

## ОХЛАЖДЕНИЕ СВЕТОМ ГАЗОФАЗНЫХ РЕКОМБИНИРУЮЩИХ СРЕД

Б. М. Антillenко и В. В. Тарасенко

Получено пороговое условие для фотостимулированной рекомбинации атомов при тепловой накачке реакционных сред.

Ранее одним из авторов совместно с В. Б. Николаевым было получено пороговое условие фотостимулированной рекомбинации атомов, получающихся вследствие фотодиссоциации молекул [1]. При выполнении этого условия в реакторе происходит эффективное преобразование энергии излучения накачки в энергию светового поля, резонансного по частоте спонтанной хемилюминесценции [2]. Данная работа посвящена выяснению условий, при которых воздействием световых потоков, резонансных хемилюминесценции, можно осуществить эффективное преобразование энергии тепловой накачки в энергию потоков, стимулирующих реакцию. Исследуется следующая физическая ситуация: разогретый рекомбинирующий газ расширяется адиабатически, причем к моменту включения стимулирующего поля релаксация поступательных и вращательных степеней свободы закончена, а распределение по колебательным энергиям  $\rho$  близко к исходному равновесному.

Исходным для исследования проблемы служит стационарное уравнение диффузии изображающих точек по энергетическим уровням, описывающее релаксацию колебательной степени свободы стабильных молекул

$$\frac{dJ(E)}{dE} = 0. \quad (1)$$

Здесь поток

$$J(E) = -Z_0 P_{10} E \left[ \frac{1 - e^{-\theta}}{\theta} \frac{1}{kT} \rho(E) + \frac{1 + e^{-\theta}}{2} \frac{d}{dE} \rho(E) \right].$$

$Z_0$  — число газокинетических соударений с инертными атомами теплового резервуара,  $P_{10}$  — вероятность колебательного перехода  $v=1 \rightarrow v=0$  на одно соударение,  $\rho(E) dE$  — вероятность обнаружить систему релаксирующих молекул в любых состояниях, энергия которых близка к  $E$  и заключена в интервале  $dE$ ,  $\theta = \hbar \omega / kT$ .

Выделяя из энергетического пространства стабильных молекул уровень  $R$ , на который осуществляется фотосброс квазимолекул, и уровень  $G$ , выше которого существенно процессы термодиссоциации и темновой рекомбинации, задачу по определению  $\rho$  можно описать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dJ_1}{dE} = 0, \quad J(E_0) = 0, \quad E_0 \leq E < E_R, \\ \frac{dJ_2}{dE} = 0, \quad J(E_R) = -J_\Phi, \quad E_R \leq E \leq E_G, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\frac{dJ_3}{dE} + \text{dis}(E) \rho_2(E) - \text{rec}(E) N_A^2 \langle \sigma v \rangle \tau = 0, \quad J(E_G) = J_\Phi, \quad E_G \leq E \leq E_D.$$

Здесь  $J_\phi$  — число фотоиндуцированных актов стабилизации квазимолекул в единицу времени,  $\langle \sigma \nu \rangle \tau$  — константа скорости (по порядку величины равная объему молекулы  $\sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>) образования квазимолекул из атомов, концентрация которых  $N_A$ ,  $\text{dis}(E)$  и  $\text{rec}(E)$  — микроскопические константы скоростей элементарных процессов диссоциации и темновой рекомбинации,  $E_D$  — энергия диссоциации молекул. В (2) фотохимический канал реакции учтен выбором граничного условия, а темновые химические процессы включены в самодиффузионное уравнение.

Из первых двух уравнений (2) следует

$$\rho_1(E) = A e^{\frac{k_1 E}{k_2}}, \quad E_0 \leq E \leq E_R$$

и

$$\rho_2(E) = e^{\frac{k_1 E}{k_2}} \left( A + \frac{J_\phi}{Z_0 P_{10} k_2} \int_{E_R}^{E_G} e^{-\frac{k_1 E'}{k_2}} \frac{dE'}{E'} \right), \quad E_R \leq E \leq E_G,$$

где  $k_1 = -(1 - e^{-\theta}) / \theta kT$ ,  $k_2 = (1 + e^{-\theta}) / 2$ , а  $A$  — постоянная интегрирования.

