

*Письма в ЖТФ, том 13, стр. 631–635*

*5 июня 1971 г.*

## ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ИОДА С ПОМОЩЬЮ ФОТОДИССОЦИОННОГО ЛАЗЕРА

*Т. Л. Андреева, С. В. Кузнецова, А. И. Маслов,  
И. И. Собельман, В. Н. Сорокин*

Фотодиссоционный иодный лазер на молекулах  $\text{CF}_3\text{J}$ , работающий в ближней инфракрасной области спектра ( $\lambda = 1,315 \text{ мк}$ ), может быть использован как удобный инструмент исследования кинетики реакций атомарного иода. Как известно [1], при фотолизе  $\text{CF}_3\text{J}$  образуются только возбужденные атомы  $\text{J}^*$  (состояние  $5^2P_{1/2}$ ).

Радиационное время жизни состояния  $5^2P_{1/2}$  составляет  $\sim 0,1 \text{ сек}$ . Поэтому оказывается возможным выбрать такие условия (малые давления или малые накачки), когда в течение достаточно продолжительного промежутка времени ( $\Delta t \sim 10^{-3} \text{ сек}$ ) весь атомарный иод находится

в возбужденном состоянии<sup>1)</sup>. В режиме же генерации с момента формирования лазерного поля в результате вынужденных переходов в рабочем объеме присутствуют как возбужденные  $J^*$ , так и невозбужденные атомы  $J$ . Таким образом, исследование фотолиза  $\text{CF}_3\text{J}$  в режиме генерации и без генерации позволяет в известной мере разделить реакции с участием атомов  $J^*$  и  $J$ .

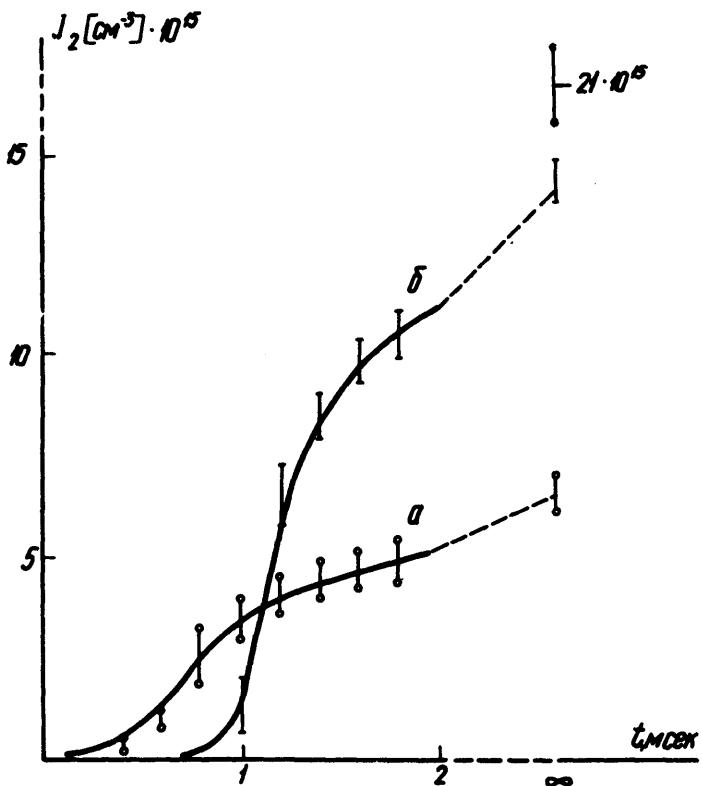


Рис. 1. Зависимость образования  $J_2(t)$ ,  $E_{\text{накачки}} = 445 \text{ дж}$ ,  $P_{\text{CF}_3\text{J}} = 0,1 \text{ атм}$ , кривая  $b$  — без генерации, кривая  $a$  — с генерацией, \* — конечное количество  $J_2$  в смесях с NO. Расчетные кривые (сплошные линии) соответствуют следующим значениям констант:  $k_1 = 5 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k_3 = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k'_3 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k_6 = 4,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

В проведенном эксперименте исследовалась временная зависимость образования  $J_2$  в процессе фотолиза  $\text{CF}_3\text{J}$  по поглощению на длине волн  $\lambda = 4650 \text{ \AA}$ <sup>2)</sup>. Давление составляло  $P_{\text{CF}_3\text{J}} = 0,1 \text{ атм}$ ; разложение

<sup>1)</sup> Это следует в частности из опытов с иодным лазером в режиме модулированной добротности [2].

<sup>2)</sup> Согласно [3] сечение поглощения  $J_2$  на этой длине волн с точностью до  $\sim 7\%$  не зависит от температуры в интервале  $400 - 1300^\circ\text{K}$ .

$\text{CF}_3\text{J}$  при используемых накачках не превышало 1,5%. В этих условиях температура практически не меняется ( $\Delta T < 100^\circ\text{C}$ ).

