

**Учреждение Российской Академии наук
Физический институт им. П.Н.Лебедева**

Препринт №

Н.П. Вагин, Н.Н. Юрышев

**Динамика поведения концентрации атомов йода,
образованных импульсным электрическим разрядом в
смесьах CF_3I и CN_3I с гелием и азотом.**

Москва 2010

**Учреждение Российской Академии наук
Физический институт им. П.Н.Лебедева**

Препринт №

Н.П. Вагин, Н.Н. Юрьшев

**Динамика поведения концентрации атомов йода,
образованных импульсным электрическим разрядом в
смесьх SF_3I и CH_3I с гелием и азотом.**

В печать

В свет

Заместитель руководителя
ОКРФ ФИАН

А.Н.Стародуб

“ ___ ” _____ 2010 г.

Москва 2010

Введение

Исследование процессов диссоциации иодидов и образование атомов иода в импульсном электрическом разряде представляет интерес как в общенаучном плане как источник информации о плазмохимических процессах, так и конкретно, в связи с использованием атомов иода для создания активной среды кислородно-иодного лазера (КИЛ). При этом в случае импульсного КИЛ с объемной наработкой атомов иода разряд производится в предсмеси иодида с кислородом при высоком содержании возбужденного состояния $O_2(^1\Delta_g)$. При этом образованные в разряде атомы иода быстро переходят в возбужденное состояние в результате передачи энергии от молекул синглетного кислорода. В результате возникает инверсная населенность на переходе атома иода $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$, приводящая к лазерной генерации. Длительность генерации τ определяется выражением

$$\tau \approx (K_f [I])^{-1},$$

где константа скорости процесса накачки имеет при комнатной температуре величину $K_f = 7.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, $[I]$ – концентрация атомарного иода. При типичных значениях концентрации атомов иода длительность генерации составляет десятки микросекунд. За такое короткое время при обычных для работы лазера давлениях среды в несколько Тор процессы рекомбинации атомов иода практически не играют заметной роли.

В режиме непрерывной генерации КИЛ, полученный в химической реакции синглетный кислород смешивается с потоком молекулярного иода. При этом атомы иода, необходимые для работы лазера, образуются в процессе химической диссоциации. Однако на процесс диссоциации затрачивается энергия синглетного кислорода, которая могла бы быть переведена в лазерное излучение. Кроме того, молекулярный иод является активным тушителем верхнего лазерного состояния, что снижает эффективность лазера. Поэтому объясним интерес к альтернативным методам получения атомарного иода. Среди таких методов следует отметить химический и электроразрядный. Как правило, в последнем случае используется непрерывный разряд.

При использовании электрического разряда предварительная диссоциация иодидов с целью получения атомов иода сопровождается транспортировкой полученных атомов до места смешения с синглетным кислородом. Время транспортировки может быть сравнимым со временем рекомбинации, что приведет к снижению концентрации атомов и, как следствие, снижению полной эффективности лазерной системы. Поэтому исследование динамики поведения концентрации атомов иода на стадии транспортировки представляет большой интерес. Крайне важна также оптимизация параметров разряда с целью повышения эффективности использования его энергии. В этом плане сравнение импульсного и непрерывного разрядов представляется весьма интересным.

Эксперимент

Для измерения концентрации атомов иода, образующихся в результате воздействия электрического разряда на исследуемую газовую среду, содержащую молекулы иодида, использовался абсорбционный метод. В качестве источника зондирующего излучения применялся разработанный и изготовленный в лаборатории стандартов частоты ОКРФ ФИАН перестраиваемый узкополосный полупроводниковый лазер. Инжекционный лазер с внешним резонатором (ИЛВР) является источником монохроматического излучения с возможностью плавной непрерывной перестройки частоты. Центральная длина волны излучения в середине рабочего диапазона составляет 1315 нм. Предусмотрена возможность грубой отстройки частоты на ± 2 нм. Данный лазер может применяться для решения задач в области метрологии частоты и времени, спектроскопии, интерферометрии.

Оптический резонатор перестраиваемого лазера состоит из глухого зеркала инжекционного лазера и внешней дифракционной решётки (900 штрихов/мм), установленной в схеме Литтрова. Механизм крепления и юстировки дифракционной решетки позволяет осуществлять её плавную настройку в диапазоне нескольких градусов, особенно в направлении вдоль её штрихов (это направление определяет уровень обратной связи и, следовательно, порог генерации). Обеспечение необходимых выходных характеристик полупроводникового лазера (мощности, длины волны излучения, стабильности и воспроизводимости режимов генерации) требует прецизионного контроля тока инжекции и температуры лазерного диода.

