

УДК 535.373.4

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ТУШЕНИЯ СОСТОЯНИЯ $a^3\Pi_r$ ($v'=0,1,2,3$) МОЛЕКУЛЫ СО В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СО ($X^1\Sigma^+$)

Е. Е. Иванов, Ю. З. Ионих, Н. П. Пенкин и Н. В. Чернышева

Найдены константы скорости разрушения колебательных уровней $v'=0,1,2,3$ состояния $a^3\Pi_r$ молекулы СО при столкновениях с молекулами СО в нормальном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$ для различных колебательных температур последнего. Измерения проводились в послесвечении тлеющего разряда в смеси He+0.1% СО. Колебательная температура СО T_v^x определялась из относительных заселенностей колебательных уровней ионного состояния $B^2\Sigma$, возбуждаемого в результате пеннинговской ионизации СО атомами He (2^3S_1). При изменении разрядного тока и давления смеси T_v^x менялась в пределах от 500 до 6000 К. Константы скорости тушения $a^3\Pi_2(k_{v'})$ находились из временного спада яркости полос системы Камерона ($a^3\Pi, v' \rightarrow X^1\Sigma, v'$) в послесвечении. Для данной колебательной температуры с увеличением v' от 0 до 2 $k_{v'}$ растут, но $k_3 < k_2$. С увеличением T_v^x от 500 до 6000 К константы $k_{v'}$ падают: в 1.5 раза для $v'=0$ и в 2 раза для $v'=1-3$. При наименьшей колебательной температуре наблюдается хорошее согласие $k_{v'}$ ($v'=0-2$) с результатами Тейлора и Сетсера, полученными в «текущем послесвечении».

Процессы тушения метастабильного состояния $a^3\Pi_r$ молекулы СО (первого электронного возбужденного состояния) исследовались в ряде работ [1-3]. Имеющиеся данные по константам скоростей тушения состояния $a^3\Pi$ в собственном газе получены в условиях, когда колебательная температура T_v^x основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы СО была около 300 К. В работах [2, 3] была обнаружена зависимость константы скорости тушения от колебательного квантового числа v' состояния $a^3\Pi$. Согласно Тейлору и Сетсеру [3], относительные значения констант тушения $k_{v'}$ для $v'=0, 1, 2$ равны 1.0 : 1.8 : 2.1 соответственно, а константа тушения для $v'=0$ равна $1.1 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Авторы работы [1] получили для $v'=0, 1$ одинаковые значения $k_{v'}$, равные $0.76 \cdot 10^{-10}$ см³/с.

В условиях газового разряда T_v^x может достигать 5000-7000 К. Поэтому представляет интерес выяснить зависимость константы скорости тушения $a^3\Pi$ от колебательной температуры СО.

В настоящей работе процессы тушения $a^3\Pi$ исследовались в раннем послесвечении ($t \leq 600$ мкс) положительного столба тлеющего разряда в смеси He+СО. Гелий играет роль буферного газа, замедляющего диффузию возбужденных молекул на стенку разрядной трубки и облегчающего наблюдение процессов тушения в объеме.

1. Экспериментальная установка и методика измерений

Разряд в смеси He+СО возбуждался в стеклянной трубке диаметром 32 мм и длиной 250 мм с внутренними электродами из никеля и тантала. Смесь He+0.1% СО содержалась в стальном сорокалитровом баллоне при давлении около 100 атм (~10 МПа). Суммарная концентрация всех остальных примесей, по данным спектрального и химического анализа, была менее $10^{-3}\%$. Смесь вытягивалась через игольчатый натекаль и через медный капилляр, охлаждаемый жид-

жим азотом, попадала в разрядную трубку. Давление газа в трубке измерялось прокалброванным манометрическим датчиком сопротивления МТ-6 и менялось от 0.5 до 8 тор (0.07 ÷ 1.1 кПа). Скорость потока, найденная по измеряемому падению давления на калиброванном капилляре, менялась при этом от 0.3 до 3.5 м/с.

