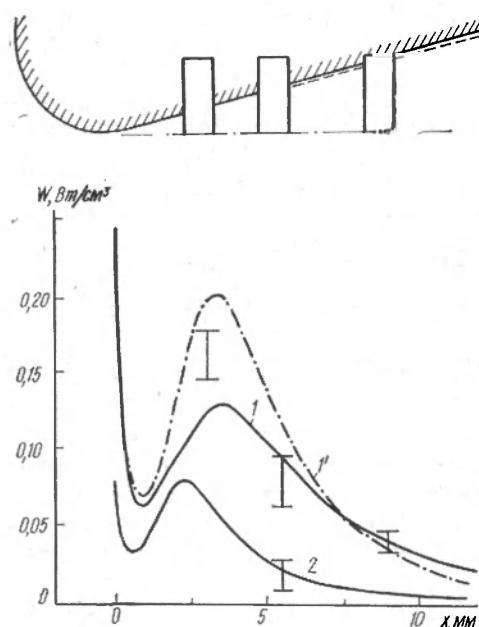
УДК 535.343.533.9

Л. А. Кернажицкий, В. Е. Носенко, В. В. Наумов,
И. А. Измайлов, В. А. Кочелав

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ЭЛЕКТРОННОЙ КИНЕТИКИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВЕРХЗВУКОВЫХ ПОТОКОВ

Исследование реакций излучательной рекомбинации, протекающих в условиях высоких неравновесных концентраций рекомбинирующих частиц (10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$), было начато в работах [1, 2]. В этих работах были обнаружены качественно новые особенности рекомбинационного излучения, достигнута рекордно высокая удельная мощность неравновесного излучения молекулы Cl_2 в ближнем ИК-диапазоне (до 0,1 Вт/см 3). Для исследования хемилюминесценции использовался следующий метод. Высокие плотности атомов получались при термической диссоциации Cl_2 в ударной трубе. Неравновесность создавалась при охлаждении газа в мелкомасштабных соплах. В результате реализовался поток с высокими неравновесными концентрациями Cl , рекомбинация которых сопровождалась интенсивной хемилюминесценцией.

В настоящей работе сообщается о количественном исследовании интенсивного рекомбинационного излучения Cl_2 . Проведены измерения поглощательной и излучательной способностей Cl_2 , равновесно нагретого в падающей и отраженной ударных волнах (ПУВ и ОУВ), что позволило определить матричные элементы фотопереходов $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ и $^3\Pi_0^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, а также проверить правильность методик диагностики параметров в ПУВ и ОУВ. В отличие от [1, 2] в настоящей работе использовалось сопло с плавным



Рассчитанные зависимости $W(x)$ для неразбавленного Cl_2 с использованием значений $\tau_{\text{Cl}}^{\text{VT}}$ из работ [7], [6] (кривые 1, 1') и для $\text{Cl}_2:\text{Ar}=1:2$ (кривая 2); вертикальные отрезки — разброс экспериментальных данных. Вверху — контур использованного сверхзвукового сопла, высота критического сечения которого 0,11 мм.

входом (рисунок), характеризующее простой картиной газодинамического течения и позволяющее рассчитать параметры этого течения. Для такого сопла проведены измерения абсолютной интенсивности излучения чистого и разбавленного аргоном Cl_2 . Сравнение экспериментальных результатов с расчетом позволило впервые определить количественные параметры кинетики интенсивной хемилюминесценции.