Универсальный контроллер рабочих параметров инжекционного лазера включает в себя сетевой блок питающих напряжений, источник тока, два идентичных, но независимых контура термостабилизации, генератор треугольного сигнала и парафазный усилитель высокого напряжения. Инжекционный лазер с внешним резонатором ИЛВР обладает достаточной механической стабильностью для того, чтобы частота выходного лазерного излучения оставалась в непосредственной близости к требуемому атомному переходу в течение недель. При этом точная настройка частоты излучения осуществляется лишь изменением тока инжекции и напряжения на пьезокерамике.

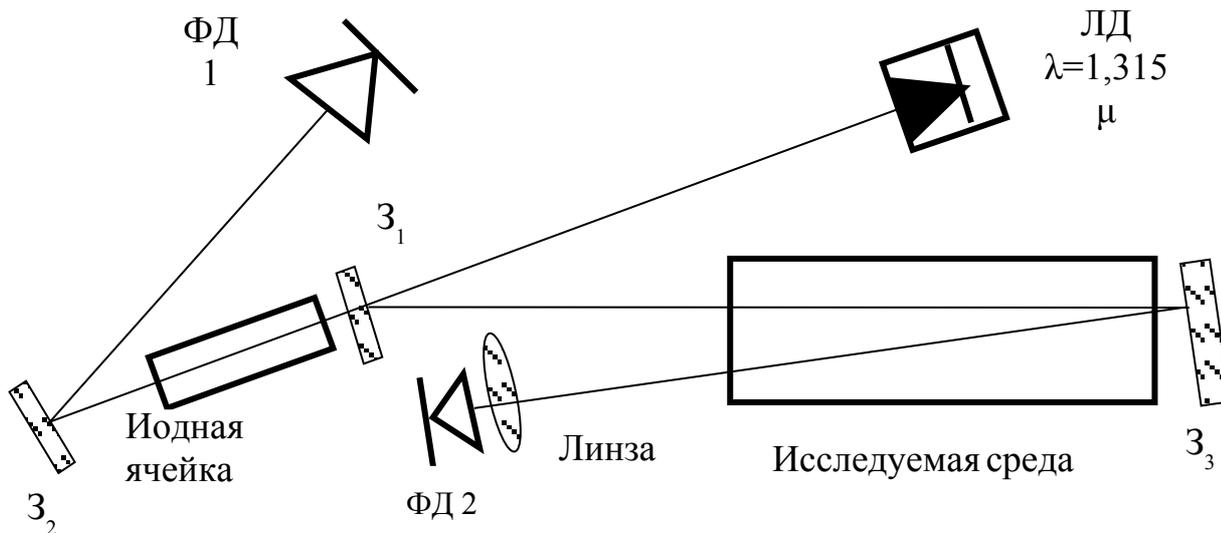


Рисунок 1. Оптическая схема измерения концентрации атомарного иода.

Для настройки частоты зондирующего излучения на центр наиболее интенсивной линии $4 \rightarrow 3$ перехода $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I(^2P_{1/2})$ использовалась поглощающая ячейка с термически диссоциированным молекулярным иодом. Отпаянная кварцевая трубка длиной 26 см с кварцевыми окошками содержала 200 мг молекулярного иода. На внешней поверхности ячейки наматывалась нихромовая спираль, подключаемая к источнику питания. Для термоизоляции трубка покрывалась асбестом. Конструкция позволяла доводить температуру трубки до 700°C , однако, как показала практика, уверенный спектр поглощения наблюдался при температуре порядка $230\text{-}330^\circ\text{C}$.

Оптическая схема измерения концентрации атомов иода в лазерной кювете приведена на **рисунке 1**. Зондирующее излучение перестраиваемого лазера ЛД отражаясь от зеркала Z_1 (коэффициент отражения $R = 90\%$) попадает в лазерную кювету с исследуемой средой. Интенсивность прошедшего через исследуемую среду излучения регистрируется фотодетектором ФД 2 и цифровым осциллографом TDS 1012B. Для устранения механических вибраций системы регистрации, вызываемых, в частности, работой вакуумных насосов, элементы схемы - ЛД, Z_1 , ФД2, линза и Z_3 располагались на массивных оптических плитах, положенных на 100мм листы поролонa. Часть зондирующего излучения проходит через нагреваемую ячейку и регистрируется фотодетектором ФД 1 и осциллографом TDS 1012. На **рисунке 2** представлен вид части спектра поглощения ячейки, нагретой до 330°C .

