

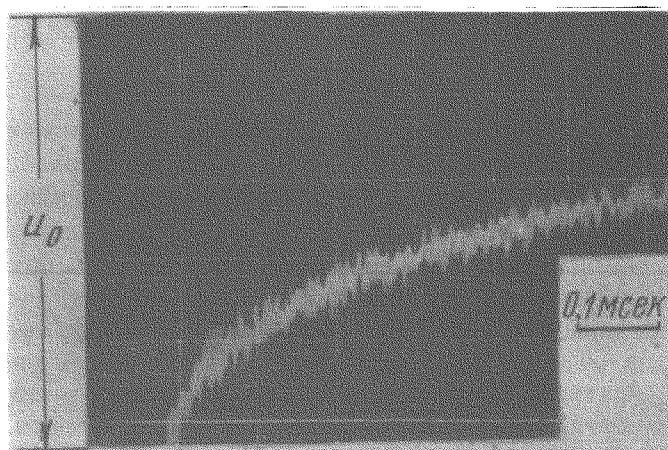
**ФОТОДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ИОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
МОЩНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ $\lambda = 5310 \text{ \AA}$. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ
СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ИОДА
В ПРИСУТСТВИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

Л. С. Ершов, В. Ю. Залесский, А. М. Кокушкин

Изучению реакций рекомбинации атомов иода типа $I + I + M \xrightarrow{K} I_2 + M$ посвящено большое количество работ [1]. В большинстве случаев при изучении рекомбинации в области сравнительно невысоких температур, для создания начальной концентрации атомов иода использовался флеш-фотолиз. Временной ход изменения концентрации молекулярного иода при этом регистрировался по изменению величины сигнала зондирующего излучения в диапазоне $\lambda = 460 - 566 \text{ nm}$. Подобная методика, вследствие сравнительно большой длительности свечения импульсных ламп, не позволяет без помех наблюдать сигнал зондирующего излучения в начальной стадии процесса рекомбинации. В настоящей работе для получения начальной концентрации атомов иода использовался мощный импульс излучения $\lambda = 5310 \text{ \AA}$ с энергией $1,5 - 2 \text{ дж}$ и длительностью 50 нсек . При прохождении такого импульса вдоль кюветы, содержащей насыщенные пары иода при комнатной температуре, молекулы I_2 в нашем случае диссоциировали на $80 - 100\%$. Излучение $\lambda = 5310 \text{ \AA}$ попадает в дискретную область спектра I_2 , соответствующую переходу молекулы в возбужденное состояние $B^3\Pi_{oo}$. Согласно последним данным [2] эта область перекрывается непрерывной областью поглощения, переводящей молекулы в отталкивателное состояние $^1\Pi_u$. Высокая степень диссоциации при этом может быть следствием того, что переход в сплошной области поглощения, в отличие от дискретной, не насыщается при любых достижимых плотностях излучения. Таким образом подобная методика диссоциации иода позволяет получить высокую степень разложения за время, пренебрежимо малое (50 нсек), в сравнении с характерными временами рекомбинации. Для проверки применимости метода нами были проведены определения констант рекомбинации атомов иода в присутствии 551 тор Не и 200 тор Хе. При определении концентрации использовался коэффициент экстинкции иода для $\lambda = 495 \text{ nm}$, равный $495 \pm 60 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, определенный нами экспериментально. Значительное изменение степени разложения на обрабатываемом участке осциллограмм ($75 - 30\%$) (рисунок) приводит к необходимости учета изменения скорости рекомбинации атомов иода на молекулярном иоде, за счет изменения концентрации I_2 . Константа скорости рекомбинации K_M определялась из дифференциального рекомбинационного уравнения:

$$\frac{d[I]}{dt} = - [I]^2 (K_{I_2} [I_2] + K_M [M]),$$

где $d[I_2]/dt$ – определялась графически для разных t , $[I_2]$ – концентрация I_2 для соответствующих t , K_{I_2} – константа скорости рекомбинации¹⁾ на I_2 . Использовалось значение $K_{I_2} = 2,35 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$, приведенное в работе [3].



Характерная осциллограмма изменения сигнала зондирующего излучения $(15,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ He} + 0,866 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} I_2) v_o$ – сигнал зондирующего излучения, соответствующий отсутствию иода

Поправка на расширение зондируемого столба газа, как за счет выделения тепла при рекомбинации, так и за счет выделения тепла при диссоциации, при выбранных нами давлениях, не изменяет заметно значений определяемых констант. Полученные значения констант скорости рекомбинации $(1,6 \pm 0,25) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ для He и $(3,35 \pm 0,5) \times 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ (для He хорошо согласуются с результатами, приведенными в работе [3]. Авторы считают, что предлагаемый метод диссоциации молекул иода, может быть использован для изучения особенностей рекомбинации [3, 4], проявляющихся наиболее сильно при больших степенях разложения.

Поступила в редакцию
11 апреля 1973 г.

Литература

- [1] В.Н.Кондратьев. Константы скоростей газофазных реакций. М., изд. Наука, 1970 г. стр. 113.
- [2] R. J. Oldman, R. K. Sader, K. R. Wilson. J. Chem. Phys., 54, 4126, 1971.
- [3] M. Christie. J. Chem. Soc., 84, 4066, 1962.
- [4] Е.Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Химия, 1970 г. стр. 350.

¹⁾ Константа скорости рекомбинации определена нами, как число актов рекомбинации в единице объема за единицу времени к единичной концентрации реагентов.