

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ОКГ НА БРОМИСТОМ ЙОДЕ

Г. И. Беков, В. А. Дудкин, В. И. Малашев

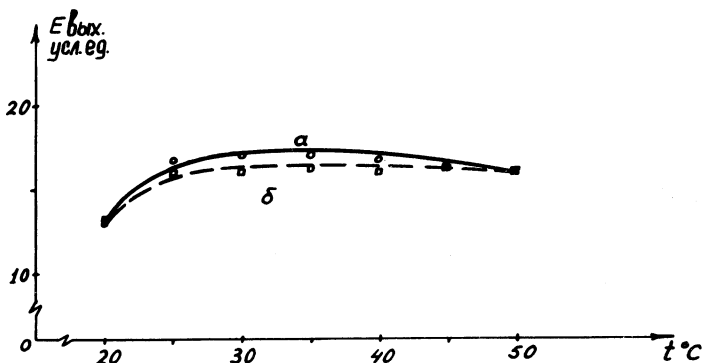
Исследование характеристик излучения ОКГ с возбуждением в процессе фотодиссоциации и особенно рекомбинирующих ОКГ /1,2/ представляет интерес с точки зрения возможности изучения физических и химических процессов, протекающих в активной среде этих ОКГ.

Целью данной работы явилось исследование зависимости энергии излучения ОКГ на бромистом йоде ($I\text{Br}$) от температуры рабочего вещества в режиме одиночных и повторяющихся импульсов и анализ возможных процессов в его активной среде.

В работе использовалась установка со следующими параметрами. Кварцевая кювета с рабочим веществом имела длину 750 мм и внутренний диаметр 17 мм. Окна из кварца располагались под углом Брюстера. Для стабилизации температуры кювета была снабжена рубашкой, в которой циркулировал 5%-ный раствор NaNO_2 в воде, служивший одновременно светофильтром, срезающим коротковолновое излучение. Резонатор состоял из "глухого" сферического зеркала радиусом 300 см и выходного плоского диэлектрического зеркала на подложке из флюорита с коэффициентом пропускания 5% на длине волны генерации. Накачка осуществлялась двумя лампами ИФП-20000. Источник питания ламп - конденсатор $C=1,5$ мкф, напряжение 15-25 ка. Длительность импульса накачки 8-15 мксек. Энергия и длительность импульса накачки в области полосы поглощения $I\text{Br}$ ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$) контролировались с помощью фотодиода. Излучение генерации $\lambda = 2,714$ мкм регистрировалось с помощью термостолбика и фотоспротивления. Генерация возникала на переднем фронте импульса накачки с задержкой 6 - 8 мксек по отношению к началу импульса накачки. Длительность импульса генерации 5 - 7

мксек. Энергия импульса генерации достигала ≈ 10 мкдж с пиково-
вой мощностью ≈ 2 квт.

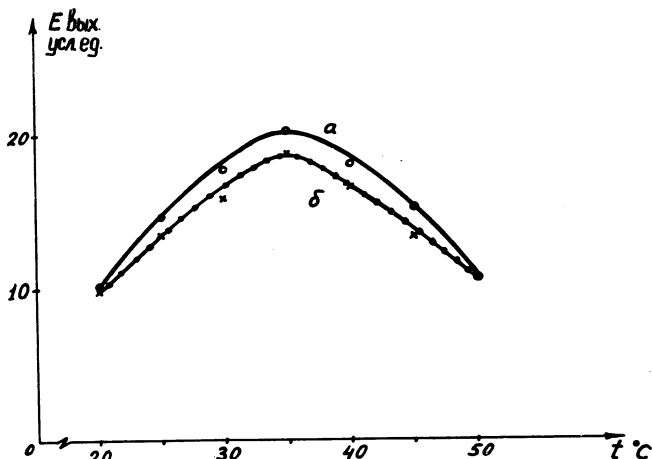
Поскольку молекулы IВr термически неустойчивы /3/, нами
были предприняты исследования зависимости энергии генерации от



Р и с. 1. Зависимость выходной энергии от температуры рабочего
вещества для случая ненасыщенного пара IВr . Режим одиночных
импульсов. Энергия накачки 360 дж. а) — при увеличении темпера-
туры; б) — при уменьшении температуры.