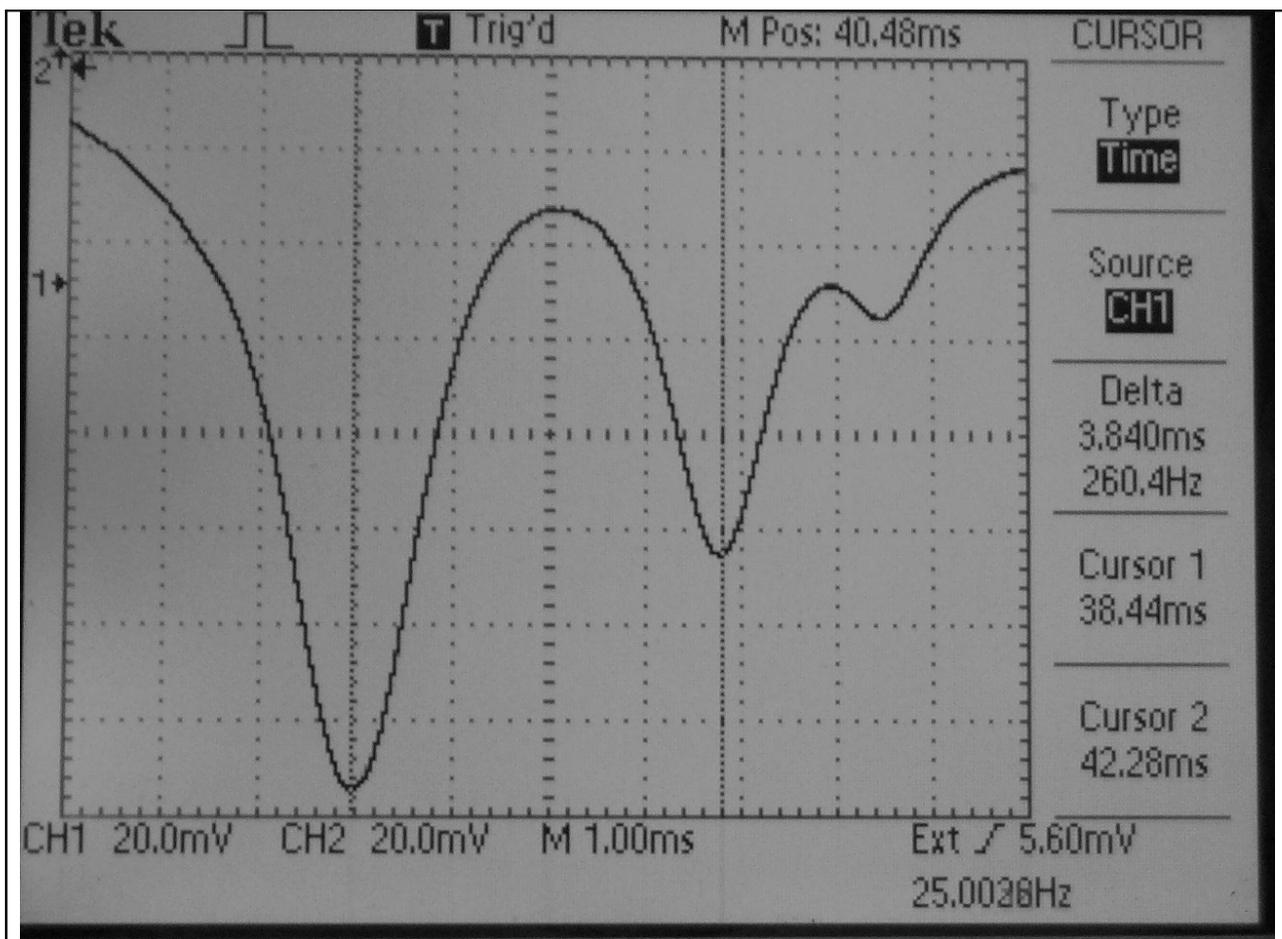


Рисунок 2. Фрагмент спектра поглощения ячейки с нагретым иодом.

