

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ИОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

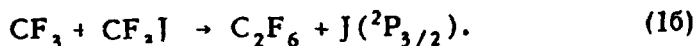
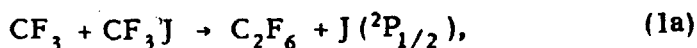
Т.Л.Андреева, В.И.Мальшев, А.И.Маслов

И.И.Собельман, В.Н.Сорокин

В известных в настоящее время химических лазерах рабочими переходами являются колебательно-вращательные переходы молекул, возбужденных в процессе химических реакций (см., например, [1]). Химических лазеров на электронных переходах молекул или на атомных переходах, насколько нам известно, пока не существует.

В настоящей работе рассматривается возможность получения возбужденных атомов иода $J(^2P_{1/2})$ и инверсной заселенности

$N(^2P_{1/2})/N(^2P_{3/2}) > \frac{1}{2}$ в результате химических реакций:



Энергетически обе реакции (1a), (16) возможны, так как соответствующие значения энергий связей равны: $E(CF_3 - J) = 57$ ккал/моль, $E(CF_3 - CF_3) = 92$ ккал/моль, а энергия возбуждения атома иода $E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) \approx 22$ ккал/моль.

Предположение о роли химических реакций типа (1a), (16) в создании инверсной заселенности уровней $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ иода возникло в ходе экспериментальных исследований процессов фотолиза молекул CF_3J и фотодиссоционного иодного лазера на молекулах CF_3J . Согласно этим данным, наиболее активными в реакциях (1a), (16) могут быть "горячие" радикалы \widetilde{CF}_3 , образующиеся непосредственно в акте фотодиссоциации молекул CF_3J при достаточно коротковолновом облучении.

Проведенные экспериментальные исследования можно условно разделить на две группы: первая — это исследования процессов разложения самих исходных молекул CF_3J в процессе фотолиза; вторая — исследование поведения инверсной заселенности иодных уровней $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ в процессе фотолиза молекул CF_3J .

На рис. 1 представлены зависимости полного количества атомов J , образовавшихся в процессе фотолиза молекул CF_3J , от парциального

давления CF_3J для чистого газа и смесей $CF_3J - Xe$ в различных пропорциях. Все зависимости получены при одной и той же энергии лампы накачки. Из рис. 1 можно видеть следующее: 1) количество образовавшихся атомов J при одной и той же энергии лампы очень сильно уменьшается (примерно на порядок) при переходе от неразбавленного газа к разбавленным смесям 1:10; 1:22; 2) для достаточно разбавленных смесей (1:10; 1:22) имеет место насыщение числа атомов J .

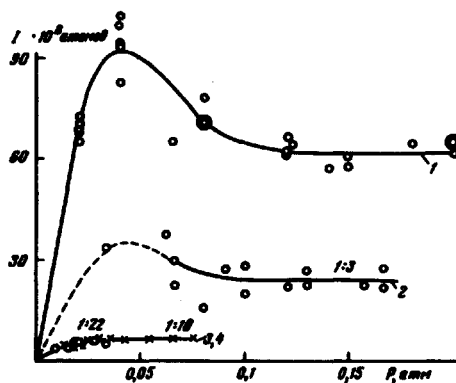


Рис.1. Зависимость полного количества атомов J от парциального давления CF_3J ($V = 170 \text{ см}^3$, $E_{\text{нак}} = 900 \text{ Дж}$, $C = 50 \text{ мкф}$; 1 – чистый газ CF_3J ; 2 – $CF_3J : Xe = 1 : 3$; 3 – x – $CF_3J : Xe = 1 : 10$, 4 – o – $CF_3J : Xe = 1 : 22$

На рис. 2, 3 даны примеры спектральных исследований процессов фотолиза молекул CF_3J с разверткой по времени. Показана область спектра, соответствующая поглощению молекул CF_3J . На рис. 2 – полоса

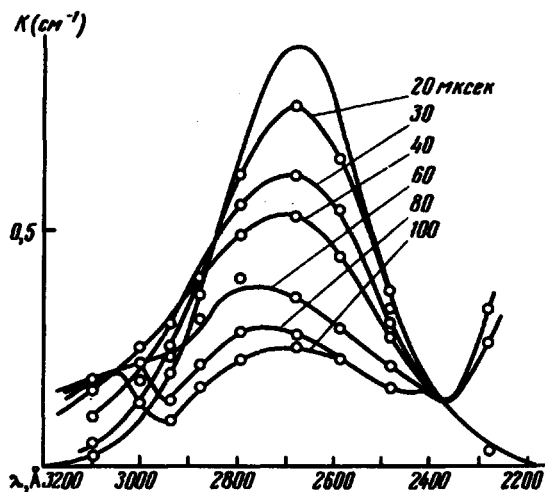
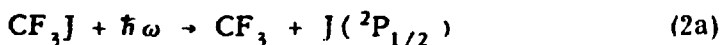


Рис.2. Вид полосы поглощения CF_3J в различные моменты фотолиза ($E_{\text{нак}} = 900 \text{ Дж}$, $C = 50 \text{ мкф}$, $\tau_{\text{ыз}} \approx 25 \text{ сек}$)

поглощения чистого CF_3J в различные моменты фотолиза, на рис. 3 – та же полоса в смеси $CF_3J : Xe = 1 : 9$. Видно, что разложение молекул CF_3J в чистом газе происходит значительно быстрее, чем в смеси, причем различие заметно с самого начала фотолиза.

