

МЕТОД АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

*Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин, В. А. Максименко,
В. Я. Овечкин*

В работах [1—3] приведены результаты исследования колебательной релаксации и диссоциации молекул O_2 , I_2 и $Bг_2$ путем регистрации профиля поглощения света за фронтом ударной волны. Одновременная регистрация поглощения света в двух участках спектра позволяет определить профили колебательной температуры T_v и плотности за фронтом ударной волны.

В условиях сильных ударных волн, когда наблюдается одновременное протекание этих процессов, эта методика совместно с другим методом измерения общей плотности (например, по поглощению рентгеновских лучей) дает возможность провести детальное исследование кинетики физико-химических превращений.

В данной работе дается подробный анализ метода абсорбционной спектроскопии для изучения процессов диссоциации двухатомных молекул O_2 , I_2 , $Bг_2$. В дальнейшем в наших рассуждениях будет использоваться закон Бэра, поскольку в эксперименте длина пути света будет оставаться постоянной:

$$I_v = I_{v0} e^{-\epsilon_v c d}, \quad (I)$$

где I_{v0} — интенсивность падающего излучения; $\epsilon(v)$ — показатель поглощения ($cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$); c — концентрация (mol/l); d — толщина поглощающего слоя (cm).

Обычно при исследовании физико-химических превращений на ударных трубах используется прибор средней дисперсии, так что в выделяемый участок спектра попадает большое количество линий, причем некоторые из них могут перекрываться, образуя квазинепрерывный спектр. Особенно часто это наблюдается при высоких температурах и давлениях. Вследствие этого точное вычисление поглощательной способности A становится сложной задачей. Такой расчет в качестве примера был проведен для молекулы O_2 в области $\lambda = 2245 \text{ \AA}$ для $\Delta v = 200 \text{ cm}^{-1}$. Была вычислена величина A более чем ста линий, принадлежащих большому числу полос, с $v'' = 3, 4, 5, 6$. Расчет такого типа, используемый для анализа экспериментальных результатов по кинетике, не является удовлетворительным. Эта задача усложняется еще более для галогенов, в спектре которых плотность расположения линий и уровень непрерывного фона весьма велики.

Поэтому был принят приближенный и весьма простой путь определения величины $\epsilon(v)$ на основе метода отражения [4]. Суть этого метода состоит в следующем. В соответствии с принципом Франка — Кондона, интенсивность полосы данного электронного перехода в спектре поглощения пропорциональна величине $\int \psi'_v(r) \psi''_v(r) dr$, где ψ'_v и ψ''_v — колебательные собственные функции верхнего и нижнего состояний.

Это выражение справедливо и для сплошного спектра, если его интенсивность в каждой точке относить к одному и тому же интервалу волновых чисел. При вычислении интеграла в [5] использовалось упрощение, предложенное в [6]: в качестве собственной функции верхнего отталкивательного состояния бралась δ -функция. Как показано в [7], результаты, полученные в этом приближении, мало отличаются

от точных расчетов. В предположении $\int_0^{\infty} \frac{\epsilon_v}{v} dv = \text{const}$ [8] авторы [5] получили формулу

$$\epsilon_T(v) = \epsilon_0^m \left\{ \text{th} \frac{\Theta_0}{2T} \right\}^{1/2} e^{-\text{th} \left(\frac{\Theta_0}{2T} \right) \left(\frac{v-v_0}{\Delta v_0} \right)^2}, \quad (2)$$

где Θ_0 — характеристическая колебательная температура; v_0 — частота, соответствующая максимальному поглощению; Δv_0 — естественная полуширина при температуре $T=0$.

Сравнение экспериментальных значений $\epsilon_T(v)$ для молекул йода, брома и хлора при $T=423 \div 1313$ К с расчетными величинами $\epsilon_T(v)$ по формуле (2) показывает, что хорошее согласие наблюдается не только в области непрерывного спектра, но и в области полос.

Одним из основных предположений при выводе выражения (2) было наличие больцмановского распределения по колебательным уровням. Поступательная температура газа при этом может быть не равна его колебательной температуре. Зависимость коэффициента поглощения от вращательного квантового числа практически отсутствует [9]: при любых J потенциальные кривые, между которыми происходят вращательные переходы, поднимаются относительно потенциальных кривых с $J=0$ практически на одну и ту же величину, так как $J' = J'' \pm 1$.

Таким образом, определяя коэффициент поглощения можно найти колебательную температуру газа и, следовательно, заселенности колебательных уровней. При определении колебательной температуры не надо знать, сколько колебательных уровней (один или несколько) внесли вклад в поглощение и какие именно колебательные уровни попали в интервал частот Δv , выделяемый спектрографом. Необходимо только, чтобы на этих уровнях еще не сказывалась заметным образом ангармоничность молекулы.

Анализируя выражение для $\epsilon_T(v)$, нетрудно прийти к выводу, что колебательная температура наиболее надежно будет определена при использовании отношения коэффициентов поглощения, которые должны быть измерены в нескольких участках спектра. Действительно, в этом случае неточность, заключенная в предэкспоненте, выпадает из расчета, а температура останется только в показателе экспоненты.

Получим полуэмпирическое выражение типа (2) для O_2 , I_2 и $Bг_2$.

Результаты экспериментального исследования поглощательной способности кислорода (система Шумана-Рунге $X^3 \Sigma_g^- \rightarrow B \Sigma_u^-$)

Исследование поглощательной способности кислорода началось давно [10]. Рядом авторов изучались колебательная и вращательная структуры спектров [11—17]. Эти исследования проводились при комнатной и умеренных температурах. С появлением ударных труб диапазон температур значительно расширился [1, 18—20], однако измерение поглощательной способности нагретого кислорода проводилось в разных областях спектра для некоторых значений температуры. На основе этих данных нельзя установить количественную связь типа (2).

Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы установить: а) количественную зависимость поглощательной способности A кислорода от концентрации молекул n_{O_2} ; б) количественную зависимость показателя поглощения $\epsilon_T(v)$ от температуры и частоты и в) вклад в поглощение различных колебательных уровней для заданной частоты в зависимости от температуры.

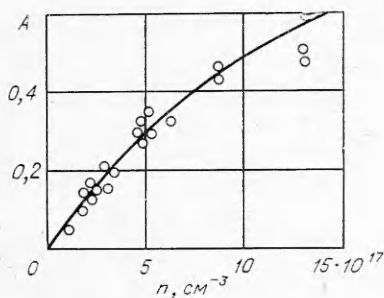


Рис. 1. Зависимость поглощательной способности кислорода от концентрации.