При каждом значении накачки проводились две серии экспериментов: *a*) в режиме генерации, *b*) без генерации, т. е. в условиях обычного фотолиза. Конечное количество молекул  $J_2^\infty$  определялось методом иодометрии. Кроме того, проводились измерения конечного количества  $J_2$  в смесях  $\text{CF}_3\text{J}$  с NO с соотношениями концентрации 1:0,3; 1:1; 1:2 при постоянном парциальном давлении  $\text{CF}_3\text{J}$  равном 0,1 атм. Известно, что молекулы NO являются хорошими "поглотителями"  $\text{CF}_3$  радикалов.

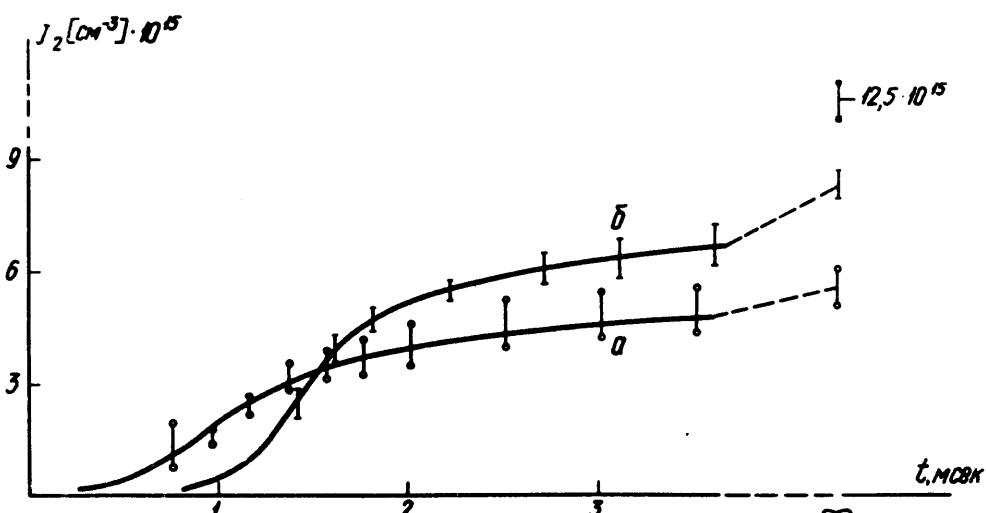
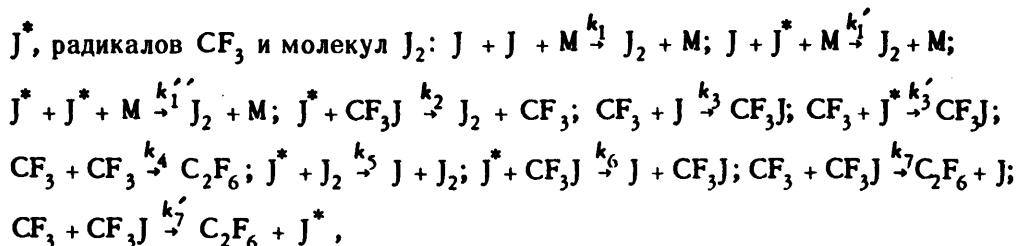


Рис. 2. Зависимость образования  $J_2(t)$ ,  $E_{\text{накачки}} = 210 \text{ дж}$ ,  $P_{\text{CF}_3\text{J}} = 0,1 \text{ атм}$ , кривая *b* – без генерации, кривая *a* – с генерацией, \* – конечное количество  $J_2$  в смесях с NO. Расчетные кривые (сплошные линии) соответствуют следующим значениям констант:  $k_1 = 5 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k_3 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k'_3 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k_6 = 7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$

Поэтому добавление NO способствует исключению взаимодействия атомарного иода с радикалами  $\text{CF}_3$ . Результаты эксперимента приводятся на рис. 1. Как видно из этого рисунка кривые наработки  $J_2(t)$  в режимах *a* и *b* резко отличны. Основной качественной особенностью является пересечение кривых *a* и *b*. Вначале кривая *a* идет выше кривой *b*; на больших временах соотношение меняется: конечная концентрация  $J_2^\infty$  больше в режиме без генерации. Заметная наработка  $J_2$  в этом режиме наблюдается лишь по истечении сравнительно большого интервала времени  $\Delta t_3$  после выключения накачки. При интерпретации экспериментальных данных рассматривались следующие реакции атомов J,



где  $M$  – третье тело.

Константы скоростей ряда из этих реакций известны из литературы [1, 4, 5]:  $k_4 = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_5 = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k_6 = 3,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ . Константы остальных реакций необходимо определить или оценить из эксперимента. В общем случае задачи подобного подбора констант (а также предпочтение одних реакций другим) неоднозначны. В данном случае, однако, временные зависимости  $J_2(t)$  в режимах а) и б) характеризуются настолько разительными качественными особенностями, что практически исключают всякий элемент произвола. Кроме того, при выборе условий эксперимента особое внимание уделялось тому, чтобы по возможности разделить интересующие нас процессы во времени.

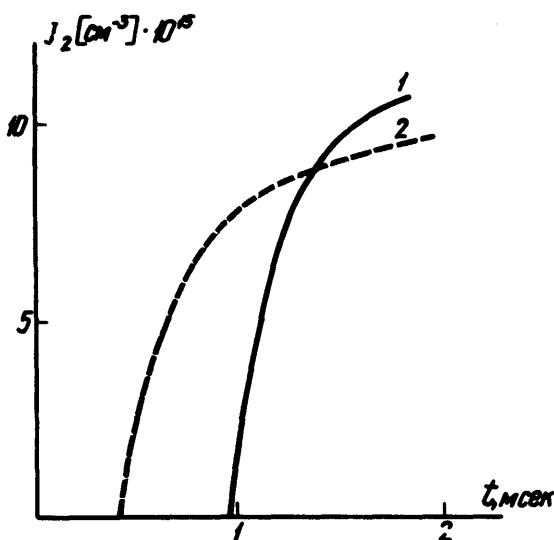


Рис. 3. Зависимость образования  $J_2(t)$  в режиме без генерации:  $E_{\text{накачки}} = 445 \text{ дж}$ ,  $P_{CF_3J} = 0,1 \text{ атм}$ , кривые 1 и 2 относятся к различным степеням очистки рабочего вещества, кривая 2 – недостаточно очищенное вещество

Так, к тому моменту, когда начинается образование  $J_2$  свободных радикалов  $CF_3$  в рабочем объеме уже нет. Этим исключается реакция  $CF_3 + J_2 \rightarrow CF_3J + J$ , которая в других случаях может играть существенную роль. По величине  $\Delta t_3$  в режиме б) легко получить верхнюю оценку для констант скоростей реакций с участием атомов  $J^*(k_1'', k_2, k_6, k_7)$ . Поскольку константа  $k_5$  известна, на кривых  $J_2(t)$  можно выделить участок  $t > t_k$  ( $[J_2]$  больше некоторого критического значения), когда весь атомарный иод находится в основном состоянии, и определить

по этому участку  $k_1$ . Основную качественную особенность кривых  $J_2(t)$  в режимах *a*) и *b*) – точку их пересечения удается объяснить только с помощью реакций обратной рекомбинации (константы  $k_3$ ,  $k'_3$ ) при условии, что  $k_3$  существенно больше  $k'_3$ . Значение  $k'_3$  определяется разницей в конечных концентрациях  $J_2^\infty$  в чистом  $\text{CF}_3\text{J}$  в режиме *b*) и в смесях с  $\text{NO}$ , а константа  $k_3$  разницей в  $J_2^\infty$  для режимов *a*) и *b*). Действительно, в режиме *b*) атомы  $\text{J}$  (невозбужденные) появляются лишь после исчезновения радикалов  $\text{CF}_3$ .

Окончательные значения интересующих нас констант находились путем их подбора в процессе интегрирования на ЭВМ соответствующих систем уравнений для концентраций (в режиме *a*) – с учетом лазерного поля). Получены следующие результаты:  $k_1 = 5 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k'_1 \leq 2 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $k'_1 \leq 10^{-23} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_2 \leq 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_3 = (4 \div 6,5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k'_3 = (3 \div 4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_6 = (4,3 \div 7) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_7 \leq 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>1)</sup>. Константу  $k_7$  оценить не удалось, так как результаты эксперимента крайне нечувствительны к включению в рассмотрение этой реакции (см. [6]).

Подробнее изложение работы будет опубликовано позднее.

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

Поступила в редакцию  
4 мая 1971 г.

## Литература

- [1] R.J. Donovan, D.Husain. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 11, 1966.
- [2] Т.Л.Андреева, А.И.Маслов, В.И.Малышев, В.Н.Сорокин, Г.Я.Соловьев. Краткие сообщения по физике (ФИАН), **10**, 71, 1971.
- [3] P.Sulzer, R.Wieland. *Helv. Phys. Acta*, **25**, 653, 1962.
- [3] P.B.Ayuscough. *J. Chem. Phys.*, **24**, 944, 1956.
- [5] R.G.Donovan, D.Husain. *Nature*, **206**, 171, 1965.
- [6] Т.Л.Андреева, В.И.Малышев, А.И.Маслов, И.И.Собельман, В.Н.Сорокин. Письма в *ЖЭТФ*, **10**, 423, 1969.

<sup>1)</sup> Константы  $k_3$  и  $k'_3$  даются в предположении, что соответствующие реакции бинарные. Не исключено, что на самом деле они протекают с участием третьего тела.