температуры в случае как ненасыщенных, так и насыщенных паров
 IВr . Измерения проводились в области температур $20\text{--}50^\circ\text{C}$ при
постоянной энергии накачки (≈ 360 дж) с интервалом между им-
пульсами не менее 1 мин. На рис. 1 приведены результаты таких
измерений в случае ненасыщенных паров, т.е. при неизменной плот-
ности молекул IВr . Видно, что выходная энергия сравнительно
мало зависит от температуры и имеет широкий максимум в области
 $30\text{--}50^\circ\text{C}$. В случае насыщенных паров (при наличии твердой фазы
 IВr в кювете) зависимость выходной энергии от температуры бо-
лее значительная (рис. 2). Из рис. 2 видно, что повышение тем-
пературы от 20°C до 35°C приводит к заметному увеличению энер-
гии генерации с почти симметричным спадом ее при дальнейшем
повышении температуры. Как и в случае ненасыщенных паров здесь
также имеет место снижение энергии генерации при обратном хо-
де температуры от 50° до 20°C . Наблюдаемая зависимость выход-
ной энергии от температуры (рис. 2) связана, на наш взгляд, с

изменением плотности молекул I^*Br , поскольку упругость ионизированных паров I^*Br сильно зависит от температуры [3]. Сначала повышение температуры, сопровождающееся увеличением плотности



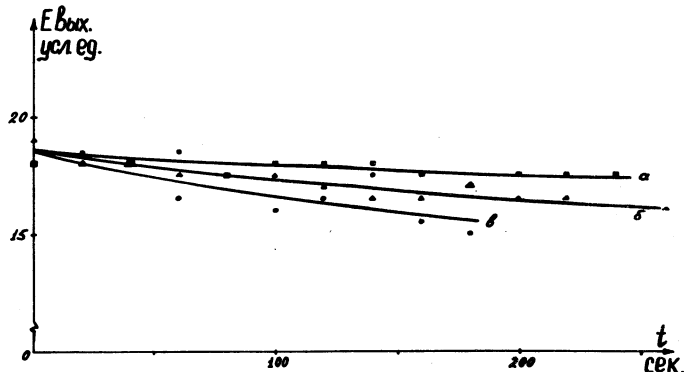
Р и с. 2. Зависимость выходной энергии от температуры рабочего вещества для случая насыщенного пара I^*Br . Режим одиночных импульсов. Энергия накачки 300 Дж. а) - при увеличении температуры; б) - при уменьшении температуры.

паров I^*Br , приводит к росту числа возбужденных атомов брома и, следовательно, к росту энергии генерации. Но при дальнейшем повышении температуры плотность молекул I^*Br становится настолько большой, что решающую роль начинает играть процесс тушения $\text{Br}^* + \text{I}^*\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{I}$, приводящий к уменьшению выходной энергии. В результате действия обоих указанных факторов энергии излучения в области $t = 35^\circ\text{C}$ достигает максимального значения.

Наблюдаемое снижение выходной энергии при уменьшении температуры (рис. 2 и 3), по-видимому, связано с процессами сорбции молекул (см. ниже) на стенках киветы и "запаздыванием" в поступлении их в объем при возгонке.

Нами также проводилось исследование зависимости энергии импульсов излучения ОКГ от времени в режиме повторяющихся импульсов при постоянной энергии накачки и при постоянной температуре

рабочего вещества. Исследования проводились при частотах повторения 0,5, 1 и 5/3 гц и при температурах киветы 20, 30, 40 и 50°С. В исследованиях с помощью затвора выделялся каждый 2С n-тый (n = 1, 2, 3...) импульс излучения и измерялась его энергия с помощью термостолбика.

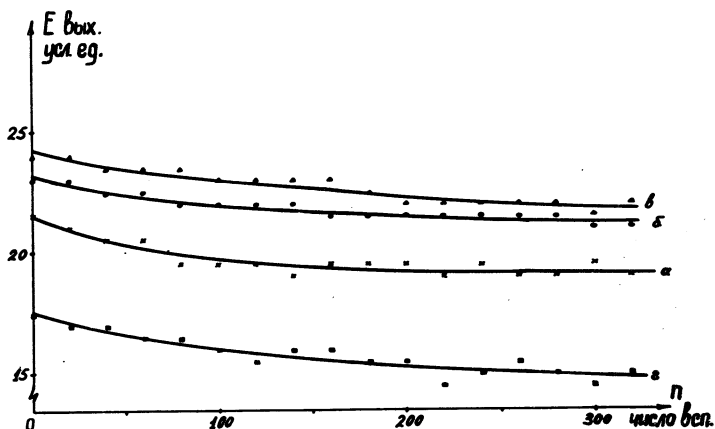


Р и с. 3. Зависимость выходной энергии от времени в режиме повторяющихся импульсов для частот: а) $\nu = 0,5$ гц; б) $\nu = 1$ гц; в) $\nu = 5/3$ гц.

Исследования показали, что при работе ОКГ в режиме повторяющихся импульсов энергия импульсов постепенно уменьшается со временем, причем это уменьшение энергии тем больше, чем выше частота повторения (рис. 3). После прекращения серии непрерывно следующих импульсов происходит медленное (в течение ≈ 3 минут) восстановление энергии генерации до первоначального значения. Указанное уменьшение выходной энергии со временем наблюдается при всех температурах, а характер изменения практически одинаков как для насыщенных, так и ненасыщенных паров. Отметим также, что скорость уменьшения энергии имеет наибольшую величину в течение первых 100-150 импульсов (рис. 4).