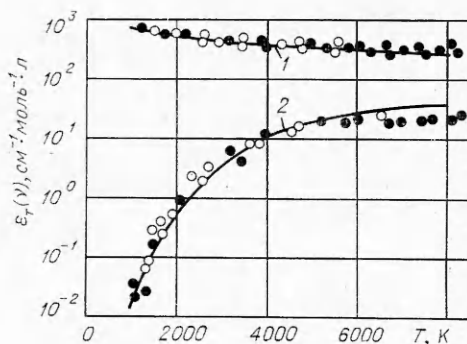


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения кислорода $\epsilon_T(\nu)$ от температуры при λ , равном 1470 (1) [20] и 2245 Å (2).

Из анализа литературы по спектрам поглощения кислорода в ультрафиолетовой области следует, что нет достаточных оснований для использования закона Бэра. Даже наоборот, исследования показывали, что в полосатых спектрах, как правило, закон Бэра не выполняется, если спектральные линии не перекрываются. Нужно было показать, что в области $\lambda = 2245 \text{ Å}$ при $T > 1000 \text{ K}$ и при давлении $p \sim 1 \text{ атм}$ для кислорода закон Бэра с достаточной степенью точности можно использовать в кинетических исследованиях с тем, чтобы установить упомянутые зависимости.

Для этого были получены значения A при $\lambda = 2245 \text{ Å}$ в равновесной области и в области, где колебательная релаксация завершилась, но диссоциация не начиналась. Эти исследования проводились при различных температурах и давлениях. Сначала исследовалась зависимость поглощательной способности кислорода от концентрации при заданной температуре. На рис. 1 в качестве примера приведена такая зависимость для $T = 3600 \text{ K}$. В этих экспериментах концентрация кислорода изменялась на порядок, а коэффициент поглощения оставался постоянным. На рис. 1 сплошной кривой для сравнения нанесена зависимость типа (1). Нетрудно видеть, что экспериментальные данные и величины, рассчитанные по формуле (1), хорошо согласуются друг с другом. Это свидетельствует о том, что вид спектра в условиях эксперимента приближается к непрерывному, т. е. подтверждается расчет, согласно которому наблюдается сильное перекрытие линий.

Аналогичные результаты были получены и для других температур. В этом случае концентрация кислорода изменялась также почти на порядок.

Были проведены эксперименты, когда давление газа менялось за счет добавок различных примесей (аргон, гелий и азот). Анализ полученных значений поглощательной способности показал, что введение постороннего газа не меняет коэффициент поглощения кислорода, еще раз свидетельствуя о справедливости закона Бэра в условиях настоящих экспериментов.

Как ранее отмечалось, определение показателя поглощения газа требует громоздких расчетов и поэтому не пригодно в кинетических исследованиях. Возникает вопрос, нельзя ли подобно галогенам показатель поглощения кислорода в ультрафиолетовой области спектра описать функцией типа (2). Для этого необходимо детально количественно исследовать спектр поглощения кислорода. Исследование предполагает измерение показателя поглощения в широком диапазоне температур для различных участков спектра. В вакуумной области спектра

определение показателя поглощения O_2 было проведено в работе [20] для $T=1200-800$ К. В настоящей работе в том же диапазоне температур исследовалась величина $\epsilon_T(\nu)$ для $\lambda=2245$ Å. Основной вклад в поглощение при $\lambda=2245$ Å вносит система Шумана — Рунге. Эксперименты проводились при различных концентрациях кислорода. Величина $\epsilon_T(\nu)$ определялась из эксперимента, в котором измерялась поглощательная способность на основе соотношения (1). Результаты измерений представлены на рис. 2. На рис. 2 видно, что если в области $\lambda=1470$ Å с ростом температуры показатель поглощения падает, то при $\lambda=2245$ Å он возрастает. Это понятно, так как подавляющий вклад в поглощение при $\lambda=1470$ Å вносит основной уровень, а при $\lambda=2245$ Å — возбужденные колебательные уровни. Какие именно уровни и какова их роль в поглощении O_2 , будет показано далее.

Рис. 2 позволяет найти неизвестные параметры, которые входят в формулу (2). Это ϵ_0^m — максимальный показатель поглощения кислорода при $T=0$ и $\Delta\nu_0^*$ — полуширина полосы поглощения при $T=0$. Полагаем, что максимум поглощения приходится на $\lambda=1450$ Å. Результаты, полученные в [20], позволяют очень просто найти величину ϵ_0^m , поскольку они относятся к непрерывному спектру и должны описываться формулой

$$\epsilon_T(\nu) = \epsilon_0^m \left[\ln \frac{h\nu}{2kT} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Из (3) $\epsilon_0^m = 7680$ (см · моль) $^{-1}$ л. Поскольку данные [20] относятся к максимуму поглощения, они не позволяют найти зависимость показателя поглощения от частоты. Результаты, полученные в настоящей работе, будут хорошо аппроксимированы, если положить $\Delta\nu_0^* = 6650$ см $^{-1}$. Эта величина находится в согласии со спектроскопическими исследованиями, проведенными в [20].

Таким образом, показатель поглощения кислорода во всей спектральной области $\lambda=1470-2245$ Å с достаточной степенью точности описывается общей формулой

$$\epsilon_T(\nu) = 7680 \left[\ln \frac{1120}{T} \right]^{1/2} e^{-\ln \frac{1120}{T} \left(\frac{69000 - \nu}{6650} \right)^2}. \quad (4)$$

Температурный интервал ее использования весьма широк. По крайней мере, в диапазоне $T=1200-8000$ К заметных отклонений не наблюдалось. Расхождение теории и эксперимента при $T>6000$ К связаны с перекрытием процессов возбуждения колебаний и диссоциации, поскольку экспериментальные результаты взяты не из равновесной области, где диссоциация завершилась, а из области частичного равновесия, где при $T>6000$ К колебательная релаксация O_2 не успевает завершиться до начала диссоциации. Возможно, что формула (4) будет справедлива и при $\lambda>2245$ Å. Однако этот вопрос требует специального исследования, так как в области $\lambda>2245$ Å спектр имеет полосатую структуру.

Установление аналитической зависимости для коэффициента поглощения молекул O_2 от температуры и частоты значительно упрощает проблему определения вклада отдельных колебательных уровней в суммарную величину $\epsilon_T(\nu)$.

