

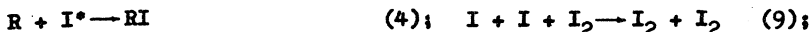
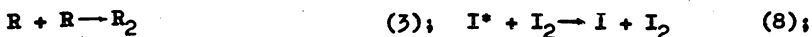
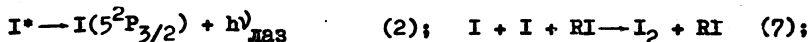
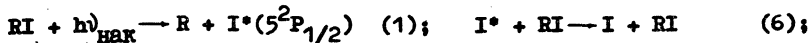
ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕКОМБИНАЦИИ
РАДИКАЛОВ CF_3 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$ И $i\text{-C}_3\text{F}_7$ С ПОМОЩЬЮ
ФОТОДИССОЦИОННОГО ИОДНОГО ЛАЗЕРА

С. В. Кузнецова, А. И. Маслов, В. Н. Прищелько

УДК 621.378.33

Абсолютные значения констант скоростей рекомбинации радикалов R (CF_3 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$ и $i\text{-C}_3\text{F}_7$) измерены с помощью фотодиссоционного иодного лазера с модулированной добротностью. С использованием результатов, полученных в /1,2/, рассчитаны константы скоростей рекомбинации атомарного иода в состояниях $\text{I}^*(5^2\text{P}_{1/2})$ и $\text{I}(5^2\text{P}_{3/2})$ с радикалами R .

Настоящая работа является продолжением проведенных в /1,2/ исследований кинетики реакций, протекающих в активной среде фотодиссоционных (Ф.Д.) иодных лазеров. Изучение фотолиза молекул RI (CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$) в режимах с генерацией и без генерации позволило установить схему процессов (I)-(9), описывающую работу Ф.Д. лазера при небольших разогревах среды ($\Delta T \leq 100^\circ$):



Были определены константы скоростей реакций (6) и (7) и обнаружена высокая эффективность рекомбинации атомов I^* и I с радикалами R (4) и (5). Используемая в /1,2/ методика позволила определить лишь соотношения между величинами констант скоростей K_3 , K_4 и K_5 , причем для всех исследованных молекул $K_5 \gg K_4$ и $K_5 > K_3$.

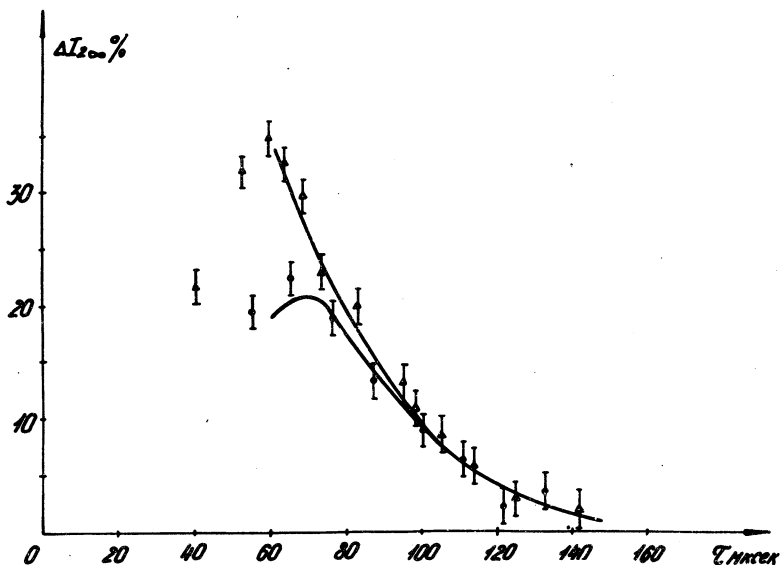
Точное знание констант K_3 , K_4 и K_5 чрезвычайно существенно для расчета кинетики Ф.Д. лазера. Кроме того, определение констант скоростей рекомбинации радикалов CF_3 , $n-C_3F_7$ и $i-C_3F_7$ представляет самостоятельный интерес, поскольку в литературе имеется лишь противоречивые количественные данные для константы рекомбинации радикалов CF_3 /3,4,5/, а аналогичные величины для $n-C_3F_7$ и $i-C_3F_7$ отсутствуют вообще.

В настоящей работе абсолютные значения констант скоростей рекомбинации радикалов CF_3 , $n-C_3F_7$ и $i-C_3F_7$ были определены с помощью Ф.Д. водного лазера с модулированной добротностью. Модуляция добротности осуществлялась вращающейся призмой полного внутреннего отражения. Скорость вращения составляла 500 об/сек. Длительность импульса накачки ~ 140 мксек. Остальные экспериментальные условия соответствовали условиям работы /1,2/. В эксперименте методом водометрии измерялись конечные количества молекулярного жода, образующегося при фотолизе молекул RI в двух режимах:

- 1) $I_{2\infty}^0$ в режиме фотолиза без генерации;
- 2) $I_{2\infty}^0(\tau)$ при фотолизе в режиме лазера с модулированной добротностью для различных моментов включения добротности τ .