Наблюдаемое уменьшение выходной энергии импульсов при работе ОКГ в режиме повторяющихся импульсов указывает на то, что за время между соседними импульсами не происходит полной рекомбинации молекул ИВг. Следовательно, в активной среде существует процесс, которые характеризуются временами, сравнимыми с интер-

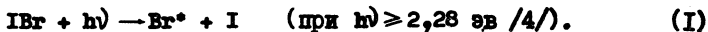
валами между соседними импульсами ≤ 1 сек. Это заставляет предполагать, что действительный процесс рекомбинации молекул IBr является более сложным, многоступенчатым.



Р и с. 4. Зависимость выходной энергии от числа вспышек ($\nu = 1$ гц) для случая ненасыщенных паров IBr при температурах: а) $t = 20^\circ\text{C}$; б) $t = 30^\circ\text{C}$; в) $t = 40^\circ\text{C}$; г) $t = 50^\circ\text{C}$

Рассмотрим возможные процессы в активной среде ОКГ.

Возбужденные атомы брома в состоянии $^2P_{1/2}$ образуются в первичном процессе фотодиссоциации



Кроме того, при фотодиссоциации возможна реакция



Ряд экспериментальных данных /5,6/ указывает на значительную величину константы следующих реакций дезактивации:

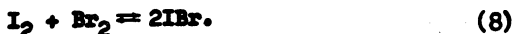


Реакции (2) - (4) уменьшают число молекул IBr и инверсную населенность атомов брома. В результате реакций (1) - (4) образуются

атомарные I и Br, между которыми в присутствии третьего тела возможны реакции



По данным /5,7,8/ реакции (5), (6) и (7) характеризуются несколько большими временами (100 - 200 мксек), чем реакции (3) и (4). Наконец, между молекулами I₂ и Br₂ происходит реакция



Эта реакция вообще является обратимой, хотя при температурах, близких к комнатной, равновесие смещено в сторону образования молекул IBr, как энергетически более выгодного. Это следует из сопоставления энергий связи /9/ в реакции (8): $E(Br_2) + E(I_2) = 82,2$ ккал/моль и $2E(IGr) = 85$ ккал/моль. Близость значений $2E(IGr)$ и $E(Br_2) + E(I_2)$ является, по-видимому, причиной "медленности" реакции (8) в образовании IBr. Таким образом, весь цикл реакций, приводящих к рекомбинации молекул IBr, может быть относительно длительным.

Заметим, что рассмотренные реакции относятся к газовой фазе. Но подобные же реакции возможны и на стенках кюветы, где может сорбироваться некоторая часть атомов и молекул. Реакции же на стенках должны характеризоваться большими временами, чем в объеме, в силу ограниченной подвижности сорбированных частиц.

При работе ОКГ в режиме повторяющихся импульсов происходит увеличение концентрации молекул I₂ и Br₂ в объеме, а вместе с этим увеличивается и число сорбированных молекул I₂ и Br₂, что и приводит к уменьшению выходной энергии. Причем по мере увеличения числа сорбированных молекул дальнейший процесс сорбции замедляется, что и отражается на ходе кривых рис. 4. После окончания серии импульсов протекают медленные реакции (8) и медленный процесс возгонки сорбированных молекул в объем, т.е. восстановление первоначального состояния рабочего вещества.

Таким образом в ОКГ на IBr происходят различные физико-химические процессы, значительно отличающиеся по скоростям, и в том числе достаточно медленные процессы рекомбинации.

В заключение авторы выражают благодарность Т. Л. Андреевой за полезную дискуссию и Л. А. Новиковой и Л. В. Морозовой за синтез IBr.

Поступила в редакцию
25 июля 1972 г.

Л и т е р а т у р а

1. C. R. Giuliano, L. D. Hess. *J. Appl. Phys.*, 40, 2428 (1969).
2. В. А. Дудкин, И. Н. Князев, В. И. Малышев. *КОФ ФИАН* № 5, 32 (1970).
3. Я. А. Фалков. "Межгалогенные соединения". Изд. АН СССР, Киев, 1958 г.
4. R. J. Secy, D. Britton. *Journ. Phys. Chem.*, 68, 2263 (1964).
5. R. J. Donovan, D. Husain. *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2325 (1968).
6. R. J. Donovan, D. Husain. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2643 (1966).
7. R. J. Donovan, D. Husain. *Chem. Rev.*, 70, 489 (1969).
8. R. J. Donovan, F. Nathorn., D. Husain. *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1228 (1968).
9. Энергия разрыва химических связей. Справочник под редакц. В. Н. Кондратьева. Изд. АН СССР., Москва, 1962 г.