Поскольку формула (4) хорошо согласуется с экспериментом, можно считать достаточно точным соотношение

$$\epsilon_\nu(\nu) = \epsilon_0^m \sqrt{\pi} |\psi_0(\xi)|^2, \quad (5)$$

где $\psi_v(\xi) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_v(\xi)}{\sqrt{v! 2^v \sqrt{\pi}}}$; $H_v(\xi)$ —

полиномы Эрмита; $\xi = (v_0 - v)/\Delta v_0$; $\epsilon_v(v)$ — парциальные показатели поглощения для отдельных колебательных уровней. Их нетрудно определить для различных частот спектра. Каждый из этих показателей имеет $v+1$ максимумов. Наибольшей величины достигает ϵ_0 . В качестве примера были рассчитаны ϵ_v для $v = 0, 1, 2, 3$ в интервале $\nu = 44\,600 \div 80\,000 \text{ см}^{-1}$, представленные на рис. 3. В области описываемых экспериментов ($\nu = 44\,600 \text{ см}^{-1}$) вклад нижних колебательных уровней (без учета заселенностей) будет незначительным. Чтобы представить количественную картину, были вычислены величины ϵ_v для $v = 0 \div 11$ в области $\nu = 44\,600 \text{ см}^{-1}$.

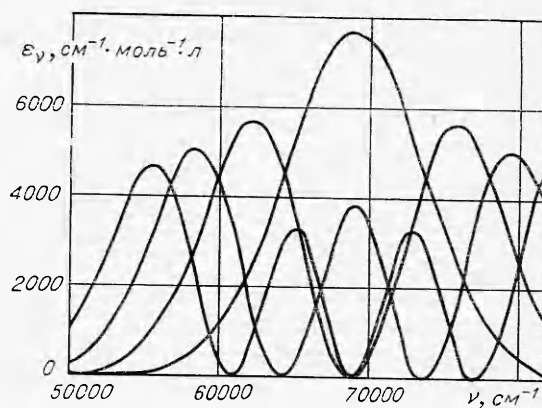
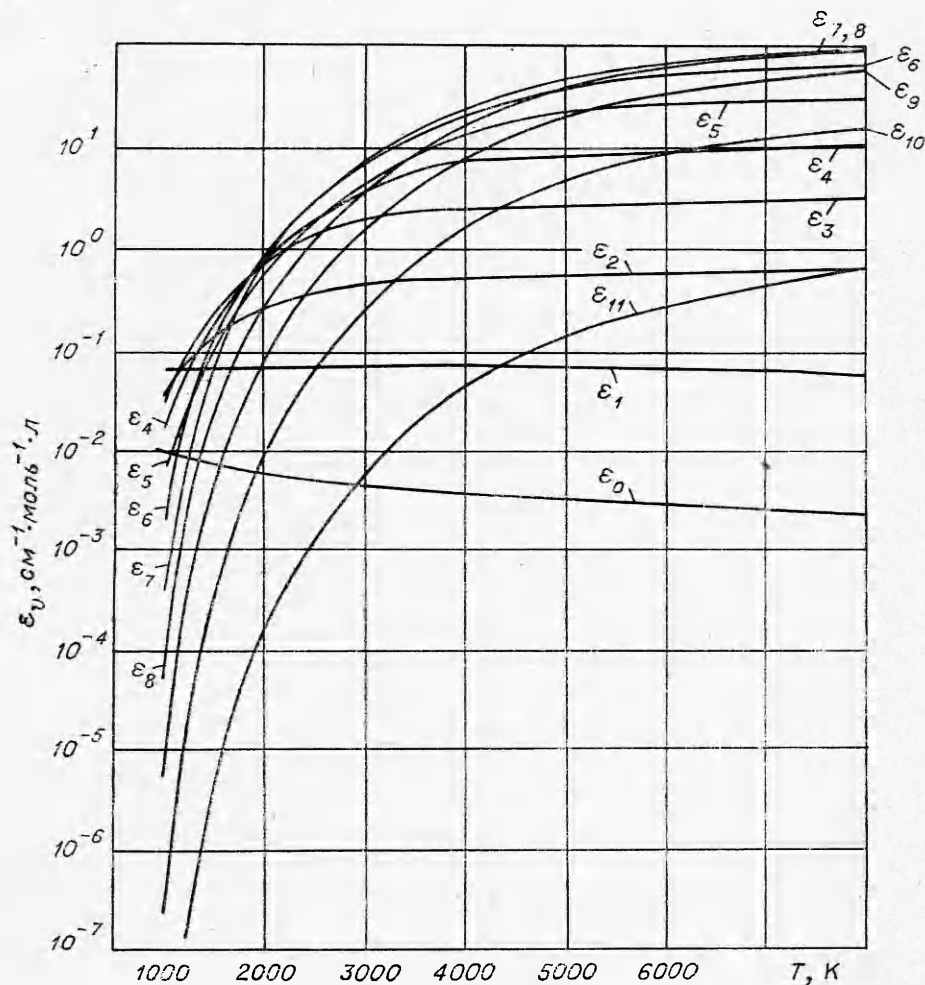


Рис. 3. Зависимость ϵ_v кислорода от частоты.



Зависимость ϵ_v ($v = 0, 1, \dots, 11$) кислорода от температуры при $\lambda = 2245 \text{ Å}$.

Сначала ϵ_v растет с номером колебательных уровней, достигая максимума для $v=8$, а затем падает. Для оценки вклада отдельных колебательных уровней в $\epsilon_T(v)$ нужно знать не только величину ϵ_v . Картина может существенно измениться, если учесть заселенности колебательных уровней. Поэтому для определения вклада отдельных уровней в поглощение нужно найти слагаемые (5). Результаты вычислений представлены на рис. 4 для $\lambda=2245 \text{ \AA}$. Этот график наглядно свидетельствует о том, что с изменением температуры роль отдельных уровней в поглощении не остается неизменной. Так, например, если при $T=1000 \text{ K}$ основной вклад в поглощение дает группа уровней $v''=0\div 4$, то при $T=8000 \text{ K}$ эти уровни практически не участвуют в поглощении. Их место заняла группа $v''=5\div 10$, причем максимальный вклад делают седьмой и восьмой уровни. При промежуточных температурах происходит постепенная замена первой группы уровней на вторую, поскольку с ростом температуры величины $\epsilon_0(T)$, $\epsilon_1(T)$ и $\epsilon_2(T)$ остаются почти неизменными, а поглощение более высоких уровней возрастает на несколько порядков.

По-видимому, с повышением температуры роль более высоких ($v''\geq 10$) уровней будет возрастать. Поэтому при некоторых температурах в области $\lambda=2245 \text{ \AA}$ вклад будет давать уровни, на которых заметна ангармоничность колебаний молекул.

В результате схемы вычисления $\epsilon_T(v)$, приведенная выше, окажется несправедливой. Следовательно, в ходе проведения экспериментов всегда следует знать, какие колебательные уровни вносят заметный вклад в поглощение.