Разряд прерывался с частотой 500 Гц. Длительность импульса тока была 1.4 мс (при этом расстояние между импульсами 600 мкс, задний фронт импульса 3 ÷ 5 мкс). Величина разрядного тока в импульсе варьировалась от 5 до 120 мА (при этом концентрация электронов, найденная из зондовых измерений, менялась в пределах 10^9 – 10^{11} см⁻³).

Перед началом измерений разрядная трубка откачивалась и обезгаживалась длительной тренировкой. В процессе эксперимента чистота условий в трубке контролировалась спектроскопически.

Как доказательство отсутствия тушающих примесей можно рассматривать также близость полученных в данной работе значений k_v при низких T_v^X к результатам работы [3].

Излучение приосевых областей положительного столба фокусировалось на щель монохроматора с дифракционной решеткой 1200 штр/мм ($\lambda_{\max} = 310$ нм, обратная дисперсия прибора 10 Å/мм). Световой поток регистрировался фотоумножителем ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Импульсы фотоумножителя подавались на стоп-вход анализатора АИ-256, на сигнальный вход которого подавалось пилообразное напряжение, синхронизованное с импульсом обрыва разряда, что позволяло записывать спад интенсивностей молекулярных полос в послесвечении. Система была прокалбрована по водородной лампе в области $\lambda = 210 \div 370$ нм.

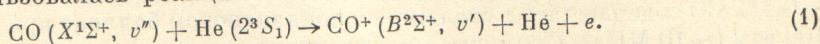
Скорости распада состояния $a^3\Pi$, $v' = 0 \div 3$ измерялись по спаду яркости полос Камерона ($a^3\Pi$, $v' \rightarrow X^1\Sigma$, v'' , переходы (0,3), (1,4), (2,5), (3,6)) (рис. 1). Сигнал фона непосредственно у канта полосы вычитался на анализаторе. Результаты обрабатывались на ЭВМ методом наименьших квадратов. На отдельной установке в аналогичных условиях измерялся распад концентрации метастабильных атомов гелия методом поглощения.

2. Измерение колебательной температуры СО

Под колебательной температурой T_v^X основного электронного состояния СО здесь понимается величина

$$T_v^X = \frac{\hbar\omega}{\ln N_0 - \ln N_1},$$

где $\hbar\omega$ — колебательный квант состояния $X^1\Sigma$, N_0 и N_1 — заселенности его колебательных уровней со значениями $v=0$ и $v=1$ соответственно. Определяемая таким способом T_v^X имеет смысл только для уровней с $v=0,1$. Относительно более высоких уровней можно лишь утверждать, что заселенность их должна монотонно спадать с ростом v . Для определения колебательной температуры СО ($X^1\Sigma$) использовалась реакция пеннинговской ионизации



Основной метода определения T_v^X является тот факт, что реакция (1) происходит в соответствии с принципом Франка—Кондона [4]. Поэтому, измеряя коле-

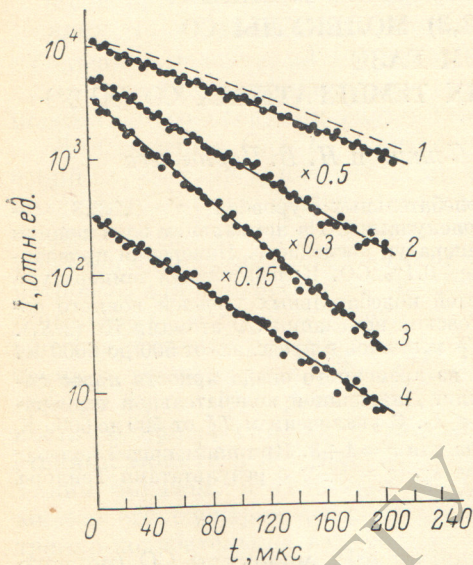


Рис. 1. Спад яркости полос системы Камерона в послесвечении ($p=4$ тор, $i_p=5$ мА). 1 — полоса (0,3), 2 — (1,4), 3 — (2,5), 4 — (3,6). Сплошные прямые проведены методом наименьших квадратов.