Интегрируя третье уравнение (2) по  $E$  в пределах от  $E_G$  по  $E_D$  и вводя феноменологические константы скоростей рекомбинации  $k_{\text{рек}}$ ,

$$k_{\text{рек}} = \langle \sigma \nu \rangle \tau \int_{E_0}^{E_D} \text{rec}(E) dE$$

и диссоциации  $k_{\text{дис}}$ ,

$$k_{\text{дис}} \int_{E_0}^{E_D} \rho(E) dE = \int_{E_G}^{E_D} \text{dis}(E) \rho_2(E) dE,$$

получим

$$\int_{E_0}^{E_D} \rho(E) dE = \frac{J_\phi}{M k_{\text{дис}}} + \frac{1}{K_{\text{равн.}}} N_A^2, \quad (3)$$

где  $M$  — концентрация частиц термостата,  $K_{\text{равн.}} = k_{\text{дис}} / k_{\text{рек}}$ . Воспользовавшись (3) и приближенным равенством

$$\int_{E_G}^{E_D} \rho_2(E) dE \approx \frac{\rho_2(E_G)}{2} (E_D - E_G) = \rho_2(E_G) \frac{\Delta E}{2},$$

можно определить постоянную  $A$

$$A = \frac{1}{\gamma K_{\text{равн.}}} N_A^2 + \frac{J_\phi}{\gamma} \left( \frac{1}{M k_{\text{дис.}}} - T_{R-G} - T_{G-D} \right),$$

где

$$T_{R-G} = \frac{1}{Z_0 P_{10} k_2} \int_{E_R}^{E_G} e^{\frac{k_1 E}{k_2}} \int_{E_R}^E e^{-\frac{k_1 E'}{k_2}} \frac{dE'}{E'} dE$$

время диффузионного прохождения интервала энергии  $(E_R, E_G)$ ,

$$T_{G-D} = \frac{1}{Z_0 P_{10} k_2} e^{\frac{k_1 E_G}{k_2}} \frac{\Delta E}{2} \int_{E_R}^{E_G} e^{-\frac{k_1 E}{k_2}} \frac{dE}{E}$$

время диффузионного прохождения интервала  $(E_G, E_D)$ , а  $\gamma$  — статистическая сумма

$$\bar{\gamma} = e^{k_1 E_G} \left( \frac{k_2}{k_1} + \frac{\Delta E}{2} \right) - \frac{k_2}{k_1} e^{k_2 E_0} = \int_{E_0}^{E_D} e^{k_2 E} dE.$$

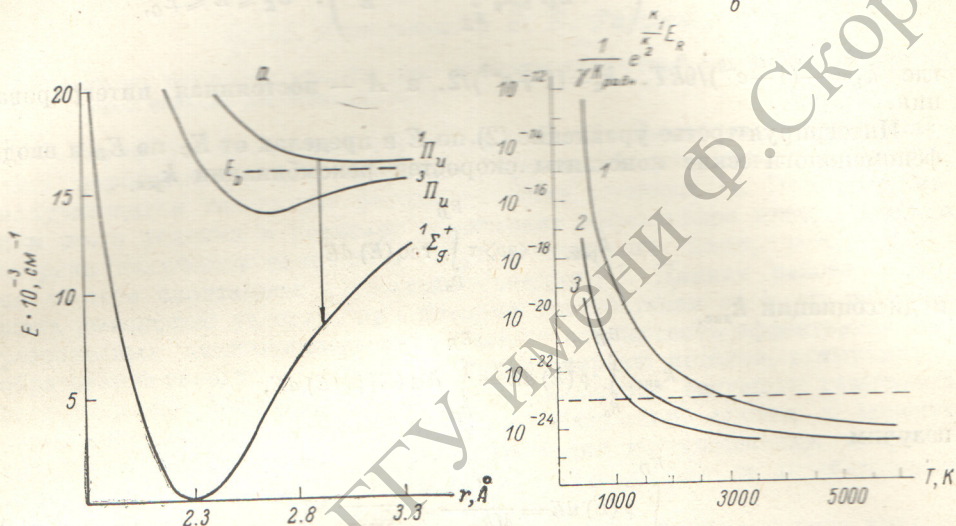
По известному  $A$  из равенства, определяющего мощность фотохимического канала реакции, в момент включения стимулирующего поля

$$P_\phi = [\delta S N_A^2 \langle \sigma v \rangle \tau - \rho_2 (R_R)] W$$

получим

$$P_\phi = \left\{ \delta S \langle \sigma v \rangle \tau - \frac{e^{k_1/k_2 E_R}}{\bar{\gamma}} \left[ \frac{1}{K_{\text{равн.}}} + k^* \left( \frac{1}{Mk_{\text{дис.}}} - T_{R-G} - T_{G-D} \right) \right] \right\} N_A^2 W. \quad (4)$$