Исследование спектра поглощения паров йода в видимой области

Исследование спектра поглощения йода начато в [21, 22] и продолжено рядом авторов [23—25], которые теоретически и экспериментально проанализировали непрерывный и полосатый спектры молекулы при умеренных температурах. С появлением ударных труб эти исследования распространились на более высокотемпературную область. Однако среди результатов, полученных в разных работах, нет полного соответствия. Более того, данные, полученные в [36] на ударных трубах в области непрерывного спектра, свидетельствуют о зависимости величины ϵ_T не только от температуры, но и от состава. Это можно объяснить неточностью измерения парциального давления паров газа или химическим взаимодействием йода и разбавителя.

В данном случае, как всегда в кинетических исследованиях с помощью метода абсорбционной спектроскопии, важно знать, при каких условиях выполняется закон Бэра. Обычно наполнение ударной трубы газом происходит либо при комнатной температуре, либо при температурах, несколько превышающих ее. Поэтому надо знать оптические характеристики йода в этих условиях.

В настоящей работе были измерены показатели поглощения в диапазоне $\lambda=4150\div 7200 \text{ \AA}$ при $T=420 \text{ K}$ и различных давлениях газа ($p=0,5\div 6 \text{ мм рт. ст.}$). Как и следовало ожидать, в области непрерывного спектра показатель поглощения не зависит от давления. В области полос оказалось, что величина ϵ_T с ростом давления возрастает. Это явление наблюдается приблизительно до $p=8 \text{ мм рт. ст.}$ При больших давлениях закон Бэра выполняется всюду, за исключением самого пика, где при низких температурах сохраняется седловидность. Правда, при добавлении постороннего газа она исчезает (примерно при 500 мм рт. ст.) и при этой температуре. Здесь имеет место явление, аналогич-

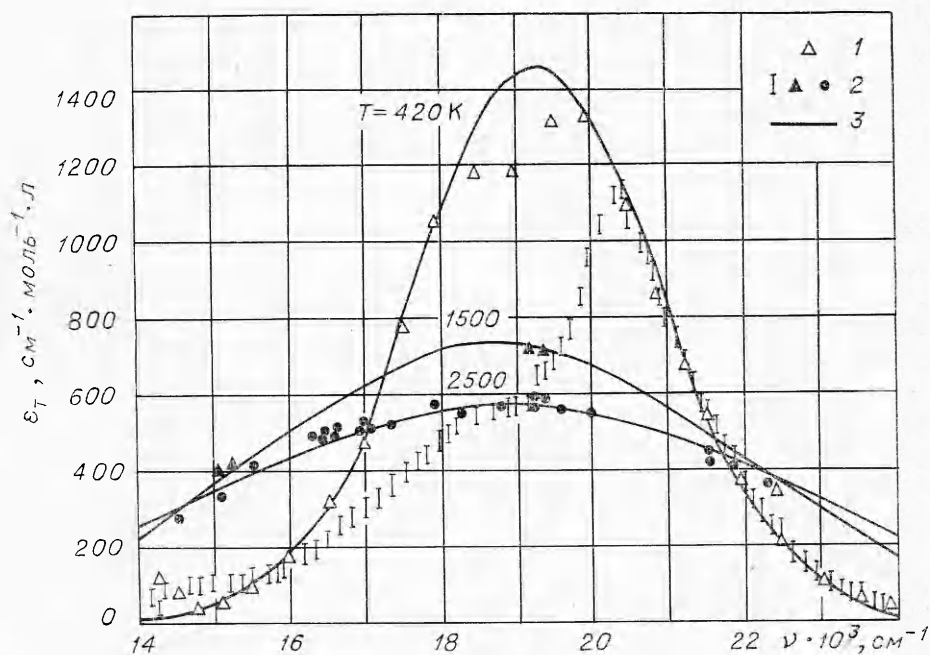


Рис. 5. Зависимость ϵ_T от температуры и длины волны для йода.
1 — эксперимент [5]; 2 — данные настоящей работы; 3 — расчет [5].

ное обнаруженному в броме [37]. С повышением давления наблюдается уширение линий, особенно сильное в области индуцированной преддиссоциации; спектр по своим свойствам приближается к непрерывному и закон Бэра в этих условиях не нарушается.

Полученные результаты при $T=420$ К сравниваются с данными работы [5], где исследования ϵ_T были проведены при трех различных концентрациях $1,14 \cdot 10^{-13}$; $4,77 \cdot 10^{-3}$; $1,49 \cdot 10^{-2}$ моль/л с целью проверки закона Бэра (рис. 5). На этот же график нанесена теоретическая кривая [2], предложенная в [5]. Авторы работы [5] нашли, что теория и эксперимент достаточно хорошо согласуются, если положить: $\epsilon_0^m = 995 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$, $\Delta\nu_0^* = 1420 \text{ см}^{-1}$, $\omega_0 = 214,5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_0 = 19\,250$ ($T \leq 423$ К) и $\nu_0 = 18\,750 \text{ см}^{-1}$ ($T \geq 1323$ К). По данным [5], при $T > 800$ К седловидность в максимуме пропадает и при достаточно низких давлениях ($p < 19$ мм рт. ст.).

В [5] показано также, что вплоть до $T=1323$ К эксперимент и теория хорошо согласуются, за исключением максимума при $T=1323$ К. В наших экспериментах эта температурная граница была расширена до $T \sim 3000$ К. На рис. 5 нанесены расчетные данные и экспериментальные величины $\epsilon_T(\nu)$ для двух температур (1500 и 2500 К) в диапазоне $\lambda = 4500 \div 6700 \text{ Å}$. Экспериментальные результаты были получены в ударных волнах, распространяющихся в чистом йоде. В пределах ошибок эксперимента наблюдается полное согласие теории и эксперимента, как в области непрерывного спектра, так и в области полосатой структуры. Это согласие свидетельствует о справедливости закона Бэра в этих условиях.

Исследование зависимости величины ϵ_T от температуры для заданных значений λ позволяет найти вклад отдельных колебательных уровней в суммарный коэффициент поглощения (рис. 6).