лос Камерона ($a^3\Pi$, $v' \rightarrow X^1\Sigma$, v'' , переходы (0,3), (1,4), (2,5), (3,6)) (рис. 1). Сигнал фона непосредственно у канта полосы вычитался на анализаторе. Результаты обрабатывались на ЭВМ методом наименьших квадратов. На отдельной установке в аналогичных условиях измерялся распад концентрации метастабильных атомов гелия методом поглощения.

бательную температуру состояния $B^2 \Sigma$ (CO^+) по относительным яркостям полос первой отрицательной системы (1 OC) CO^+ ($B^2 \Sigma \rightarrow X^2 \Sigma$) с различных колебательных уровней $B^2 \Sigma$, можно восстановить T_v^x . Идея и процедура этого метода и экспериментальное обоснование его применимости даны в работах [4, 5].

В нашей работе заселенность колебательных уровней состояния $B^2 \Sigma$, обусловленная реакцией (1), определялась путем анализа послесвечения полос 1 OC (переходы (0,2), (1,3), (2,4)). Типичный вид кривых спада яркости полос 1 OC $v'=0,1$ приведен на рис. 2. Видно, что начиная с момента времени $t \approx 50$ мкс после обрыва разряда распад состояния $B^2 \Sigma$ является чисто экспоненциальным. Постоянная времени этой экспоненты совпадает с точностью 5–10% с временем жизни He (2^3S_1) в этих условиях, найденным методом поглощения.

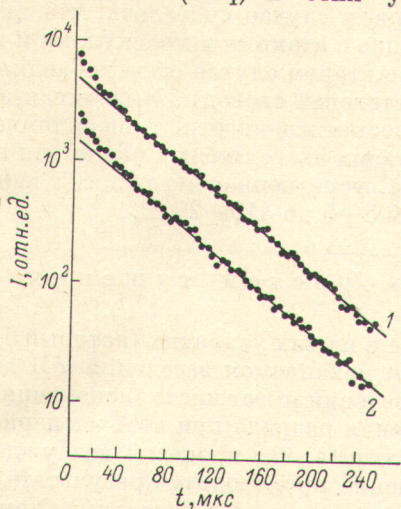


Рис. 2. Спад яркости полос первой отрицательной системы CO^+ , $p=2$ тор, $i_p=10$ мА.
1 — полоса (0, 2), 2 — (1, 3).

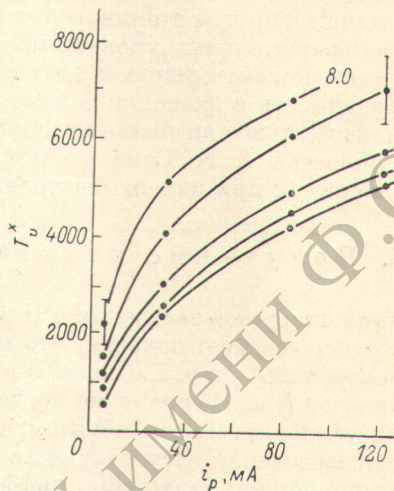


Рис. 3. Зависимость колебательной температуры $T_v^x \text{ CO}$ ($X^1 \Sigma$) от условий эксперимента. Цифрами на рисунке обозначено давление смеси в торах.

Экстраполяция экспоненты дает значение заселенности $B^2 \Sigma$ в разряде, обусловленное реакцией (1). Найденные таким образом относительные заселенности уровней $B^2 \Sigma$ $v'=0, 1, 2$ с точностью 10–15% укладывались на больцмановское распределение с температурой T_v^B , по которой и восстанавливалась T_v^x . Параллельность кривых распада уровней $B^2 \Sigma$, $v'=0, 1$ при $t=60 \div 240$ мкс говорит о том, что колебательная температура T_v^x остается постоянной в течение этого времени. Этот факт согласуется с тем, что, по оценкам, время релаксации T_v^x в условиях эксперимента составляет величину ≥ 1 мс (при этих оценках полагалось, что колебательно-возбужденные молекулы CO в смеси с He гибнут в основном при ударе о стенку [6]). Температура газа, необходимая для расчета T_v^x [4], находилась методом, описанным ниже.