Слева направо на осциллограмме представлены линии поглощения атома иода $4 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 3$. Расстояние между линиями $4 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 3$ (3,840 мс) равно $0,141 \text{ см}^{-1}$ или 4,23 ГГц, т.е частотный масштаб развертки равен 1,1 ГГц/мс. Знание частотного масштаба развертки и возможность настройки лазера на фиксированную частоту, позволяет прописывать форму линии поглощения. Это можно сделать путем измерения амплитуды поглощения при отстройке от центра линии на известное расстояние. Такие измерения были выполнены для двух значений энергии, запасенной в накопительном конденсаторе при напряжении 15 и 20 кВ. Емкости конденсаторной батареи составляли 6.8 нФ и 20.4 нФ, соответственно. На **рисунке 3** представлены результаты проведенных экспериментов. Черные квадраты соответствуют емкости конденсатора 20.4 нФ, звездочки-6.8 нФ. Для сравнения на графике приведены кривые, описывающие форму линии, уширенной за счет эффекта Доплера, при температуре 300К, 600К и 1200К. Энергии разряда в проведенных экспериментах отличались почти в 5 раз (5,22 раза). Естественно, это сказывалось на температуре смеси. Качественно полученные результаты отражают факт уширения доплеровского контура линии при увеличении энергии разряда. Так экспериментальные ширины линии соответствуют 540 МГц и примерно 300 МГц. Такие ширины линии соответствуют более чем трехкратному различию температуры исследуемой среды.

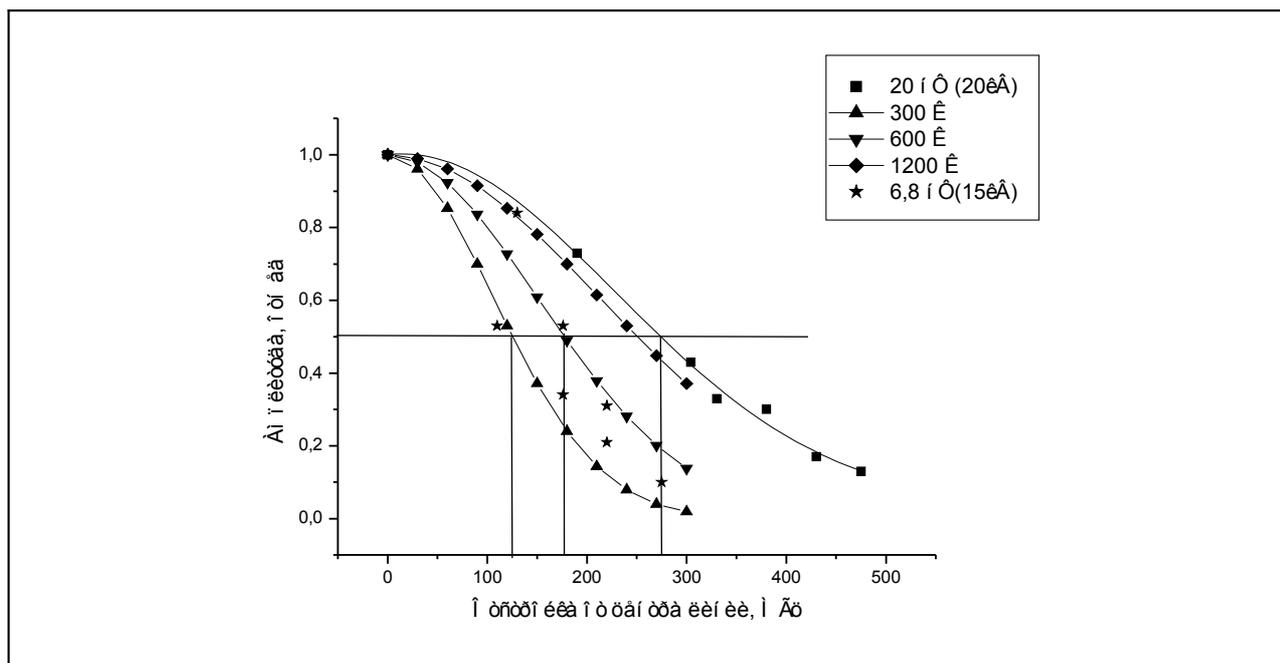


Рисунок 3. Измерение формы линии поглощения атомов иода, создаваемых электрическим разрядом.