Сравнение экспериментальных данных с расчетом, выполненным по формуле (2), показывает, что теория и эксперимент находятся в хорошем согласии между собой. Это в дальнейшем позволит найти вклад

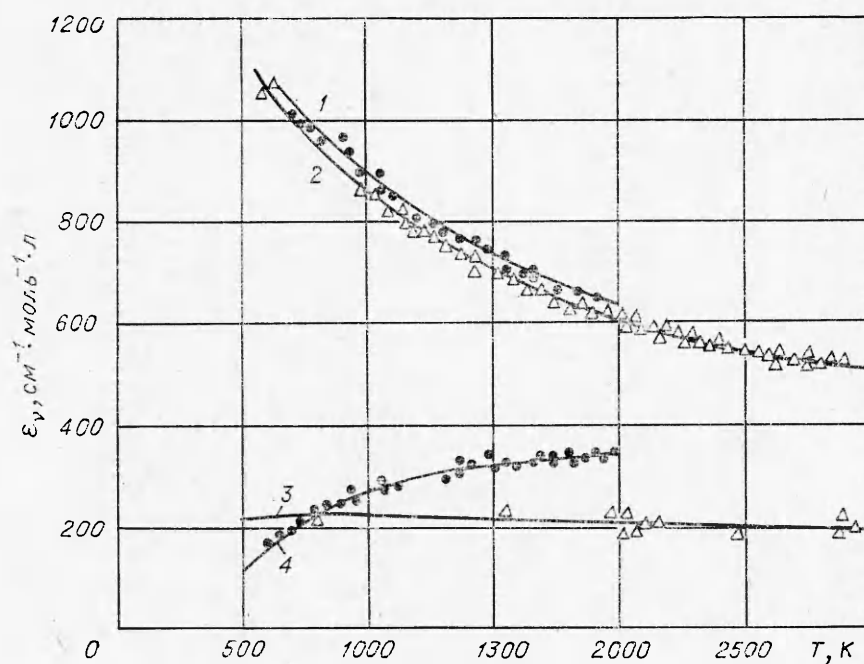


Рис. 6. Зависимость ϵ_v йода от температуры.

λ , Å: 1 — 5420, 2 — 5050, 3 — 4660, 4 — 6750; точки — настоящая работа; кривые — расчет [5].

в поглощение отдельных колебательных уровней по ранее использованной схеме, не проводя дифференцирования экспериментальной кривой, как это предлагается в [38]. Следует отметить, что на рис. 6 представлены результаты, полученные в чистых парах йода и в смесях с гелием одновременно. Анализ рисунка показывает, что в отличие от работы

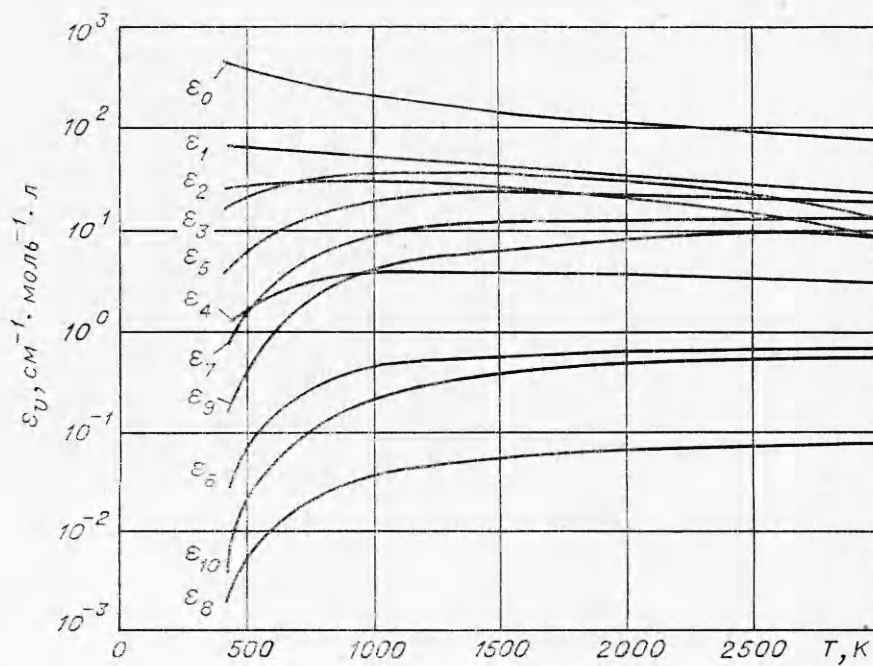


Рис. 7. Зависимость ϵ_v ($v=0, 1, \dots, 10$) йода для $\lambda=5050$ Å от температуры.

[36] добавление гелия к парам йода не приводит к заметным аномалиям в поглощении. Эксперименты, проведенные с аргонном и азотом, дают аналогичные результаты.

Температурная зависимость величины ϵ_T для четырех указанных выше значений λ различна. Это может быть объяснено вкладом в поглощение разных уровней. Например, основной вклад (рис. 7) в поглощение в области $\lambda=5050 \text{ \AA}$ вносит нулевой уровень, так что температурный ход близок к зависимости дезактивации нулевого уровня от T .

Вклад первого уровня при $\lambda=5050 \text{ \AA}$ примерно в 4 раза меньше, чем нулевого. Парциальные коэффициенты $\epsilon_v(T)$ для $v''=2, 3, 5, 7$ при $T>1000 \text{ K}$ имеют близкие значения, а при $T<1000 \text{ K}$ они заметно различаются. Поведение кривой поглощения при $\lambda=5420 \text{ \AA}$ описывается аналогично. Эти спектральные участки близки по положению, поэтому здесь поглощение света обусловлено переходами с одних и тех же уровней, правда, с разными весами. Если при $\lambda=5050 \text{ \AA}$ нулевой уровень дает подавляющий вклад в ϵ_T , то в области $\lambda=5420 \text{ \AA}$ с ним начинает конкурировать первый колебательный уровень.

Поведение коэффициента поглощения в зависимости от температуры в области $\lambda=4660 \text{ \AA}$ определяется вкладом в $\epsilon_T(v)$ двух парциальных коэффициентов: $\epsilon_1(T)$ и $\epsilon_2(T)$. Эти величины слабо зависят от температуры, так как их заселенность в интервале $400\div3000 \text{ K}$ очень мало меняется. Поэтому и суммарный коэффициент поглощения слабо зависит от температуры. Действительно, кривая $\epsilon_T(v)$ очень близка по внешнему виду к зависимости $\epsilon_1(T)+\epsilon_2(T)$.

В области $\lambda=6750 \text{ \AA}$ свет поглощается главным образом с пятого и седьмого колебательных уровней, заселенность которых в исследуемом интервале температур растет (рис. 8). Переходы с $v''=0\div4$ практически никакого вклада в поглощение света не дают. Поэтому для данной области кривая ϵ_T в диапазоне $T=500\div2500 \text{ K}$ имеет положительную производную.

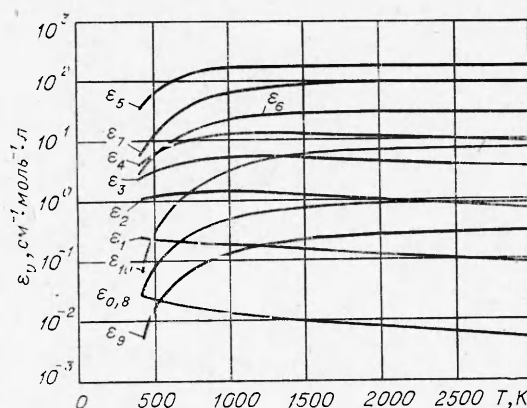


Рис. 8. Зависимость ϵ_v ($v=0, 1, \dots, 10$) йода для $\lambda=6750 \text{ \AA}$ от температуры.

