

## ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ $\text{Na}(3P) + \text{HCl}$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

*С.К.Борисов, Б.Б.Крынецкий, В.А.Мишин, А.М.Прохоров, О.М.Стельмах*

Методом лазерно-индуцированной люминесценции исследована кинетика реакции атома  $\text{Na}(3P)$  с молекулой  $\text{HCl}$  в атмосфере буферного газа  $\text{Ar}$ . Определена константа скорости реакции  $k = (0,93 \pm 0,27) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , что соответствует сечению  $\sigma = 100 \text{ \AA}^2$  для наиболее вероятной скорости атомно-молекулярных столкновений.

В работе <sup>1</sup> была показана принципиальная возможность селективного инициирования лазерным излучением реакций гарпунного типа между атомами металлов и молекулами галогеноносителей. Однако метод скрещенных пучков, который использовался в этих экспериментах реально не позволяет произвести количественные измерения сечений или констант скоростей таких реакций. Для измерения этих параметров лазерноиндуцированных реакций мы исследовали кинетику процесса  $\text{Na}(3P) + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$  в проточном лазерно-химическом реакторе.

Взаимодействие импульса лазерного излучения с атомной системой в условиях протекания химической реакции с возбужденного состояния в простейшем случае двухуровневого атома описывается системой кинетических уравнений, решение которой, для населенности на втором уровне дается выражением:

$$n_2(t) = C \exp \left[ - \frac{G}{2(G+1)} kt \right], \quad G = \frac{2W}{A + \gamma} \sim \frac{I}{\Delta\nu_{\text{ст}}}$$

где  $k, \gamma$  – скорости реакции и тушения;  $A, W$  – скорости спонтанного распада и индуцированных переходов.

Таким образом, исследуя кинетику люминесценции  $I_{\text{люм}}(t) \sim An_2(t)$  и зная однородное уширение  $\Delta\nu_{\text{ст}}$  перехода и интенсивность лазерного излучения можно прямо определить константу скорости псевдомолекулярной реакции, условием которой является  $[M] \ll [R_x]$  где  $[ \dots ]$  – концентрация атомов металла и реагента, соответственно. Константа бимолекулярной реакции дается выражением

$$k_B(\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}) = k / [R_x].$$

Поскольку кинетика люминесценции связана с уходом частиц из области взаимодействия в продукт, то мешающим фактором при таких измерениях является подток частиц в область взаимодействия со скоростями сравнимыми со скоростью протекания реакции. Такой подток частиц может осуществляться за счет пространственной диффузии и релаксации по доплеровскому контуру, если спектральная ширина лазерного излучения, или однородная ширина меньше доплеровской ширины перехода. Таким образом для выбора условий проведения эксперимента необходимо знать сечения этих процессов.

В качестве исследуемой мы выбрали систему  $\text{Na} + \text{HCl} + \text{Ar}$ , поскольку для нее имеются данные по основным газокинетическим параметрам: эффективное сечение тушения  $\text{Na}(3P)$  молекулой  $\text{HCl}$   $\sigma \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ , коэффициент диффузии  $\text{Na} + \text{Ar}$   $D = 0,88 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  ( $655^\circ \text{K}$ )<sup>3</sup>, характерное время внутридоплеровской релаксации  $\tau = 3 \cdot 10^{-7} \text{ с} \cdot \text{торр}^{-1}$ <sup>4</sup>, а так же сечение межмультиплетного перемешивания  $\sigma(3P_{3/2} \rightarrow 3P_{1/2}) \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ <sup>5</sup> и величина ударного уширения  $\Delta\nu_{\text{ст}} = 30 \text{ МГц} \cdot \text{торр}^{-1}$  ( $15^\circ \text{C}$ )<sup>6</sup>.