Результаты измерений T_v^x приведены на рис. 3. Случайные ошибки определения T_v^x составляют 10–15%.

Для проверки надежности использованного метода определения колебательной температуры полученные значения ее сравнивались со значениями, найденными из относительных заселенностей уровней $B^1 \Sigma$, $v'=0,1$, измеряемых по яркости полос системы Ангстрема ($B^1 \Sigma \rightarrow A^1 \Pi$) [6]. Сравнение проводилось для смеси $\text{He}+0.8\% \text{ CO}$, в которой эффективно возбуждается как 1 OC , так и система Ангстрема. Давление газа выбиралось достаточно низким ($p_{\text{CO}} \leq 8$ мтор), чтобы можно было пренебречь пленением резонансного излучения на полосах системы $B^1 \Sigma \rightarrow X^1 \Sigma$. Сравнение T_v^x производилось в интервале от 1500 до 3800 К, при этом различие результатов, полученных двумя методами, составляло 300 К. Это различие находится в пределах ошибок измерений.

3. Температура газа в разряде

Температура газа находилась из решения уравнения теплопроводности. Вблизи стенки разрядной трубки температура газа считалась равной температуре стенки, измеренной термопарой. Доля энергии электронов δ , рассеиваемая в виде тепла в объеме, вычислялась исходя из функции распределения электронов по энергиям, рассчитанной Кочетовым и Певговым для условий этой работы. Методика расчета функции распределения описана в [7]. Вычисление δ осложняется тем, что трудно определить, какая доля энергии, которую тратят электроны на возбуждение колебательных и электронных состояний частиц, переходит затем в объеме в тепло в результате неупругих столкновений. Поэтому находились оценки δ снизу и сверху. В первом случае считалось, что вклад в δ дают лишь упругие столкновения электронов с атомами и молекулами и возбуждение вращательных уровней молекул. Во втором случае сюда добавлялось возбуждение колебательных и электронных степеней свободы. Вызванная этим неопределенность в значении δ приводит к неопределенности газовой температуры, максимальное значение которой в условиях эксперимента равно для приосевых областей 30 К. Сама же температура, усредненная по области наблюдения, меняется при изменении условий от 305 ± 5 до 410 ± 20 К.

4. Получение констант скоростей тушения

Анализ процессов заселения $a^3\Pi$ в разряде в наших условиях (который будет опубликован позднее) показал, что основным механизмом заселения $a^3\Pi$ является электронный удар. Распад $a^3\Pi$ в послесвечении имеет чисто экспоненциальный характер (рис. 1) сразу же после включения разряда при всех экспериментальных условиях. Таким образом, можно считать, что процессы возбуждения $a^3\Pi$ в послесвечении отсутствуют, а разрушение происходит в результате следующих процессов: излучения, диффузии и столкновений с частицами, концентрация которых не меняется во времени. Поскольку радиационное время жизни $a^3\Pi$ значительно больше измеренной постоянной времени распада τ , можно записать

$$\frac{1}{\tau} = \alpha_{a^3\Pi}^a + k_{v'} \cdot N_{CO} + k'_{v'} \cdot N_{He},$$

где $\alpha_{a^3\Pi}^a$ — скорость диффузии, N_{CO} , N_{He} — концентрация молекул CO и атомов He в смеси соответственно, $k_{v'}$ — константа тушения состояния $a^3\Pi$ в собственном газе, $k'_{v'}$ — константа тушения атомами He. Для оценки $k'_{v'}$, помимо измерений в смеси 0.1% CO проводились измерения в смеси He+0.6% CO. При одинаковых абсолютных концентрациях CO и отличающихся в шесть раз парциальных давлениях He постоянные времени распада $a^3\Pi$ различались менее чем на 10%, что не превышает ошибок измерений. Отсюда получаем $k'_{v'} \leq 10^{-14}$ см³/с, что совпадает с оценкой [8]; отсюда также следует, что третьим слагаемым в правой части уравнения (2) можно пренебречь. Коэффициент диффузии CO ($a^3\Pi$) в гелии брался равным 660 см²/с. тор [9]. При полном давлении смеси $p \geq 2$ тор диффузией в уравнении (2) можно пренебречь.