Исследование спектра поглощения паров брома в видимой области

В настоящей работе было предпринято исследование коэффициента поглощения паров брома в широком диапазоне длин волн и температур с тем, чтобы проверить справедливость формулы (2) для брома не только в непрерывном спектре, но и в области полос. Не менее важной проблемой является выяснение условий, при которых в бrome выполняется закон Бэра при $\lambda>5100 \text{ \AA}$. Установление справедливости этих закономерностей в дальнейшем позволит находить профили колебательной температуры и плотности молекулярной компоненты в условиях

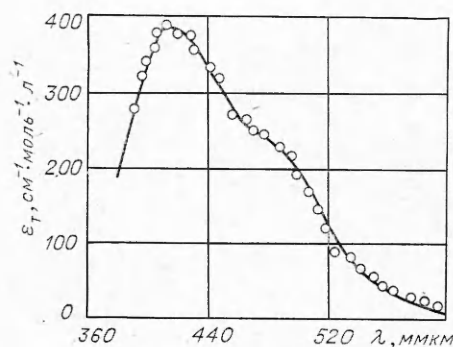


Рис. 9. Зависимость ϵ_T брома от длины волны при $T=295$ К.

как отдельного, так и совместного протекания процессов возбуждения колебаний и диссоциации.

Прежде чем начать эксперимент, важно еще раз убедиться в надежности экспериментальной техники. С этой целью были проведены эксперименты по измерению коэффициента поглощения брома при $T=295$ К в спектральной области $\lambda=4000 \div 6000$ Å. Именно при комнатной температуре наибольшее влияние могут оказать имеющиеся в газе примеси. Результаты эксперимен-

тов (рис. 9) показали, что в области непрерывного спектра получены данные, которые прекрасно согласуются с результатами работ [39—41] и несколько хуже — с [42]. Измерения проводились при давлении газа $p=3,3; 6,6$ мм рт. ст. На рис. 9 каждая точка представляет собой среднее из 8 экспериментов.

Было проведено сравнение экспериментальных результатов с расчетом по формуле (2). Неизвестные параметры для брома в этой формуле получены еще в [5]. В соответствии с результатами настоящей работы и данными [40] для системы с максимумом поглощения при $\lambda=4140$ Å использовались параметры $\epsilon_0^m=204,2$ см⁻¹ · моль⁻¹ · л, $\nu_0=24159$ и $\Delta\nu_0=2102$ см⁻¹, полученные в [39], а для системы с максимумом при $\lambda=4900$ Å $\epsilon_0^m=86,6$ см⁻¹ · моль⁻¹ · л, $\nu_0=20393$ см⁻¹, $\Delta\nu_0^*=1735$ см⁻¹ [40]; величина колебательного кванта $h\nu/k=465$ К. Эти параметры немного отличаются от принятых в работе [5]. Оказалось, что наблюдается прекрасное согласие теории и эксперимента во всей спектральной области $\lambda=3900 \div 6300$ Å. В области максимума согласие оказалось даже лучше, чем с данными [42].

Кроме того, была проведена обширная серия экспериментов по количественному исследованию зависимости коэффициента поглощения брома от температуры и состава смеси. Примесями служили He, Ne, Ar, Xe. Исследование такого рода смесей позволяет выяснить вопрос о границах применимости закона Бэра и роли инертных газов в поглощении света галогенами. В работе [36] было показано, что добавление различного рода примесей, в том числе He и Ar, приводит к существенному изменению коэффициента поглощения йода даже в области непрерывного спектра (весьма непонятный факт!). Это обстоятельство заставляет внимательно относиться к методике определения коэффициента поглощения в галогенах. С особой тщательностью нужно измерять начальное давление газа в ударных трубах и следить за степенью откачки.

В данной работе исследования проводились в четырех областях спектра: 4140, 4900 и 5650 Å (рис. 10). Область $\lambda=4140$ Å в обозначениях Зулцера и Виланда соответствует максимуму континуума B, а область 4900 Å — максимуму континуума A. Участки спектров 5650 и 6350 Å относятся к системе полос, исследованных Брауном [43].

Область континуумов в настоящих экспериментах никаких особенностей в поглощении не дает. Из анализа рис. 10 следует, что во всем температурном интервале ($T=295 \div 3000$ К) коэффициент поглощения зависит только от температуры (при $\lambda=\text{const}$) и не зависит от давления и состава. Следует отметить, что парциальное давление паров бро-

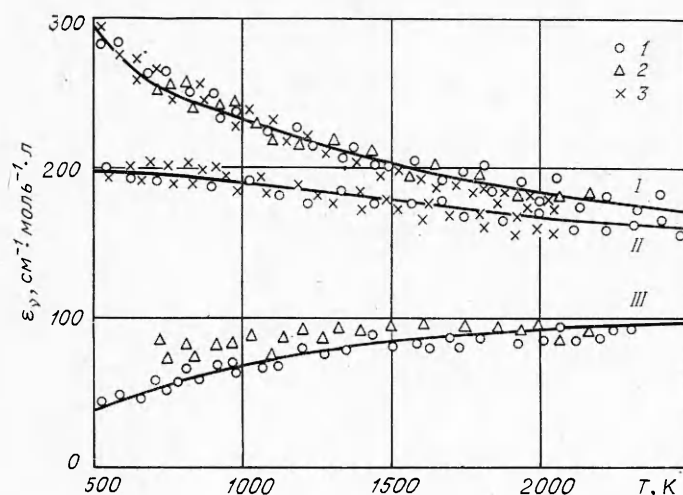


Рис. 10. Зависимость ϵ_v брома от температуры в смесях с инертными газами.

λ , Å: I — 4140, II — 4900, III — 5650. 1 — Br_2 ; 2 — 50% Br_2 + 50% He; 3 — 5% Br_2 + 10% He, Br_2 + 10% Ne, Br_2 + 5, 10% Ar, Br_2 + 20% Xe.

ма в этих экспериментах было одно и то же для всех смесей. Сплошной линией на графике представлены расчетные значения, полученные на основе теории Зульцера — Виланда. При всех условиях наблюдается согласие теории и эксперимента в пределах разброса экспериментальных результатов.