При этом величина $I_{2\infty}^0$ (см. /1,2/) определялась общим числом разложившихся молекул RI и соотношением констант K_3 и K_4 , а величина $I_{2\infty}^0(\tau)$ — абсолютными значениями констант скоростей K_3 и K_4 . Действительно, до момента включения добротности реализуется случай фотолиза без генерации, и изменение во времени концентраций I^* и R определяется действием только реакций (3) и (4) (реакция (5) не идет, так как очень мала концентрация атомов I из-за малых скоростей процессов (6) и (9)). Поскольку радикалы R уходят в R_2 и в RI , а атомы I^* только в RI , то в любой момент времени концентрация $[I^*]$ будет превышать концентрацию $[R]$, причем это различие будет возрастать с течением времени. В момент времени τ включается добротность, и большая часть атомов I^* , излучая, переходит в основное состояние. Поскольку $K_5 > K_3$, и при достаточно больших значениях τ $[I(\tau)] > [R(\tau)]$, все радикалы уйдут в RI по реакции (5), и конечное количество молекулярного жода $I_{2\infty}^0(\tau)$ будет меньше величины $I_{2\infty}^0$. Если τ больше длительности импульса накачки, то величина $I_{2\infty}^0(\tau)$ имеет очень нагляд-

ный физический смысл: $[I'_{2\infty}(\tau)] = \{[I^*(\tau)] - [R(\tau)]\} / 2$. Таким образом, измеряя зависимость $I'_{2\infty}(\tau)$ от τ , мы восстанавливаем временной ход разности $[I^*(\tau)] - [R(\tau)]$, которая зависит от абсолютных значений констант K_3 и K_4 . На рис. 1-3 приведены

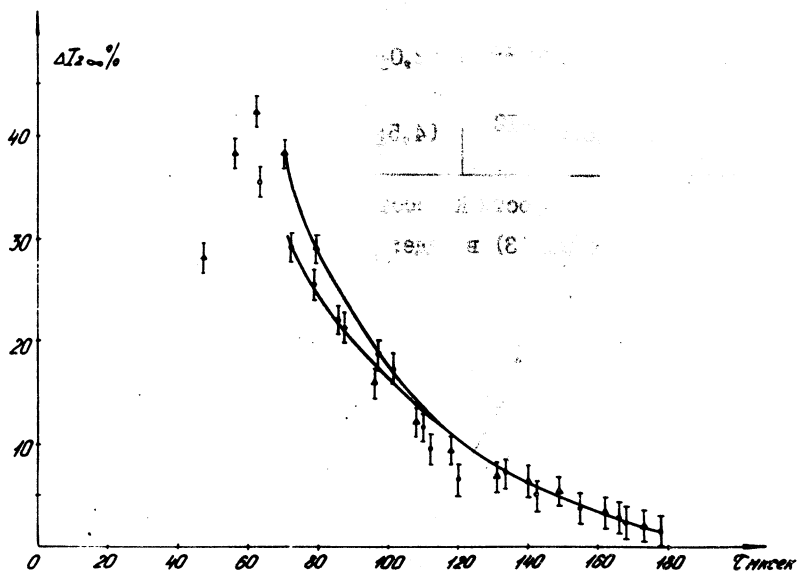


Р и с. 1. Зависимость $\Delta I_{2\infty} = [I'_{2\infty} - I'_{2\infty}(\tau)] / I'_{2\infty}$ от момента включения добротности τ . $P(\sigma F_3 I) = 0,1 \text{ ат}$; $\circ - R_{\text{внх}} = 50\%$; $\Delta - R_{\text{внх}} = 95\%$. Расчетные кривые получены при следующих значениях констант: $K_3 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$, $K_4 = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$; $K_5 = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$

экспериментально определенные зависимости величины $\Delta I_{2\infty}(\tau) = (I'_{2\infty} - I'_{2\infty}(\tau)) / I'_{2\infty}$ от τ для трех исследованных молекул. Измерения проводились для двух резонаторов с различными коэффициентами пропускания выходного зеркала. Изменение добротности резонатора производилось с целью выделения на экспериментальной кривой $\Delta I_{2\infty}(\tau)$ момента времени, начиная с которого величина $\Delta I_{2\infty}(\tau)$ не зависит от величины $[I(\tau)]$ (при этом экспериментальные значения $\Delta I_{2\infty}(\tau)$ для двух резонаторов совпадают). Именно эти "сов-

падающие" экспериментальные точки учитывались при обработке результатов.