При определении N_{CO} учитывался разогрев газа в разряде.

5. Результаты и обсуждение

Значения $k_{v'}$, $v' = 0 \div 3$, полученные из уравнения (2), приведены на рис. 4 как функции колебательной температуры основного состояния CO. Ошибка определения $k_{v'}$ с учетом неточности расчета газовой температуры составляет около 10%. На рис. 4 приведены также значения $k_{v'}$, полученные в работах [1, 3] при $T_v^x = 300$ К.

Наилучшим образом наши результаты согласуются с данными [3] ($v' = 0, 1, 2$). Так же как и в [3], с увеличением v' $k_{v'}$ растут, однако из наших результатов следует, что этот рост немонотонный ($k_{v'=2} > k_{v'=3}$).

Неожиданным результатом является спад всех $k_{v'}$ с ростом T_v^x . При увеличении T_v^x от 500 до 6000 К $k_{v'}$ для $v'=0$ падает в 1.5 раза, для $v'=1, 2, 3$ примерно в два. Частично этот спад может быть связан с уменьшением концентрации СО ($X^1\Sigma$) при больших токах и давлениях, т. е. при больших T_v^x вследствие разложения СО (продукты разложения и последующих химических реакций могут тушить СО ($a^3\Pi$) менее эффективно, чем это делают молекулы СО [3]). Маловероятно, чтобы влияние этого процесса было значительным, так как в этом случае степень разложения СО должна превышать 50%. Данные по диссоциации

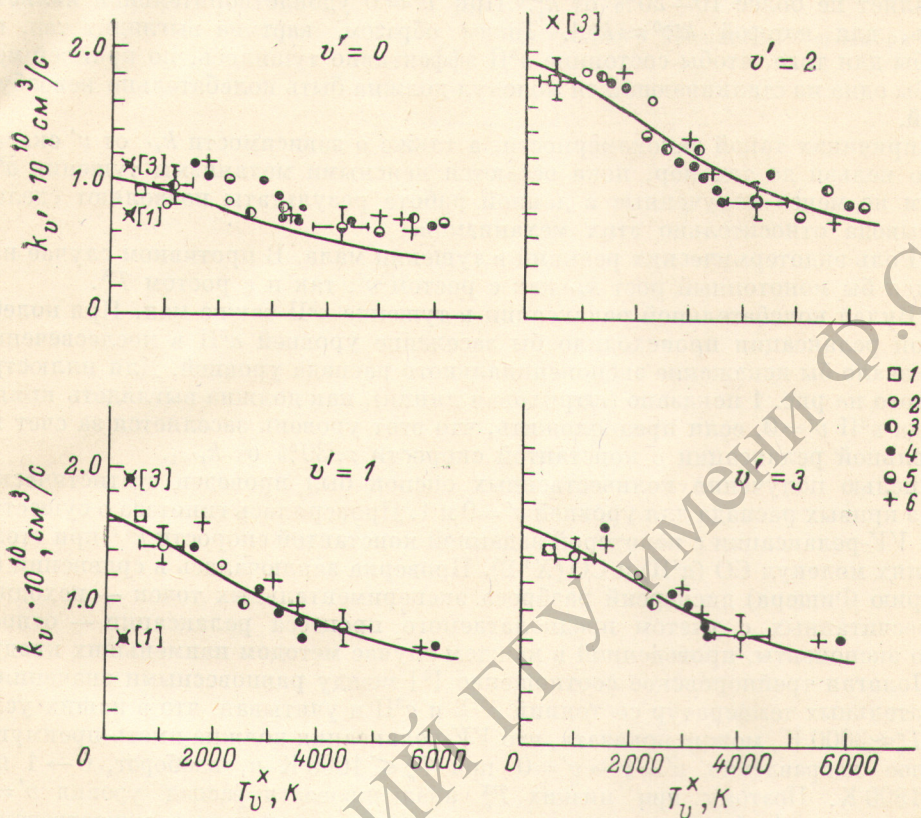


Рис. 4. Зависимость $k_{v'}$ ($v'=0-3$) от колебательной температуры T_v^x .