Падение величины коэффициента поглощения для $\lambda = 4140 \text{ Å}$ с ростом температуры газа связано с тем, что основной вклад в поглощение света в этой области спектра вносит нулевой колебательный уровень, заселенность которого падает. Этот вывод следует из анализа рис. 11, где представлены парциальные коэффициенты поглощения молекулы брома $\epsilon_v^{AB}(T)$ для отдельных колебательных уровней систем A и B. Их определение проводилось, так же как и для кислорода, с той лишь разницей, что здесь в поглощении участвовали две системы. Правда, основную роль в поглощении вносила система B, точнее говоря нулевой, второй и четвертый колебательные уровни основного состояния. Во всем температурном интервале исследования их роль в поглощении оставалась неизменной. Вклад нулевого колебательного уровня в поглощение при $\lambda = 4140 \text{ Å}$, по крайней мере, в три раза больше вклада второго и еще больше третьего. Поэтому температурная зависимость ϵ_T определяется в основном функцией $\epsilon_0^B(T)$.

В области $\lambda = 4140 \text{ Å}$ поглощение в системе A ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_1$) составляет около 10% от общей величины. Наибольший вклад вносит третий колебательный уровень этой системы.

В области $\lambda = 4900 \text{ Å}$ падение коэффициента поглощения с ростом температуры не такое резкое (рис. 12), как при $\lambda = 4140 \text{ Å}$. Это нетрудно понять, если рассмотреть парциальные коэффициенты поглощения $\epsilon_v(T)$ для отдельных колебательных уровней систем A ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_1$) и B ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{0+u}$). В отличие от $\lambda = 4140 \text{ Å}$, где основную роль в поглощении играет уровень $v'' = 0$ системы B, нулевой уровень системы A в области $\lambda = 4900 \text{ Å}$ при $T > 1000 \text{ K}$ не вносит подавляющего вклада в поглощение: $\epsilon_0^A \approx \epsilon_2^B$. Существенный вклад вносит также третий уровень системы B. В диапазоне $T = 300 \div 3000 \text{ K}$ поглощение света с уровней

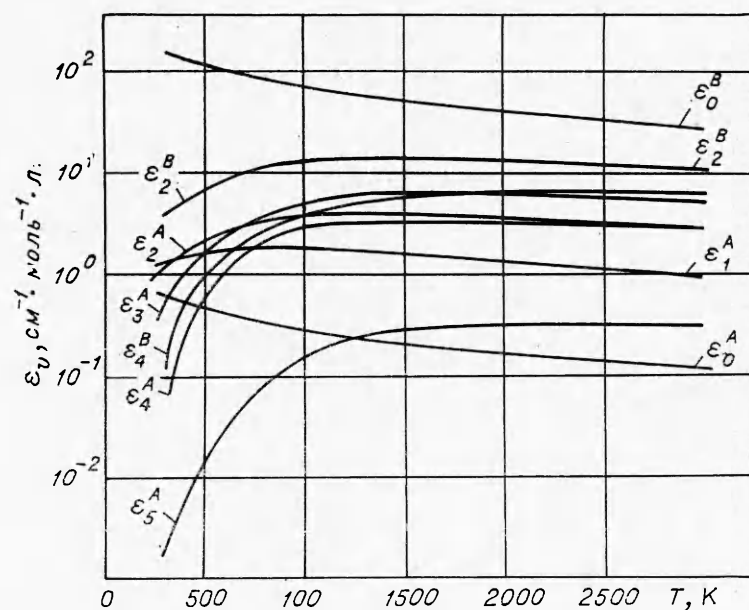


Рис. 11. Зависимость $\epsilon_v^{A,B}$ ($v=0, \dots, 6$) для $\lambda=4140 \text{ Å}$ от температуры в броме.

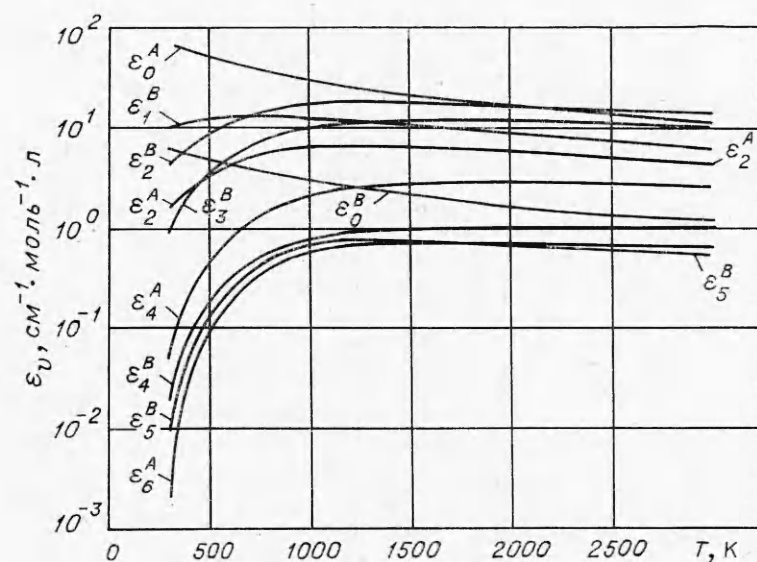


Рис. 12. Зависимость $\epsilon_v^{A,B}$ ($v=0, \dots, 6$) брома для $\lambda=4900 \text{ Å}$ от температуры.

$v''=2, 3$ с ростом температуры растет, тогда как с нулевого падает. В результате получается слабая температурная зависимость коэффициента ϵ_T .

Следует отметить, что если при $\lambda=4140 \text{ Å}$ роль систем A и B в поглощении различна, то при $\lambda=4900 \text{ Å}$ оно выравнивается и спектр сильно усложняется. Однако, как и при $\lambda=4140 \text{ Å}$, основную роль в поглощении играют нижние колебательные уровни (не выше третьего) состояния $^1\Sigma_g^+$. Известно, что на этих уровнях молекула хорошо ап-

проксимируется моделью гармонического осциллятора, ангармоничность практически отсутствует.

Поведение коэффициента поглощения брома в области $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ во многом отличается от уже рассмотренных случаев. Прежде всего, оказалось, что при $T < 1200 \text{ K}$ коэффициент поглощения зависит от присутствия примесей. В наших экспериментах величина ϵ_T измерялась в чистом бrome и в смеси 50% $\text{Br}_2 + 50\% \text{ He}$. Из рассмотрения рис. 10 следует, что при сравнительно низких температурах ($T = 700 \div 1200 \text{ K}$) экспериментные результаты для смеси лежат выше расчетной кривой и данных для чистого брома. При более высоких температурах наблюдается очень хорошее согласие эксперимента и теории. Расчет и эксперимент в чистом бrome дают одинаковые результаты во всем исследованном температурном интервале.

