

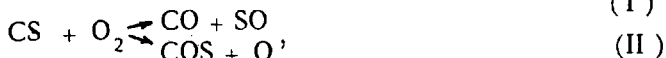
ОБ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ИНВЕРСИИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

А.А. Овчинников

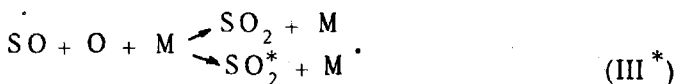
Как известно, химические реакции широко используются для создания инверсной заселенности колебательных степеней свободы молекул [1]. При этом неоднократно высказывалась идея о желательности прямого химического возбуждения электронных уровней [2]. Это связано с тем, что повышение температуры реагирующей смеси существенно не влияет на дезактивацию электронно-возбужденных молекул, и, следовательно, скорость такой химической реакции может быть сделана очень большой (например, ограниченной только скоростью протекания взрыва реагирующих веществ) без потери инверсии.

Явление возникновения существенно неравновесного свечения при протекании различных газовых реакций (хемилюминесценция) известно давно [3]. Цель нашей работы – указать на возможность получения электрон-колебательной инверсии в реакции окисления сероуглерода в газовой фазе ($CS_2 + O_2 \rightarrow CO, SO_2$).

Рассмотрим реакцию окисления сероуглерода, содержащую следующие стадии [3]:



(III)



В результате третьей реакции со значительной вероятностью возникают электронно-возбужденные молекулы SO_2 (энергия возбуждения $\hbar\omega \approx 3,5 \text{ эВ}$), что приводит к интенсивному свечению реагирующих газов. Это свечение интерпретируется как триплет-синглетные переходы в молекуле SO_2 , разрешаемые при столкновении с парамагнитными частицами (O_2 , O , SO). Отношение константы рекомбинации радикалов SO и O в триплетное (III^*) и синглетное (III) состояния SO_2 приблизительно равно отношению статистических весов этих состояний [4], т. е. 3. Хотя скорость образования молекулы SO_2^* в три раза больше, чем скорость образования молекул SO_2 , этого недостаточно для получения инверсии чисто электронных заселенностей. Однако, при быстрой релаксации колебательной энергии возможно существование электронно-колебательной инверсии, которая и может быть использована для получения эффекта.

Возбужденные триплетные молекулы спонтанно высвечиваются с крайне малой вероятностью ($1 - 10^2 \text{ сек}^{-1}$). Более вероятно высвечивание при столкновении молекулы SO_2^* с какой-либо промежуточной парамагнитной частицей. Сечение такого процесса по порядку величин

ны равно

$$\sigma_{TS} \cong \sigma_0 W_0 \tau_c, \quad (1)$$

где σ_0 – газокинетическое сечение столкновения (10^{-15} см^2), W_0 – вероятность спонтанного разрешенного перехода в комплексе, образованном при столкновении молекул $\sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$, τ_c – время столкновения. При температуре $\sim 2000^\circ\text{К}$ и атмосферном давлении $\sigma_{TS} \cong 10^{-19} \text{ см}^{-2}$, а вероятность излучения – A – равна $A = \sigma_{TS} N_p \nu = 10^5 \text{ сек}^{-1}$, где N_p – плотность парамагнитных частиц. Рассмотрим динамику этой системы. Для простоты будем следить только за плотностью молекул SO_2 в электронно-возбужденном состоянии на нулевом колебательном подуровне (n^*)¹⁾ и плотностью молекул в основном состоянии на колебательном подуровне с номером $\nu^2)$ (n_ν), на который происходит излучательный переход, а также за спектральной плотностью излучения на частоте генерации – $u_\omega(t)$. Уравнения имеют вид:

$$\frac{dn^*}{dt} = - (n^* - n_\nu) B u_\omega(t) - (A + k_d) n^* + q^*, \quad (3)$$

$$\frac{du_\omega(t)}{dt} = u_\omega(t) [\sigma_{i\nu} c (n^* - n_\nu) - p]. \quad (4)$$

Здесь A и B – коэффициенты Эйнштейна в случае, когда переходы разрешаются при столкновении, k_d – вероятность безызлучательной дезактивации SO_2^* при столкновении. По экспериментальным данным [3] по свечению пламени сероуглерода $k_d/A \sim 10$. $\sigma_{i\nu}$ – сечение индуцированного испускания света, равно [5]

$$\sigma_{i\nu} = \frac{A}{\Delta\omega} \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} s_\nu, \quad s_\nu = e^{-(a_1 + a_2)} \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}{\nu_1! \nu_2!}, \quad (5)$$

что в условиях (2), при спектральной ширине излучаемой линии $\Delta\omega \sim 0,01\omega^3$, и франк-кондоновском факторе $s_\nu \sim 0,1$ (для $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$), составляет $\sigma_{i\nu} \cong 10^{-19} \text{ см}^2$.

Сечение триплет-синглетного чисто радиационного перехода при этих давлениях на один-два порядка меньше. q^* и q_0 – скорости рождения молекул SO_2^* и SO_2 в процессах (III*) и (III). p – коэффициент потерь излучения в резонаторе (10^7 сек^{-1}). Для n_ν имеют место обычные релаксационно-колебательные уравнения [7], при решении которых существенно учесть, что колебательная релаксация является самым быстрым процессом (время колебательной релаксации $\sim 10^{-9} \text{ сек}^4)$.