1 — $p=0.5$ тор, $i_p=20$ мА; 2 — 1 тор, $10+20$ мА; 3 — 2 тор, $20+100$ мА; 4 — 4 тор, $5+100$ мА; 5 — 8 тор, $5+80$ мА; 6 — измерения при уменьшенной в 10 раз скорости прокачки смеси (2+6 тор, $10+40$ мА).

СО в смеси 0.1% СО в гелии в литературе отсутствуют, однако в смеси, содержащей 3–10% СО в гелии, она в условиях, близких к нашим, не превышает 5–10% [10, 11] даже при скоростях прокачки смеси почти на порядок меньше нашей. Для подтверждения этого нами проводились дополнительно измерения при уменьшенных (до 10 раз) скоростях прокачки смеси. Уменьшение скорости прокачки при неизменных давлении и токе должно было, как показали оценки, увеличить степень разложения СО. Действительно, яркость полос CO_2^+ и C_2 при этом заметно (до двух раз) возрастала. В то же время скорость распада уровней $a^3\Pi$ оставалась с точностью 10% неизменной.

Спад $k_{v'}$ с ростом T_v^x не может быть связан также с ростом газовой температуры при увеличении тока и давления. По данным работы [9], константа скорости тушения $a^3\Pi$ молекулами СО с увеличением температуры газа от 77 до 300 К растет (примерно как $T^{0.4}$). Экстраполяция этой закономерности на область температур 300–400 К дает в наших условиях рост констант $k_{v'}$ на 10–15% при увеличении T_v^x от 500 до 6000 К.

Наблюдаемое уменьшение $k_{v'}$ с ростом T_v^x означает, что колебательно возбужденные молекулы СО менее эффективно тушат $a^3\Pi$, чем невозбужденные.

Можно рассмотреть простейшую модель, которая описывает предельный случай: в тушении $a^3\Pi$ участвуют только молекулы CO в нормальном состоянии, а константы скорости тушения $a^3\Pi$ колебательно-возбужденными молекулами равны нулю. Тогда $k_{v'}$ должны падать с ростом T_v^X пропорционально убыли концентрации нормальных молекул, т. е. как $[1 - \exp(-\hbar\omega/T_v^X)]$ (сплошные кривые на рис. 4). Для всех случаев, кроме $v'=0$, эта модель удовлетворительно описывает эксперимент. Более детальный анализ методом наименьших квадратов показывает, что для уровней $v'=1-3$ константа тушения молекулой CO ($X^1\Sigma, v=1$) $k_{v'}^{v=1}$ составляет не более 10-20% от $k_{v'}^{v=0}$. При $v'=0$ удовлетворительной является модель, для которой $k_{v'}^{v=0} \approx k_{v'}^{v=1}$. Таким образом, картина выглядит так, как если бы для того, чтобы состояние $a^3\Pi$ эффективно тушилось, по крайней мере хотя бы одна из сталкивающихся молекул должна быть колебательно невозбужденной.

О причинах такой закономерности, а также о зависимости $k_{v'}$ от v' сказать ничего нельзя до тех пор, пока остаются неясными механизмы тушения $a^3\Pi$.

Тем не менее полученные в данной работе результаты позволяют сделать три вывода относительно этих механизмов.

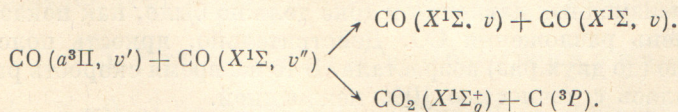
1. Роль эндотермических реакций в тушении мала. В противном случае наблюдался бы монотонный рост $k_{v'}$, как с ростом v' , так и с ростом T_v^X .