Концентрация атомов иода находилась из выражения $[I] = -\frac{2}{L\sigma} \ln(1 - \frac{S}{I_0})$, где $L=230$ см – длина поглощения, S – амплитуда сигнала поглощения, I_0 – амплитуда сигнала в отсутствие поглощения, σ – сечение вынужденного излучения/поглощения. Величина сечения поглощения $\sigma = \frac{7 \ln(2)^{0.5}}{12} \frac{A\lambda^2}{\Delta\sigma 8\pi^{1.5}}$, где $A = 5 \text{ c}^{-1}$ - коэффициент Эйнштейна для перехода 4-3 атома иода, $\lambda = 1,315 \times 10^{-4}$ см – длина волны перехода, зависит от температуры газовой среды, определяющей полуширину линии поглощения $\Delta\sigma$

$$\Delta\sigma = 3,58 \times 10^{-7} v_0 (T/M)^{0.5}.$$

Масса атома иода составляет 126,9, частота центра линии $v_0 = 2,28 \times 10^{14}$ Гц. Таким образом, при температуре 300К полуширина доплеровской линии на уровне половинной интенсивности составляет 125,5 МГц. При обработке экспериментальных данных по временной динамике сигналов поглощения, полученным для нескольких частот зондирующего сигнала, находилось изменение температуры во времени. Несмотря на невысокую точность определения температуры, такая процедура позволяла найти зависимость концентрации атомарного иода от времени (Рис 4).

Численная модель.

В отличие от случая фотолитической диссоциации иодидов RI , где продуктами диссоциации являются радикалы R (CH_3 , CF_3) и атомы иода I , ситуация в случае электроразрядного инициирования сложнее, т.к. продуктами диссоциации могут быть также и фрагменты радикалов. Однако представляется,

что их доля заметно меньше. Поэтому предполагаем, что и в нашем случае основными процессами, определяющими динамику концентрации атомов иода, являются конкурирующие процессы $R + R = R_2$ и $R + I = RI$.

В зависимости от структуры молекулы радикала и концентрации реагентов процессы рекомбинации могут иметь бимолекулярный или тримолекулярный характер. Как отмечается в [1], чем сложнее структура радикала, тем ниже давление, при котором наблюдается переход от тримолекулярного характера

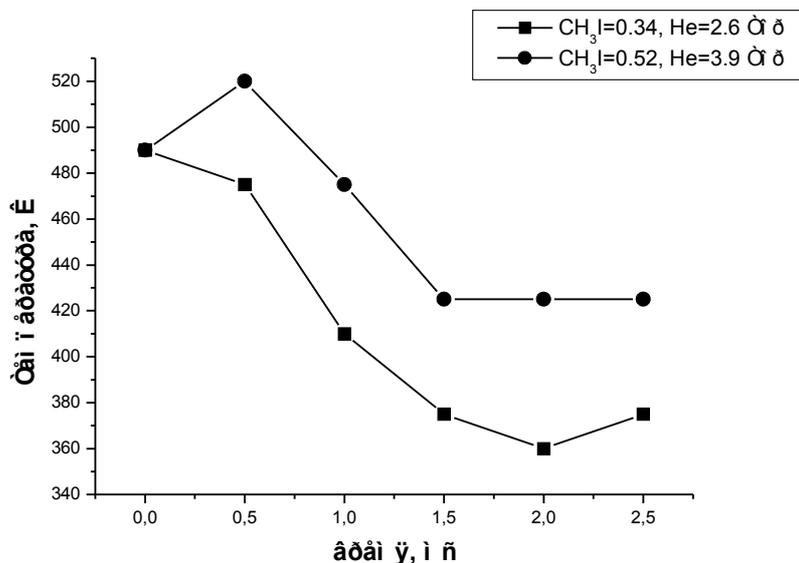


Рисунок 4. Поведение во времени температуры среды после инициирования. Энергия инициирования – 2,2 Дж, смесь RI=0.29 Torr, N₂ = 2.2 Torr

процесса к бимолекулярному. Поэтому рекомбинация радикалов рассматривалась как бимолекулярная. Аналогичный подход применялся в [1]. Что касается величины константы скорости процесса рекомбинации радикалов, то в базе данных NIST [2] приведено более 100 ссылок на работы, касающиеся экспериментальных и теоретических результатов по исследованию процесса $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$. Наиболее свежие результаты (2003 г.) дают значение $K_4_{CH_3} = 5.52 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [3].