В (4) использованы следующие обозначения:  $W$  — вероятность (в  $\text{с}^{-1}$ ) фотоперехода квазимолекула—связанное состояние,  $\delta$  — доля квази-



Определение пороговой температуры для фотостимулированного режима рекомбинации атомарного брома.

а — адиабатические термы молекулы  $\text{Br}_2$ , б — зависимости функции  $f(T) = e^{k_1 E_R / \gamma K_{\text{равн.}}}$  от температуры и конечного уровня фоторекомбинации. Значения  $E_R$ : 1 — 20, 2 — 35, 3 — 40.

молекул, частота фотопереходов которых в связанное состояние резонанса частоте стимулирующего поля,  $S$  — относительный статистический вес электронного состояния квазимолекулы, из которого она стабилизируется испусканием света,  $k$  — константа скорости радиационной стабилизации. Концентрация атомов  $N_A$  может быть найдена из уравнения баланса

$$2N_0 = 2N_A^2 \langle \sigma v \rangle \tau + N_A + \frac{2J_\phi}{Mk_{\text{дис.}}} + \frac{2}{K_{\text{равн.}}} N_A^2, \quad (5)$$

где  $N_0$  — концентрация примесных молекул в равновесном газе термостата.

Полагая  $P_\phi \geq 0$ , получим пороговое условие фотоиндуцированного режима протекания реакции рекомбинации при тепловой накачке реакционной среды

$$\delta S \langle \sigma v \rangle \tau \geq \frac{e^{k_1/k_2 E_R}}{\bar{\gamma}} \left[ \frac{1}{K_{\text{равн.}}} + k^* \left( \frac{1}{Mk_{\text{дис.}}} - T_{R-G} - T_{G-D} \right) \right]. \quad (6)$$

При выполнении условия (6) полем световой волны можно эффективно охлаждать реакционную смесь, при этом выделявшаяся энергия связи конечных продуктов будет акцептироваться полем.

Используя критерий (6), оценим нижний предел температуры термостата, при которой возможна фотостимулированная рекомбинация атомарного брома.<sup>1</sup> Из рисунка, а, на котором представлены адиабатические термы молекулярного брома [3], следует, что оптический переход  ${}^1\Pi_u$  (квазимолекула)  $\rightarrow {}^1\Sigma_g^+$  (стабильная молекула)  $+ h\nu$  (он же элементарный акт химической реакции) при выполнении (6) может быть использован для фотостимулирования реакции. На рисунке, б представлен ход функции  $f(T) = e^{\frac{\kappa_1 E_R}{\kappa_2}} / \gamma K_{\text{равн}}$  в шкале температуры, рассчитанной с использованием характеристик  $B_{r_2}$ . Энергия уровня, на который осуществляется фотосброс квазимолекулы, выступает в качестве параметра. Область значений функции  $f(T)$ , расположенная ниже штриховой прямой, соответствует выполнению неравенства (6). Как видно из рисунка, б, температуры  $\sim 1500$  К являются достаточными для наблюдения эффекта фотостимулированной рекомбинации с использованием излучений ближнего инфракрасного диапазона.

#### Литература

- [1] Б. М. Антипенко, В. Б. Николаев. Письма ЖТФ, 2, 565, 1976.  
 [2] Б. М. Антипенко, В. Б. Николаев. Опт. и спектр., 44, 60, 1978.  
 [3] D. V. Gibbs, A. E. Ogryzlo. Canad. J. Chem., 43, 1905, 1965.

Поступило в Редакцию 1 ноября 1977 г.

<sup>1</sup> Условие (6) получено в приближении двух термов. Наличие других термов может в результате паразитных резонансов повышать пороговую температуру.