Согласно этим данным можно ожидать, что в сильно разбавленных смесях, когда "горячие" радикалы \widetilde{CF}_3 достаточно эффективно термализуются при столкновениях с молекулами буферного газа, процессы фотолиза имеют самый простой вид



а все дополнительные механизмы разложения CF_3J (в частности, реакции (1a), (1б) или какие-либо другие) существенной роли не играют. В противоположность этому в неразбавленном CF_3J явно видно дополнительное разложение молекул CF_3J . Приведенные экспериментальные данные ничего не говорят о влиянии дополнительного разложения CF_3J в чистом газе на инверсную заселенность уровней $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ мода.

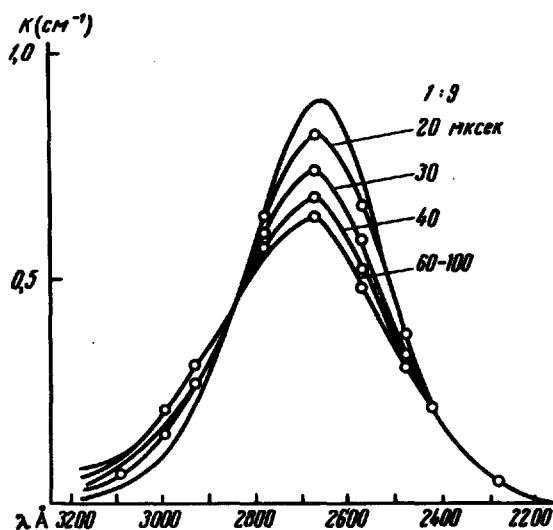


Рис.3. Вид полосы поглощения CF_3J в смеси $CF_3J:Xe = 1:9$ в различные моменты фотолиза ($E_{нак} = 900 \text{ Дж}$, $C = 50 \text{ жкф}$, $\tau_{y2} \approx 25 \text{ сек}$)

С этой целью проводились исследования иодного лазера на молекулах CF_3J . Проведенные исследования режима работы лазера с модулированной добротностью позволили выбрать такие условия эксперимента, когда время существования инверсии значительно превышало длительность импульса накачки. При этом процессы образования возбужденных атомов $J(^2P_{1/2})$ не маскировались безызлучательной дезактивацией. В качестве разбавителя в этих экспериментах использовался газ SF_6 , который очень эффективно термализует горячие радикалы \widetilde{CF}_3 . Известно, что константа тушения состояния $J(^2P_{1/2})$ молекулами SF_6 доста-

точно мала [2]. В условиях эксперимента излучение ламп накачки фильтровалось с помощью дополнительной кюветы, наполненной газом CF_3J . Поскольку в области полосы поглощения CF_3J интенсивность накачки резко падает с уменьшением длины волны λ , повышение плотности фильтра приводило к уменьшению относительного выхода "горячих" радикалов \tilde{CF}_3 . В таблице показаны изменения отношений пороговых энергий и энергий генерации для CF_3J и $CF_3J : SF_6 = 1:1$ в зависимости от давления CF_3J в фильтре.

| $P_{\text{фильтра}}, \text{ атм}$ | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,45 | 0,5 |
|---|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| $E_{\text{пор}} CF_3J - SF_6$ $E_{\text{пор}} CF_3J$ | 2 | - | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,07 | - | 1,1 |
| $E_{\text{ген}} CF_3J$ $E_{\text{ген}} CF_3J - SF_6$ | 1,15 | 1,17 | 1,12 | 1,06 | - | - | - | - |

Как видно из таблицы, оба отношения уменьшаются при увеличении плотности фильтра и при достаточно большой плотности приближаются к единице.

Представляется весьма вероятным следующее объяснение полученных данных: в чистом CF_3J (без фильтра) возбужденные атомы иода $J(^2P_{1/2})$ и инверсная заселенность создаются как в процессе фотодиссоциации молекул CF_3J , так и одновременно в результате реакции (1а). С увеличением плотности фильтра уменьшается относительный выход "горячих" радикалов \tilde{CF}_3 и поэтому уменьшается роль реакции (1а). В случае смеси $CF_3J - SF_6$ реакция (1а), по-видимому, значительно менее эффективна (даже в отсутствие фильтра) из-за быстрой термализации \tilde{CF}_3 при столкновениях с SF_6 .

Остается пока неясным вопрос об относительном выходе возбужденных и невозбужденных атомов иода в реакциях (1а), (1б). Возможно, что существует некоторая аналогия реакций (1а), (1б) с процессами фотодиссоциации молекул CF_3J , где, как известно, существенно преобладает выход возбужденных атомов иода.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 сентября 1969 г.

Литература

- [1] K.L.Kompa, P.Gensel, J.Wanner. Chem. Phys. Lett., 4, 210, 1969.
- [2] R.I.Donovan, D.Husain. Trans. Far. Soc., 62, 2023, 1966.