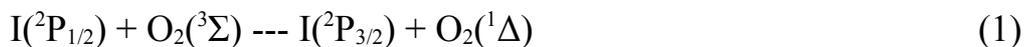
Для радикала CF₃ объем информации скромнее, имеется всего 27 ссылок. В большинстве работ реакция рекомбинации радикалов рассматривается как бимолекулярная, а диапазон значений констант скорости простирается от $3.22 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [4] до $2.19 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [5].

Для константы скорости рекомбинации $CF_3 + I = CF_3I$ в [2] приводятся значения от $2.15 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [4] до $5.25 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [6]. Несколько выпадает из этого ряда результат $5.23 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [7], полученный авторами работы [4] на стадии более ранних исследований.

В случае радикала CH₃ база данных NIST дает значения $K_5 = 1.17 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [8] и близкое к нему значение - $K_5 = 9.96 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [9].

Как видно, имеющиеся в литературе значения констант скорости интересующих процессов для обоих исследуемых радикалов довольно близки. Однако в наших экспериментах наблюдается заметное отличие в динамике сигнала поглощения для случаев CF_3I и CH_3I , а именно, сигнал поглощения в случае CH_3I слабо изменяется на временном масштабе порядка 5 мс, в то время как в случае CF_3I падение поглощения более чем заметно.

Как и в случае диссоциации иодида УФ излучением, электрический разряд также приводит к образованию атома иода в возбужденном состоянии. Причем, в случае $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ выход возбужденных атомов превышал 33%, что соответствует наличию инверсии на переходе $J=3 \rightarrow J=4$ сверхтонкой структуры атома иода. Подтверждением этому факту служит получение лазерной генерации на указанном переходе при воздействии поперечного электрического разряда на смесь $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{He}$ [10]. Релаксация возбужденного иода приводит к росту концентрации основного состояния, т.е. влияет на поведение сигнала поглощения. Поэтому, в принципе, этот процесс должен быть учтен в модели. Однако в условиях нашего эксперимента из-за несовершенства вакуумной системы остаточное давление не опускалось ниже 50 Па, что соответствует остаточному давлению кислорода порядка 10 Па или концентрации $2,4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Константа скорости тушения возбужденного иода молекулярным кислородом или обратного процесса энергообмена в системе атомарный иод - молекулярный кислород K_b , служащего механизмом накачки химического кислородно-иодного лазера



равна $K_b = K_f/K_{\text{eq}}$, где константа равновесия $K_{\text{eq}} = \frac{3}{4}(\exp 402/T)$, зависит от температуры T среды. При типичном значении температуры среды $T=500 \text{ К}$ и $K_f = 7,6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ имеем $K_b = 4,5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. При такой величине константы тушения характерное время тушения составляет $\tau = 1/K_b[\text{O}_2] = 9 \text{ мкс}$. Таким образом, наблюдение возбужденных атомов иода возможно при временном разрешении системы регистрации порядка микросекунды. К сожалению, электрические наводки, вызванные иницирующим разрядом, маскируют этот временной диапазон. Поэтому мы полагаем, что весь атомарный иод находится в невозбужденном состоянии. Тогда поведение атомов иода, в основном, определяется следующими процессами



Длительность электрического разряда составляла примерно 200 – 400 нс в зависимости от емкости конденсаторной батареи, что существенно меньше времени наблюдения сигнала поглощения. Поэтому в модели принималось, что

наработка атомов происходит мгновенно в начальный момент. Процесс (3) также не включался в модель из-за незначительности влияния на концентрацию атомов иода. Действительно, при величине константы скорости $K_3 = 10^{-31}[1]$ и типичных концентрациях $[M] = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[I] = 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ за время наблюдения 4 мс влияние процесса (3) оказывается на уровне нескольких процентов от начальной концентрации атомов иода. Таким образом, упрощенная модель была сведена к описанию поведения атомов иода, определяемого процессами (4) и (5). Зависимость констант скорости процессов от температуры не учитывалась.

CF₃I

Анализ сигналов поглощения позволил исследовать динамику изменения концентрации атомов иода, полученных при диссоциации CF₃I в электрическом разряде в смеси с азотом и гелием. Полученные экспериментальные результаты сравнивались с результатами численного моделирования. Как оказалось, подстановка в модель известных данных по константам скорости процессов рекомбинации не позволяла получить согласие с экспериментальными результатами. С целью получения наилучшего согласия результатов моделирования с экспериментом константы вышеуказанных процессов рекомбинации варьировались. На рис.5 приведены экспериментальные и расчетные зависимости концентрации атомов иода для смеси CF₃I=0.29 Тор, N₂= 2.2 Тор при энергии инициирования – 2,2 Дж. Как видно, наилучшее согласие результатов моделирования и эксперимента наблюдается при значениях констант скорости реакций (4) и (5), заметно отличающихся от приведенных в [2] для радикала CF₃.