Реально переход  $3S_{1/2} \rightarrow 3P_{3/2}$  в присутствии  $\text{Ar}$  при возбуждении линейно-поляризованным излучением, является многоуровневым, однако с учетом больших сечений релаксаций по СТС компонентам состояния  $3P_{3/2}$  и  $3P_{1/2}$   $\sigma \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ <sup>5</sup> и межмультиплетного пере-

мешивания, при давлении несколько десятков торр Ag, его можно считать трехуровневым. При этом, можно показать, что при настройке лазерной частоты на центр тяжести СТС структуры перехода  $3S_{1/2} \rightarrow 3P_{3/2}$ , за счет отстройки по доплеровскому контуру одним лазером возбуждаются оба перехода  $3S_{1/2} (F=1) \rightarrow 3P_{3/2}$  и  $3S_{1/2} (F=2) \rightarrow 3P_{3/2}$ . При давлении 80 торр Ag однородная ширина перехода становится равной доплеровской, что исключает необходимость рассматривать в кинетике возбуждения внутридоплеровскую релаксацию. Приведенные выше соображения и данные по элементарным процессам позволяют выбрать условия проведения эксперимента. Так давление Ag составляло 80 торр, концентрация паров Na была на уровне  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ , концентрация HCl изменялась в области  $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

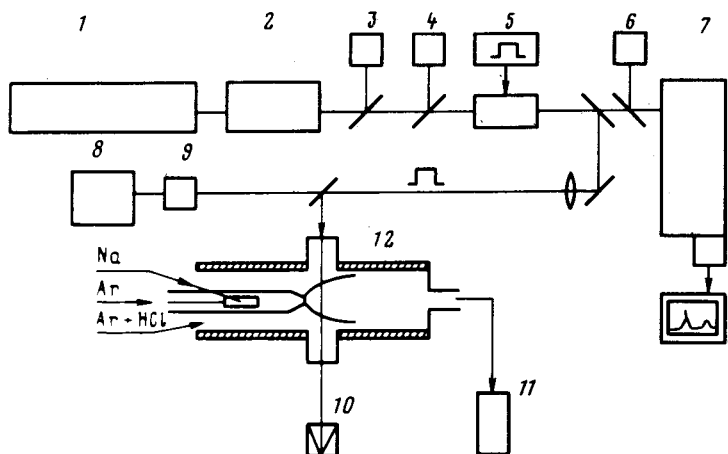


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - аргоновый лазер, 2 - лазер на красителе, 3, 4 - эталоны Фабри - Перо, 5 - электрооптический модулятор, 6 - спектральная лампа ДНА-С18, 7 - монохроматор ( $4 \text{ \AA} : \text{мм}$ ) и многоканальный анализатор, 8 - осциллограф, 9 - линейка фотодиодов, 10 - измеритель мощности, 11 - форвакуумная откачка, 12 - реактор

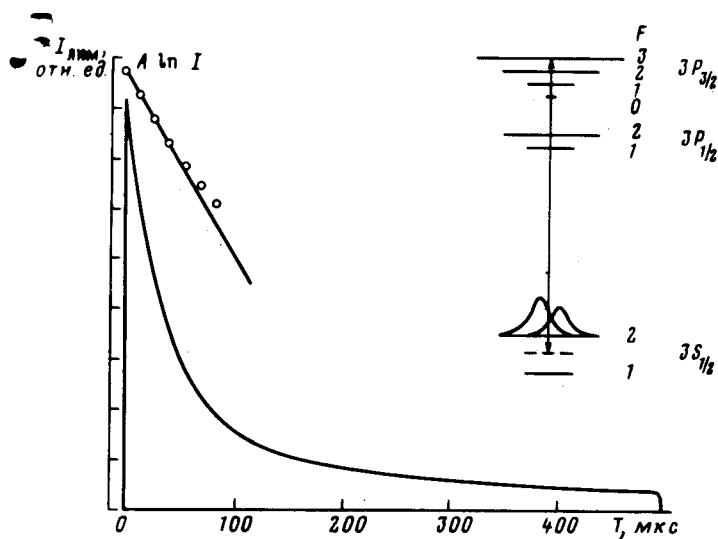


Рис. 2. Кинетика люминесценции с уровня  $3P_{\text{Na}}$  при возбуждении перехода  $3S_{1/2} \rightarrow 3P_{3/2}$  прямоугольным импульсом длительностью 500 мкс. Давление Ag 80 торр,  $[\text{HCl}] = 7,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Мощность излучения 65 мВт. Температура 540 К. Справа сверху - схема уровней Na, схематически показано перекрытие СТС компонент за счет доплеровского уширения