Отмеченные выше расхождения эксперимента и теории можно объяснить за счет предиссоциации. Действительно, уширение линии, которое наблюдается при предиссоциации, в формуле (2) не учтено. Оно особенно сильно сказывается при низких температурах и невысоком давлении исследуемого газа, когда линии узкие. С повышением температуры линии уширяются и поэтому добавление гелия почти не сказывается на их ширине и, следовательно, полном поглощении.

Вторая отличительная особенность коэффициента поглощения при $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ заключается в его температурной зависимости. Если при $\lambda = 4140$ и 4900 \AA коэффициент поглощения с ростом температуры падает, то при $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ он растет. Это может быть тогда, когда поглощение происходит с возбужденных колебательных уровней. При $T < 1000 \text{ K}$ поглощение света обусловлено в основном системой A , а при $T > 1000 \text{ K}$ вклад системы B становится доминирующим, причем основную роль в поглощении играет группа уровней $v'' = 3 \div 7$. При $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ нулевой уровень системы A играет также далеко не главенствующую роль. Он лишь при $T \sim 300 \text{ K}$ существенно влияет на поглощение. При более высоких температурах возрастает вклад колебательных уровней с номерами $v'' = 1, 2, 3$ системы A . Таким образом, следует, что в области $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ поглощение света обусловлено переходами с возбужденных уровней, заселенность которых с ростом температуры растет. Поэтому коэффициент поглощения с ростом T также возрастает. При сравнительно низких температурах рост ϵ_T происходит значительно быстрее, чем при высоких, когда наступает насыщение.

В области $\lambda = 6350 \text{ \AA}$ наблюдается значительное расхождение теории и эксперимента, проведенного в чистом бrome. Оказалось, что экспериментальное значение ϵ_T значительно превосходит теоретические во всем температурном интервале исследования. По всей видимости, здесь формула (2) не применима даже к чистому бrome из-за сильного влияния эффекта предиссоциации, который вызывает значительное уширение линий. Поэтому эта область не пригодна для проведения кинетических исследований в бrome.

Итак, суммируя изложенное выше, можно сделать следующие выводы.

1. В условиях экспериментов на ударных трубах в O_2 , Br_2 , I_2 с достаточной степенью точности выполняется закон Бэра.

2. Коэффициенты поглощения молекул O_2 , Br_2 , I_2 в спектральных областях, где проводились кинетические исследования, хорошо описываются теорией, развитой Зульцером и Виландом. Согласие теории и эксперимента наблюдается в широком диапазоне температуры и длин волн.

3. Полученные экспериментальные данные по коэффициентам поглощения в O_2 , Br_2 , I_2 позволяют определить вклад отдельных колебательных уровней в суммарный коэффициент поглощения.

4. Найденная зависимость между ϵ_T и T в дальнейшем позволит исследовать колебательную релаксацию и диссоциацию в области их одновременного протекания.

*Институт проблем механики
АН СССР,
Москва*

*Поступила в редакцию
26/1 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Генералов, С. А. Лосев. *J. QSRT*, 1966, 6, 101.
2. Н. А. Генералов, В. Я. Овечкин. Теоретическая и экспериментальная химия, 1968, IV, 6, 829—831.
3. Н. А. Генералов, В. А. Максименко. *ЖЭТФ*, 1970, 58, 2, 420.
4. E. U. Condon. *Phys. Rev.*, 1928, 32, 858.
5. P. Sulzer, K. Wieland. *Helv. Phys. Acta*, 1952, 25, 653.
6. J. G. Winans, E. Stuckelberg. *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1928, 14, 867.
7. A. S. Coolidge, H. M. James, R. D. Present. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 193.
8. R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 14.
9. G. E. Gibson, O. K. Rice, N. S. Bayliss. *Phys. Rev.*, 1933, 44, 193.
10. H. Wartenberg. *Physik Zsf.*, 1910, 11, 1168.
11. C. Füchtbauer, E. Holm. *Physik Zsf.*, 1925, 26, 345.
12. W. Ossenbrügen. *Zeit für Physik*, 1928, 49, 167.
13. W. R. S. Garton, M. W. Feast. *Nature*, 1950, 165, 281.
14. A. Hercog, K. Wieland. *Helv. Phys. Acta*, 1950, 23, 432.
15. G. Herzberg. *Naturwiss.*, 1932, 20, 577.
16. G. Herzberg. *Canad. J. Phys.*, 1953, 31, 657.
17. P. Brix, G. Herzberg. *Canad. J. Phys.*, 1954, 32, 110.
18. С. А. Лосев. Канд. дис. МГУ, 1958.
19. C. E. Treanor, W. H. Wurster. *J. Chem. Phys.*, 1959, 32, 758.
20. M. Camac. *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 448.
21. R. W. Wood. *Phil. Mag.*, 1906, 12, 329.
22. R. W. Wood. *Phil. Mag.*, 1918, 35, 236.
23. R. S. Mulliken. *Rev. Mod. Phys.*, 1932, 4, 1.
24. T. Rössler. *Zeit Phys.*, 1931, 96, 251.
25. K. Vogt, J. Koenigsberger. *Z. Phys.*, 1933, 13, 292.
26. E. Rabinowitsch, R. W. Wood. *Trans. Farad. Soc.* 1936, 32, 540.
27. W. Lenz. *Z. Phys.*, 1924, 25, 299.
28. O. Oldenberg. *Z. Phys.*, 1927, 45, 451.
29. J. Frank. *Trans. Farad. Soc.*, 1926, 21, 536.
30. L. A. Turner. *Phys. Rev.*, 1926, 27, 397; 1928, 31, 983; 1931, 37, 1023.
31. R. Mecke. *Ann. der Phys.*, 1923, 576, 104.
32. W. G. Brown. *Phys. Rev.*, 1931, 38, 1187.
33. R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, 1940, 57, 500.
34. L. Kondratjew, L. Polak. *Phys. Z. Sow.*, 1933, 4, 764.
35. G. Kortüm, G. Friedheim. *Z. Naturforsch.*, 1947, 29, 20.
36. D. Britton, N. Davidson a.o. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 804.
37. Л. Авраменко, В. Н. Кондратьев. *ЖЭТФ*, 1937, 7, 249.
38. G. E. Gibson, N. Bayliss. *Phys. Rev.*, 1933, 44, 1182.
39. D. J. Seerg, D. Britton. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2263.
40. A. A. Passchier, J. D. Christion, N. W. Gregory. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 937.
41. D. F. Evans. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1426.
42. A. P. Acton, R. G. Aicken, N. S. Bayliss. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 474.
43. W. G. Brown. *Phys. Rev.*, 1931, 38, 1179.