Надо отметить, что скорости реакций рекомбинации зависят от температуры, уменьшаясь с ее увеличением и, наоборот, увеличиваясь при охлаждении. Отсюда следует, что, с учетом поведения температуры (рис. 4), скорость рекомбинации должна быть меньше в начальные моменты и расти со временем. С учетом этого можно ожидать большего согласия эксперимента с расчетом.

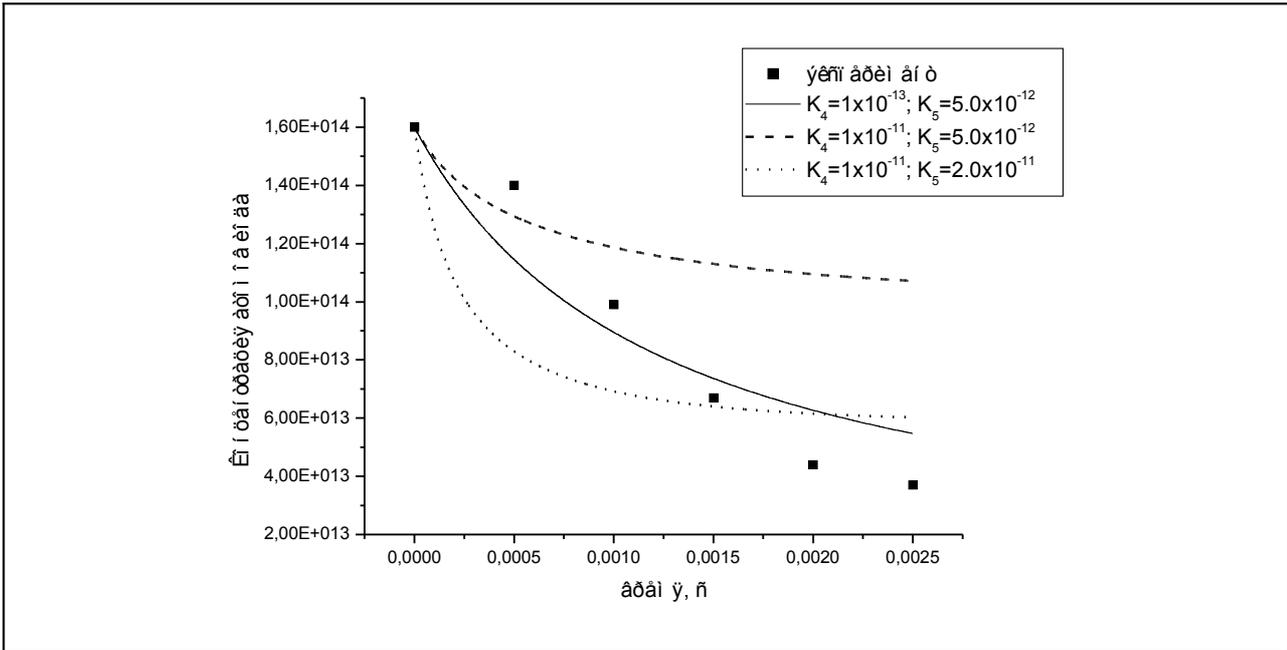


Рисунок 5. Поведение концентрации атомов иода при иницировании смеси $CF_3 I=0.29$ Тор, $N_2 = 2.2$ Тор. Энергия иницирования – 2,2 Дж.

На рис. 6 представлены результаты экспериментального наблюдения поведения концентрации атомов иода при использовании гелия в качестве буферного газа. В этом случае измерения были проведены для двух значений давления смеси и, как следует из рисунка, давление влияет на скорость изменения концентрации атомов иода.