Конструкция лазерохимического реактора в основном подобна описанной в <sup>7</sup> и представляет собой нагреваемую снаружи кварцевую трубку  $d = 40 \text{ мм}$ , с расположенным коаксиально кварцевым капилляром для ввода в реактор паров металла (рис. 1). В реакторе создается слабый проток буферного газа с регулируемыми добавками молекулярного реагента. Кварцевая трубка имеет окна для ввода излучения и наблюдения люминесценции. Давление измеряется мембранным датчиком ВДГ-1. Проток измерялся по расходу из калиброванного объема. В эксперименте использовался Ag марки ОСЧ и HCl марки ОЭ. Атомный переход возбуждался лазером на красителе с шириной линии 5 МГц и мощностью 150 мВт. Излучение лазера модулировалось электрооптическим модулятором МЛ-102 с длительностью импульса 500 мкс · с и фронтом 0,2 мкс · с. Диаметр лазерного пучка непрерывно контролировался матрицей фотодиодов с выводом на осциллограф. Разрешение составляло 0,2 мм.

Характерный вид кинетики люминесценции и ее ход в полулогарифмическом масштабе показан на рис. 2. Отклонение от экспоненциальности и стационарный предел к которому стремится кривая спада люминесценции вызвана гауссовой формой лазерного пучка и пространственной диффузией. Анализ производился по начальным участкам кривой спада люминесценции, что отвечает малой глубине реакции и малому вкладу диффузионного процесса.

Обработка экспериментальных результатов производилась с учетом фойхтовского вида формы линии поглощения, частотных отстроек от центров линий СТС компонент переходов, и гауссового профиля пучка лазера. Полученная таким образом константа скорости псевдомолекулярной реакции составляет величину  $k = (7 \pm 1) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  при концентрации  $[\text{HCl}] = 7,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и линейна по давлению HCl. Соответствующая константа скорости бимолекулярной реакции нами определена как  $k_B = (0,93 \pm 0,27) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Для наиболее вероятной скорости атомно-молекулярных столкновений ( $\bar{v} = 9 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ ) эта величина соответствует сечению  $\sigma = 100 \text{ \AA}^2$ , что находится в хорошем согласии с измеренным в <sup>2</sup> сечением, тушения возбужденного состояния Na и дает основание считать, что тушение в этой системе связано в основном с каналом химической реакции.

В заключение авторы выражают благодарность Н.А.Карпову, Ф.Е.Карулину и Д.Н.Козлову за помощь, оказанную при подготовке и проведении экспериментов.

### Литература

1. Карлов Н.В., Крынецкий Б.Б., Мишин В.А. и др. Лазерно-индуцированная реакция атомов Yb и Eu с молекулой HCl. Квантовая электроника, 1981, 8, № 3.
2. Earl B.L., Herm R.R. Potodissociation of NaBr, NaI and KI vapors and collisional quenching of  $\text{Na}(3^2P)$  by foreign gases. J. Chem. Phys., 1974, 60, 4568.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972 г.
4. Hånsh T.W., Shahin I.S., Schawlow A.L. High — resolution saturation spectroscopy of the sodium D lines with a pulsed tunable dye laser. Phys. Rev. Lett., 1971, 27, 707.
5. Смирнов Б.М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М.: Атомиздат, 1973, с. 270.
6. Hindmarsh W.R., Farr J.M. Collision broadening of spectral lines by neutral atom. In Progress in Quantum Electronics, 2, part 4. ed. by Sanders J.H., Stenholm S. (Perg. Press. Oxford, 1973).
7. West J.B., Bradford Jr. R.S., Eversole J.D., Jones C.R. Flow system for the production of diatomic metal oxides and halides. Rev. Sci. Instrum., 1975, 46, № 2.