Исследование равновесного Cl_2 . Параметры равновесного диссоциированного Cl_2 (температура T , давление P , концентрации газа $[\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cl}]$) определялись по методике [1, 2]. Для контроля точности определения этих параметров было измерено поглощение хлором света с длиной волны $\lambda=441,6$ нм в ПУВ и ОУВ. Результаты этих измерений сопоставлялись с рассчитанными характеристиками поглощательной способности Cl_2 в ПУВ и ОУВ, совпадение результатов с точностью до 10—12 % подтвердило правильность определения параметров равновесного Cl_2 . В ПУВ было исследовано излучение Cl_2 в нескольких интервалах видимого и ближнего ИК-диапазонов. Приемниками излучения служили ФЭУ-39а и ФЭУ-62. Для выделения спектральных интервалов использовались монохроматор СРМ-2 и узкополосные интерференционные фильтры. Абсолютная калибровка проводилась с помощью лампы СИ 8-200. Погрешность абсолютных измерений составляла 40 %. В ПУВ при $T=2050$ К, $P=1,35$ атм, $[\text{Cl}_2]=2,3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ были определены следующие значения чисел фотонов, излучаемых в единицу времени единичным объемом в единичный спектральный интервал: $J_\lambda=1 \cdot 10^{21}$ фотон/(см $^4 \cdot$ с) при $\lambda=450$ нм; $J_\lambda=1,8 \cdot 10^{21}$ фотон/(см $^4 \cdot$ с) при $\lambda=500$ нм. Этим значениям J_λ соответствует рассчитанный нами матричный элемент фотоперехода ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$, равный $|\text{Re}|^2=0,22$ Д 2 . Эта характеристика, определенная по излучательной способности Cl_2 , находится в хорошем согласии с величиной $|\text{Re}|^2=0,26$ Д 2 , известной из литературы [3].

В ближнем ИК-диапазоне для фильтра с параметрами $\lambda=1008$ нм, $\Delta\lambda=16$ нм в ПУВ была найдена удельная мощность излучения $W=3,2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см 3 . Используя измеренную величину W , мы рассчитали матричный элемент фотоперехода ${}^3\Pi_{0+u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ и радиационное время жизни ${}^3\Pi_{0+u}$ -состояния: $|\text{Re}|^2=0,06$ Д 2 , $\tau_{R_{v=0}}^R=50$ мкс (v' — колебательное число, точность определения этих величин — 50 %).

Исследование рекомбинационного излучения. При исследовании излучения в сопле специальными опытами было доказано, что засветка от до- и околоскритических горячих областей потока отсутствует. На входе в сопло (в ОУВ) достигались следующие параметры: $T=3290$ К, $P=19,6$ атм, $[\text{Cl}]=4 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (Cl_2 , неразбавленный другим газом). Результаты измерения W для указанного выше фильтра приведены на рисунке для различных координат x вдоль сопла. При $x=5,5$ мм приведено также значение W для смеси $\text{Cl}_2:\text{Ar}=1:2$ при следующих параметрах на входе в сопло: $T=2630$ К, $P=19,1$ атм, $[\text{Cl}]=1,8 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Для описания электронной кинетики Cl_2 была принята модель [4], в которой учитываются 1) оптически активные ${}^3\Pi_{0+u}$ - и метастабильные ${}^3\Pi_{0-u}$, ${}^3\Pi_{1u}$, ${}^3\Pi_{2u}$ -состояния; 2) рекомбинация во все состояния ${}^3\Pi$ -мультиплета; 3) быстрая конверсия внутри мультиплета. В этих условиях конверсия не приводит к потере электронного возбуждения. Были рассчитаны характеристики потока и W в зависимости от x .

Результаты расчета определяются двумя группами параметров: 1) константами скоростей рекомбинации $k_i^{(r)}$ ($i = \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Ar}$), временами $V-T$ -релаксации τ_i^{VT} ; 2) характеристиками электронной кинетики: η — долей актов рекомбинации, обуславливающих образование молекулы Cl_2 в ${}^3\Pi$ -мультиплетном состоянии (степенью «ветвления» реакции), $k_i^{(q)}$ — эффективными константами скоростей тушения ${}^3\Pi$ -мультиплета. Полагалось $k_i^{(q)} = \gamma_i \times \times 2,3 \cdot 10^{21} T^{-2,32} e^{-31,3/T}$ см 6 /(моль $^2 \cdot$ с), $\gamma_{\text{Ar}} = 1$ [5], γ_{Cl} и γ_{Cl_2} варьировались, τ_{Ar}^{VT} , $\tau_{\text{Cl}_2}^{VT}$ брались из [6], τ_{Cl}^{VT} — из [7]. Вариация γ_{Cl} и γ_{Cl_2} показала, что при $\gamma_{\text{Cl}}, \gamma_{\text{Cl}_2} > 1$ ни при каких параметрах электронной кинетики нельзя достичь наблюдаемых значений W . Поскольку эффективность Cl, Cl_2 в качестве третьих частиц при реакции рекомбинации не меньше, чем Ar , принято $\gamma_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{Cl}_2} = 1$. Для η найдены пределы $0,25 \leq \eta \leq 0,85$. Наконец,