2. Вклад колебательной релаксации в тушение $a^3\Pi$ также мал. При колебательной релаксации происходило бы заселение уровней $a^3\Pi$ в послесвечении, что вызвало бы искажение экспоненциального распада уровней. Для иллюстрации этого на рис. 1 показано (штриховая линия), как должна выглядеть кривая распада $a^3\Pi$ $v'=0$, если предположить, что этот уровень заселяется за счет колебательной релаксации с константой скорости $\approx 30\%$ от $k_{v'=1}$.

С целью получения количественных оценок был проведен статистический анализ кривых распада для уровней $v'=0$ и 1. Проверилась гипотеза о существовании VV-релаксации с некоторой заданной константой скорости k^{VV} при столкновениях молекул CO ($a^3\Pi$) и CO ($X^1\Sigma$). Проверка заключалась в сравнении (по критерию Фишера) дисперсий разброса экспериментальных точек — исходных и пересчитанных с учетом предполагаемого процесса релаксации — относительно экспоненты, проведенной в каждом случае методом наименьших квадратов. Полагая трейноровское соотношение [4] между равновесными значениями колебательных температур состояний $X^1\Sigma$ и $a^3\Pi$ и учитывая, что в наших условиях $T_v^a \approx 3000$ К, можно показать, что VV-релаксация должна иметь преимущественное направление $v'=1 \rightarrow v'=0$ при $T_v^X \leq 1000$ К и, наоборот, $0 \rightarrow 1$ при $T_v^X \geq 1500$ К. Поэтому при низких T_v^X анализировался распад уровня $v'=0$, при высоких — $v'=1$. Анализ позволяет отвергнуть гипотезу о существовании VV-процессов с $k^{VV}(0 \rightarrow 1) = 0.25 \cdot 10^{-10}$ см³/с на уровне значимости 0.05. Другими словами, с вероятностью, не меньшей 95%, $k^{VV}(0 \rightarrow 1) \leq 25\%$ от $k_{v'=0}$. По принципу детального равновесия это эквивалентно неравенству $k^{VV}(1 \rightarrow 0) < 0.6 \cdot 10^{-11}$ см³/с, или $\leq 8\%$ от $k_{v'=1}$.

Таким же способом получается оценка для константы скорости VT-релаксации с участием молекул CO ($X^1\Sigma$): $k^{VT}(1 \rightarrow 0) < 0.15 \cdot 10^{-10}$ см³/с или $\leq 20\%$ от $k_{v'=1}$. На малую роль релаксационных процессов с участием атомов гелия указывалось выше (см. разд. 4).

3. Процессами, не противоречащими полученным результатам, являются [3]



Авторы выражают благодарность М. О. Буланину за обсуждение результатов и И. В. Кочетову и В. Г. Певгову за расчет функции распределения электронов по энергиям.

Л и т е р а т у р а

- [1] T. G. Slanger, G. Black. J. Chem. Phys., 55, 2164, 1971.
 [2] R. A. Young, G. Volkenburgh. J. Chem. Phys., 55, 2990, 1971.
 [3] G. W. Taylor, D. W. O. Setser. J. Chem. Phys., 58, 4840, 1973.

- [4] S. J. Young. *J. Chem. Phys.*, 58, 1603, 1973.
- [5] S. J. Young, K. P. Hogn. *J. Chem. Phys.*, 57, 4835, 1972.
- [6] Ю. З. Ионих, А. Л. Куранов, Н. П. Пенкин, В. Ф. Шарков. *Письма ЖТФ*, 4, 246, 1978.
- [7] Ю. Б. Конев, И. В. Кочетов, В. С. Марченко, В. Г. Певгов, В. Ф. Шарков. Основные характеристики электрического разряда в плазме СО-лазеров. *Препринт ИАЭ-2810*, М., 1977.
- [8] T. S. Wauchor, H. C. Brodia. *J. Chem. Phys.*, 56, 330, 1972.
- [9] W. S. Clark, D. W. Setser. *Chem. Phys. Lett.*, 33, 71, 1975.
- [10] Э. А. Трубачеев. *Тр. ФИАН*, 102, 3, 1977.
- [11] K. M. D'A mico, A. L. S. Smith. *J. Phys. D*, 10, 261, 1977.

Поступило в Редакцию 29 сентября 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини