

**СВЕРХРАВНОВЕСНОЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЕ
ПРИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ СМЕСИ $CS_2 + 4O_2$
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, Ю. Л. Москвин,
В. Л. Тальрозе*

Обнаружена аномальная излучательная способность при самовоспламенении смеси сероуглерода с кислородом в спектральном диапазоне 350 – 420 нм. На основании кинетических особенностей системы предложен механизм, объясняющий этот эффект.

Многие самопроизвольно протекающие газовые химические реакции сопровождаются неравновесным излучением в видимой и УФ областях спектра, связанным с электронным возбуждением продуктов высокоэнергетических элементарных актов с участием атомов и радикалов. В изученных до сих пор случаях неравновесность была связана со сверхравновесными концентрациями этих частиц, возникающими, например, при протекании разветвленной цепной химической реакции. Это было четко продемонстрировано при горении сильно разбавленных смесей низкого давления, в том числе в низкотемпературных пламенах сероуглерода [1].

Для обычных самоподдерживающихся пламен и адиабатических взрывов атмосферного давления в неразбавленных смесях, особенно при больших глубинах превращения, основное излучение в видимом и УФ диапазоне принято считать равновесным [2]. Это связано с тем, что с ростом температуры и плотности приближаются к равновесной концентрации химически активных частиц, ускоряются процессы энергетической релаксации и в конце концов начинают играть роль процессы самопоглощения излучения.

Мы предприняли экспериментальную проверку этого общего соображения на примере как раз той смеси, $CS_2 + O_2$, для которой при низких температурах и давлениях Кондратьев и обнаружил сильное сверхравновесное излучение [1].

Проведенные нами эксперименты показали, что УФ излучение при самовоспламенении смесей $[CS_2]:[O_2] = 1:4$ ($P_H = 0,1 + 1,2$ атм) обусловлено реакцией радиационной рекомбинации $SO + O \rightarrow SO_2 + h\nu$ и его интенсивность может быть описана выражением $I = k_r [SO][O]$ фотонов/см³сек, где k_r — константа скорости этой реакции, а $[SO]$ и $[O]$ — просто равновесные концентрации активных частиц в условиях адиабатического сгорания смеси [3].

Выполнение указанных соотношений свидетельствует о том, что равновесие по основным степеням свободы установилось и соответствует адиабатической температуре сгорания смеси T . Эта температура рассчитывалась с учетом диссоциации конечных продуктов на основе табулированных значений констант равновесия и теплоемкостей компонент; точность расчета составляет $\Delta T \leq 100^\circ$, для давления $P_H = 1$ атм $T = 3500^\circ K$.

В условиях полного равновесия спектральная плотность излучения с единицы поверхности не должна превышать соответствующего значения для "абсолютно черного тела" с той же температурой — I_λ^0 . Поэтому наиболее убедительным доказательством отсутствия равновесия уровней, связанных фотопереходом, явилось бы превышение излучательной способности среды над единицей.

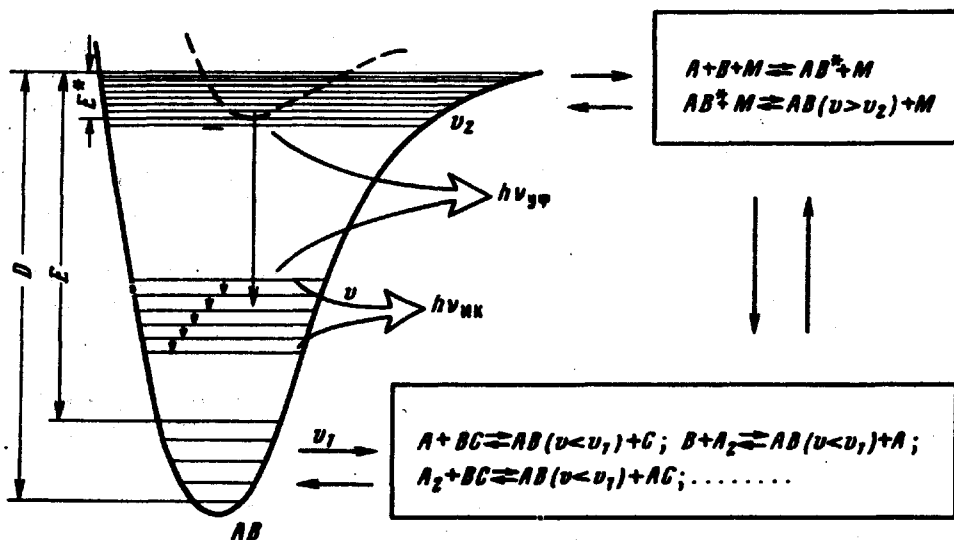
С этой целью нами производились калориметрические и кинетические измерения излучения, сопровождающего самовоспламенение смеси. Основной и, как нам кажется, весьма неожиданный результат состоит в том, что в области длин волн, соответствующих максимальному излучению ($\lambda_{\text{макс}} \approx 370$ нм), спектральная плотность излучения при $P_H = 1$ атм составляет величину $I_\lambda = 1,2 + 1,5$ вт/см²·нм, что на порядок превышает соответствующее значение для "абсолютно черного тела" $I_\lambda^0 = 370 \text{ нм} = 0,11$ вт/см²·нм¹⁾.

Особенно примечательными являются большие времена существования этой неравновесности ($4 - 5$) · 10⁻³ сек при столь больших давлениях (для указанных P и T считается, что неравновесность не может существовать более 10⁻⁶ сек [2]). Таким образом, наши опыты показывают, что в условиях установившегося равновесия по концентрациям про-

1) Измеренное нами значение I_λ соответствует эффективной температуре $T_{\text{эфф}} = 4400^\circ K$.

дуктов, населенности уровней, связанных изучаемым фотопереходом, в течение весьма продолжительного времени являются сильно неравновесными.

Природа эффекта, скорее всего, заключена в малости (по сравнению с равновесием) заселенностей *средних* колебательных уровней молекулы AB , на которых кончается фотопереход при реакции радиационной рекомбинации. Такая ситуация может иметь место в условиях установившегося термодинамического равновесия по всем другим уровням и количеству частиц по следующим причинам (см. рисунок).



1. В химических реакциях (радикальных и молекулярных, идущих весьма быстро при $T = 3500^\circ\text{K}$) средние уровни молекулы AB не заселяются. Действительно, реакции рекомбинации атомов и радикалов приводят к $E_{AB}^v \approx D_{AB}$ (E_{AB}^v – колебательная энергия уровня v , D – энергия диссоциации); реакции же с участием молекул приводят к $E_{AB}^v \ll D_{AB}$, поскольку при столь высоких температурах не существует в заметных количествах соединений с энергией связи $E \lesssim 80$ ккал/моль и, поэтому тепловой эффект подобных реакций $Q = D_{AB} - E \ll D_{AB}$.

2. Ангармоничность колебаний приводит к тому, что заполнение средних уровней происходит значительно медленнее релаксации нижних (отсутствует быстрый процесс $v - v$ обмена ²⁾).

²⁾ В наших экспериментах скорость $v - T$ процессов превышала скорость заполнения средних v при УФ переходах: $I \approx 10^{20}$ квантов/см³·сек., $W_{v-T} \gtrsim 10^{21}$ см⁻³·сек⁻¹.

3. Довольно быстрый неравновесный процесс опустошения этих уровней в результате радиационных колебательных переходов в ИК области вплоть до очень больших Pd (d — линейный размер сосуда) не тормозится самопоглощением ввиду малой концентрации частиц на этих уровнях и значительного спектрального сдвига этих переходов, связанного с ангармоничностью.

Можно показать, что в этом случае степень неравновесности для уровней $v_1 < v < v_2$ ($E^{v_1} \approx D - E$, $E^{v_2} \approx D - E^*$) описывается выражением:

$$N_v / \hat{N}_v = \exp(-S_v) + \exp\left(-\frac{E^{v_2} - E^v}{RT}\right) [1 - \exp(-S_v)] \gamma_v,$$

где \hat{N}_v — термодинамически равновесная заселенность уровня v ;

$S_v = \sum_{u=v_1}^{v-1} \ln\{1 + [r_{u+1} k_{u+1} M]^{-1}\}$, M — полная концентрация, k_v —

константа скорости $v - T$ обмена, r_v — радиационное время жизни колебательного уровня v ; причем $0 < \gamma_v < 1$ ($\gamma_{v_1} = 1$; $\gamma_{v_2} = 0$).

Отсюда получается при $k_v \approx 10^{-15}$ см³/сек, $r_v^2 \approx 10^{-4}$ сек и $P_H \approx 1$ атм для колебательных уровней $v - v_1 = 10 + 30$ степень неравновесности $N_v / \hat{N}_v \approx 10^{-1} + 10^{-2}$.

Таким образом, существование необратимого процесса ИК излучения со средних уровней приводит к тому, что в молекулярных газах при высокой температуре может квазистационарно поддерживаться неравновесность фотоперехода $AB^* \rightarrow AB(v) + h\nu_{\text{уф}}$. Это приводит к ярко выраженной аномальной излучательной способности этих систем. Вопрос о наличии при этом инверсной заселенности электронно-колебательных переходов требует специального рассмотрения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
30 июля 1973 г.

После переработки
21 сентября 1973 г.

Литература

- [1] В.Н.Кондратьев. ЖФХ, 13, 1260, 1939; 14, 281, 287, 1940.
- [2] А.Гейдон. "Спектроскопия пламен" М., изд. ИЛ, 1959.
- [3] Е.Б.Гордон, М.С.Дроздов, Ю.Л.Москвин, В.Л.Тальрозе. ДАН СССР (в печати) 1974.