наилучшее согласие с экспериментальными значениями достигается при $k_{\text{Cl}}^{(0)} = k_{\text{Cl}}^{(1)} = k_{\text{Ar}}^{(0)} = 10^{-13} \cdot \eta \text{ см}^3/\text{с}$. Рассчитанная зависимость $W(x)$ для этих параметров приведена на рисунке.

Важно отметить, что определенные в данной работе параметры электронной кинетики соответствуют большой степени «ветвления» реакции и слабому тушению $^3\Pi$ -мультиплета Cl_2 . Установленные особенности кинетики хемилюминесценции являются благоприятными для образования частичной инверсии на переходах $^3\Pi_0 + u, v' = 0, 1 \rightarrow ^1\Sigma_g^+, v'' = 12, \dots, 18$ ($\lambda = 900\text{—}1200 \text{ нм}$).

Авторы благодарят С. И. Пекара и М. Т. Шпака за интерес к работе и ценные полезные замечания.

1. Предлазерные исследования рекомбинации атомов хлора / Н. С. Белокриницкий, В. А. Кочелап, Л. А. Кернажицкий, М. Т. Шпак. — Квантовая электрон., Москва, 1982, 9, № 2, с. 298—308.
2. Chemiluminescence investigation of non-equilibrium recombination of chlorine atoms in supersonic nozzles / N. S. Belokrimitskiy, L. A. Kernazitskiy, M. T. Shpak et al. — Chem. Phys. Lett., 1982, 87, N 2, p. 134—138.
3. Coxon I. A. Low-lying electronic states of diatomic halogen molecules. — Mol. Spectrosc., 1973, 1, p. 177—227.
4. Измайлов И. А., Кочелап В. А. О коэффициенте усиления света в реакциях рекомбинации атомов галогенов. — Квантовая электрон., Москва, 1980, 7, № 12, с. 2543—2551.
5. Boyd R. K., Burns G. Halogen recombination-dissociation reactions. Current status. — J. Phys. Chem., 1979, 83, N 1, p. 88—92.
6. Millican R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation. — J. Chem. Phys., 1963, 39, N 12, p. 3209—3213.
7. Thompson D. L. Monte-Carlo classical dynamical study of the $\text{Cl} + \text{Cl}_2$ and $\text{J} + \text{J}_2$ systems: Vibrational relaxation and atom-exchange reactions. — Ibid., 1974, 60, N 11, p. 4557—4567.

Ин-т физики АН УССР,
Ин-т техн. теплофизики АН УССР,
Ин-т полупроводников АН УССР,
Киев

Получено 08.05.84

Нестандартные сокращения

ВМС	Высокомолекулярные соединения
ВАНТ	Вопросы атомной науки и техники
ГОИ	Государственный оптический институт
ДАН	Доклады Академии наук
ЖТФ	Журнал технической физики
ЖЭТФ	Журнал экспериментальной и теоретической физики
ИТФ	Институт теоретической физики
ИТЭФ	Институт теоретической и экспериментальной физики
ИФ	Институт физики
КиНО	Квантовая и нелинейная оптика
ЛИЯФ	Ленинградский институт ядерной физики
НТИ	Научно-техническая информация
ОИЯИ	Объединенный институт ядерных исследований
Опт. и спектр.	Оптика и спектроскопия
ОТН	Отделение технических наук
ПТМ	Полупроводниковая техника и микроэлектроника
ПТЭ	Приборы и техника эксперимента
ТИИЭР	Труды Института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике
ТМФ	Техническая и математическая физика
УФЖ	Украинский физический журнал
УФН	Успехи физических наук
ФИАН	Физический институт Академии наук
ФНТ	Физика низких температур
ФТП	Физика и техника полупроводников
ФТТ	Физика твердого тела
ХФТИ	Харьковский физико-технический институт
ЯФ	Ядерная физика