Расчетные кривые, полученные путем численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, соответствующей процес-



Р и с. 2. Зависимость $\Delta I_{2\%}$ от момента включения добротности τ .
 $P(n-C_3F_7I) = 0,065$ ат; $\circ - R_{\text{ВЫХ}} = 50\%$; $\Delta - R_{\text{ВЫХ}} = 95\%$.
 Расчетные кривые получены при следующих значениях констант: $K_3 = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$; $K_4 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$; $K_5 = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$

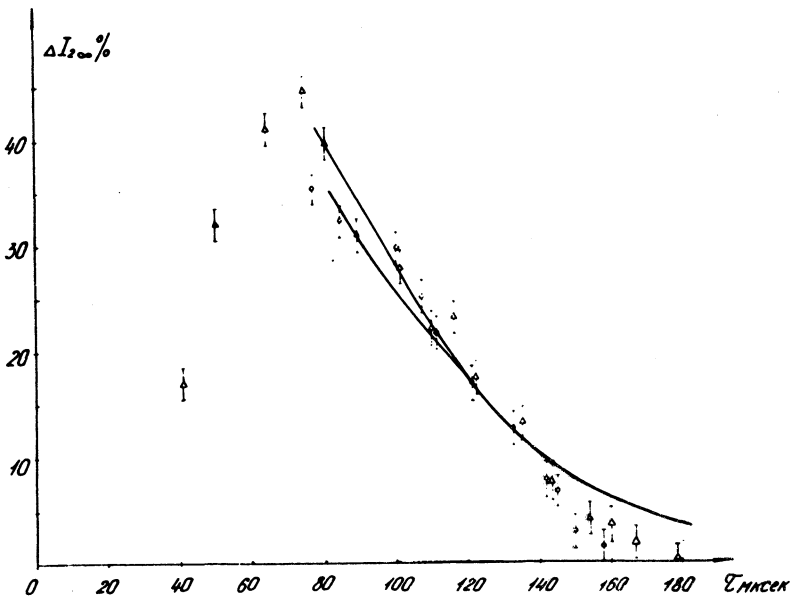
сам (1)–(9), приведены на рис. 1–3. Полученные значения констант K_3 и K_4 , а также рассчитанные по определенному ранее /1,2/ отношению K_5/K_3 , значения K_5 представлены в таблице I. (Все величины соответствуют температуре $T \lesssim 400^\circ \text{K}$).

Измеренное значение константы рекомбинации радикала CF_3 оказалось существенно меньше имеющихся в литературе значений /3,4,5/. По мере усложнения структуры радикала значение K_3 уменьшается.

Таблица I

	CF_3I	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	$i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$
K_3 *) $\text{см}^3 \text{сек}^{-1}$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	$(4,0 \pm 0,5) \times 10^{-13}$	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-13}$
K_4 , см^3 сек^{-1}	$(4,0 \pm 1,0) \times 10^{-13}$	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-13}$	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-13}$
K_5 $\text{см}^3 \text{сек}^{-1}$	$(7,5 \pm 2,5) \times 10^{-12}$	$(4,5 \pm 1,5) \times 10^{-12}$	$(7,0 \pm 2,0) \times 10^{-12}$

*) Константа скорости K_3 соответствует дифференциальному уравнению для реакции (3) в виде: $\frac{dR}{dt} = K_3 R^2$.



Р и с. 3. Зависимость $\Delta I_{2\infty}$ от момента включения добротности τ .
 $P(i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}) = 0,085$ ат; $\circ - R_{\text{вых}} = 50\%$; $\Delta - R_{\text{вых}} = 95\%$. Расчетные
 кривые получены при следующих значениях констант: $K_3 = 2 \cdot 10^{-13}$
 $\text{см}^3 \text{сек}^{-1}$; $K_4 = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$; $K_5 = 7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$

Менее значительное уменьшение наблюдается для константы K_4 . Что касается реакции (5), то в пределах точности измерений ее константа скорости одинакова для всех изученных радикалов. Поэтому отношение K_5/K_3 увеличивается в ряду CF_3 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$. Это отношение определяет степень восстановления исходного вещества RI в процессе работы Ф. Д. иодного лазера. Величина K_5/K_3 максимальна для $i-C_3F_7I$. Отсюда ясно, почему Ф. Д. лазер на молекулах $i-C_3F_7I$ может работать как отпаянная система, давая возможность получить несколько десятков импульсов генерации без смены рабочего вещества /6/.

Поступила в редакцию
9 июля 1973 г.

Л и т е р а т у р а

1. Т. Л. Андреева, С. В. Кузнецова, А. И. Маслов, И. И. Собельман, В. Н. Сорокин. Письма в ЖЭТФ, 13, 631 (1971). Химия высоких энергий, 6, 418 (1972).
2. С. В. Кузнецова, А. И. Маслов. Квантовая электроника (в печати).
3. P. V. Ayuscough. J. Chem. Phys., 24, 944 (1956).
4. T. Ogawa, G. A. Carlson, G. C. Pimentel. J. Phys. Chem., 74, 2090 (1970).
5. N. Vasco, F. G. Nathorn. Chem. Phys. Letts., 8, 291 (1971).
6. K. Nohla, K. L. Kompa. Appl. Phys. Letts., 22, 70 (1973).