1) n^* представляет плотность молекул в возбужденном состоянии, деленную на статистический вес этого состояния.

2) ν определяет квантовые числа двух нормальных колебаний молекулы (SO_2); валентного симметричного – ν_1 ($\omega_1 = 1150 \text{ см}^{-1}$), деформационного – ν_2 ($\omega_2 = 525 \text{ см}^{-1}$).

3) Такая ширина связана с тем, что переход происходит при столкновении.

4) Согласно [6] $a_1 \sim a_2 \sim 1,5$.

Не останавливаясь на решении этих уравнений (подобные уравнения исследовались, например, в [9]), сформулируем некоторые выводы. За время t_0 , которое выражается через параметры системы следующим образом

$$t_0 = k_d^{-1} \left(\frac{2}{R} \ln \frac{k_d}{2u_\omega(0)B} \right)^{1/2}, \quad R = \frac{\tilde{q} c \sigma_{iv}}{k_d^2} \quad (6)$$

($u_\omega(0)$ – начальная плотность излучения на частоте ω), плотность излучения в объеме вырастает до уровня $u_\omega \sim R(k_d/B)$. При выводе мы считали выполненными условия

$$Q = \frac{q^* c \sigma_{iv}}{k_d \rho} > 1, \quad R \gg 1 \quad (7)$$

(вследствие чего коэффициент потерь ρ выпал из выражения для t_0), а также естественное условие ²⁾

$$\tilde{q} = q^* - q_0 \exp \left[- \frac{\hbar}{kT} (\omega_1 v_1 + \omega_2 v_2) \right] > 0. \quad (8)$$

При $t > t_0$ процессы индуцированного испускания будут превалировать над процессами безызлучательной дезактивации молекул SO_2^* и система будет находиться в режиме, когда вся энергия возбуждения молекул переходит в когерентное излучение.

Вследствие накопления молекул SO_2 в основном состоянии в реагирующем объеме время генерации будет меньше, чем $\sim 1/k_d$. Естественно, что $t_0 < 1/k_d$, и, следовательно, из (6) имеем

$$R > \ln \frac{k_d}{A} + \frac{\hbar \omega}{kT} \cong 20. \quad (9)$$

При взрыве смеси скорость выделения химической энергии лимитируется скоростью детонации [10], $v_{дет} = 2 - 5$ км/сек; \tilde{q} пропорционально $v_{дет}$ и составляет при начальной давлении в 1 атм $\approx 10^{23} - 10^{24} (см^3 \cdot сек)^{-1}$. В этих условиях R может достигать значения 100 – 300.

В случае стационарного режима ¹⁾ необходимая скорость рождения частиц \tilde{q} определяется из условия $Q > 1$ (7). При этом $\tilde{q} > 10^{22} (сек \cdot см^3)^{-1}$ что является в принципе достижимой для стационарного режима величиной.

Получение смеси сероуглерода с кислородом при больших давлениях (больше 1 атм) затруднительно, так как при 80 – 100° (и стехиометрическом составе) такая смесь самовоспламеняется при низких давлениях (10 мм рт. ст.). Известно, однако, что подобные смеси при тех же тем-

¹⁾ Без которого вообще невозможно образование инверсии заселенности.

²⁾ На предпочтительность стационарного режима, а также на следующую далее оценку указал нам В.Л.Тальрозе, которому мы выражаем глубокую благодарность.

пературах и более высоких давлениях имеют второй и третий пределы самовоспламенения по давлению, между которыми вполне возможно существование такой газовой смеси [3]. Условия перехода к этим давлениям указать довольно трудно, так как количественные экспериментальные данные по полуострову воспламенения (с варьированием по составу CS_2 и O_2) в литературе отсутствуют. Интересна так же возможность получения необходимых условий сгорания в ударной волне сжатия.

В заключение благодарим В.Л.Тальрозе и И.И.Собельмана за полезное обсуждение работы.

Поступила в редакцию
8 октября 1972 г.

После переработки
7 февраля 1973 г.

Литература

- [1] Н.Ф.Басов, В.И.Игошин, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский. Квантовая электроника, 1, 3, 1971.
- [2] В.Л.Тальрозе. Кинетика и катализ, 5, 11, 1964; Т.Л.Андреева, В.И.Мальшев, А.И.Малов, И.И.Собельман, В.Н.Сорокин. Письма в ЖЭТФ, 10, 423, 1969.
- [3] В.Н.Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958.
- [4] S. W. Benson, T. O. Fueno. J. Chem. Phys., 36, 1957, 1962.
- [5] И.И.Собельман. Введение в теорию атомных спектров, ГИФМЛ, 1963.
- [6] N. Metropolis, H. Beutler. Phys. Rev., 57, 1078, 1940.
- [7] Е.В.Ступоченко, С.А.Лосев, А.И.Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах, М., изд. Наука, 1965.
- [8] J. D. Lambert, R. Salter. Proc. Roy. Soc., A243, 78, 1957.
- [9] В.А.Кочелан, С.И.Пекар. ЖЭТФ, 58, 854, 1970.
- [10] Я.Б.Зельдович. ЖТФ, 11, 492, 1941.