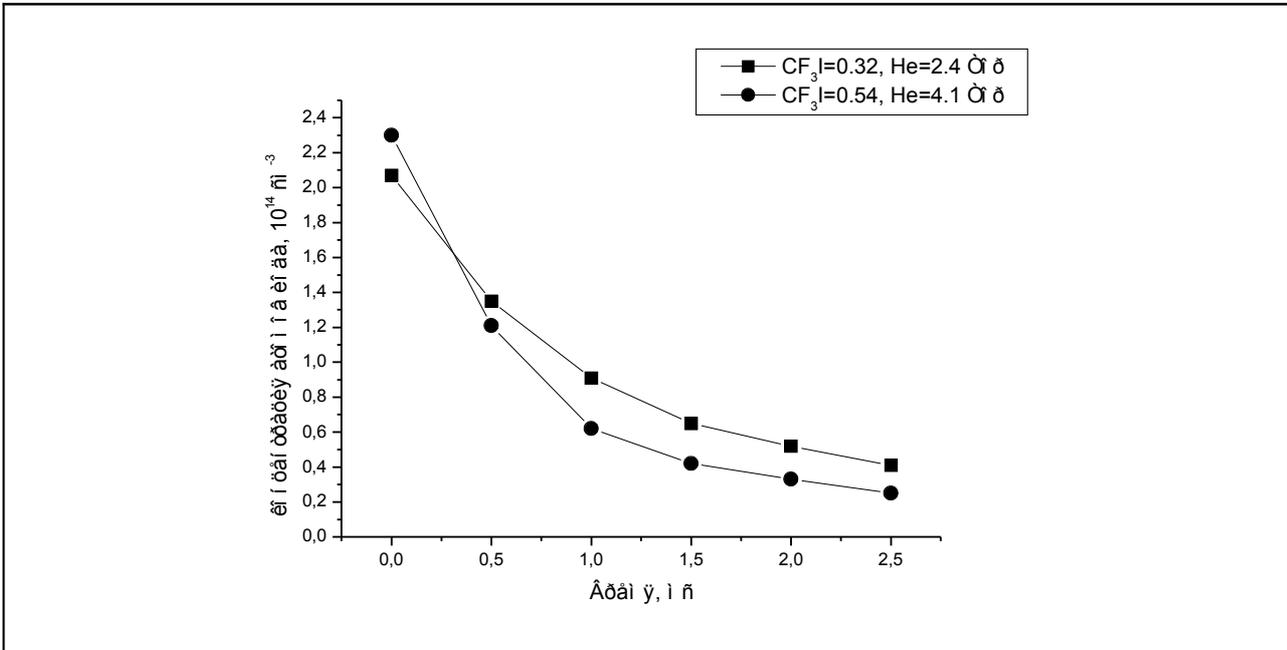


Рисунок 6. Поведение концентрации атомов иода при иницировании смеси $CF_3 I:He$ Энергия иницирования – 2,2 Дж.

Удовлетворительное согласие результатов моделирования с экспериментом наблюдается при значении константы скорости рекомбинации радикалов CF_3 процесс (4) порядка $(1-5) \times 10^{-13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Причем, чувствительность системы к этому значению не очень велика – наблюдается практически совпадающее поведение при варьировании K_4 в диапазоне $(1 - 5) \times 10^{-13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Чувствительность к величине K_5 значительно выше. Поэтому удается выделить эффект влияния давления на константу скорости процесса рекомбинации атома иода с радикалом CF_3 . Характер зависимости константы скорости K_5 от давления позволяет предполагать, что процесс (5) имеет тримолекулярный характер.

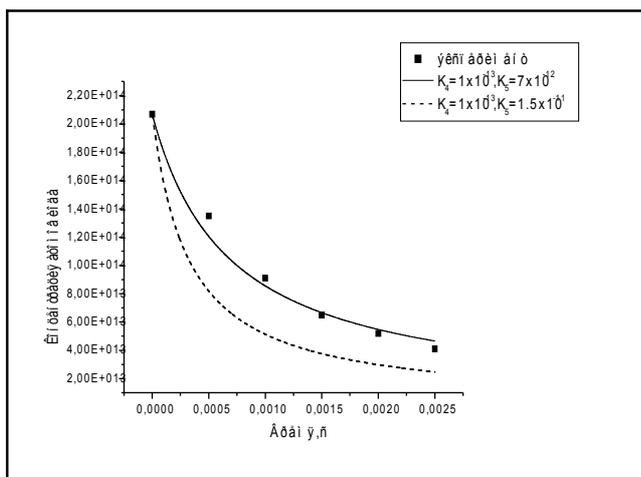


Рис.7.1 Поведение во времени концентрации атомов иода при иницировании смесей $CF_3I=0.32$, $He = 2.4Torr$, энергия разряда 1,7 Дж

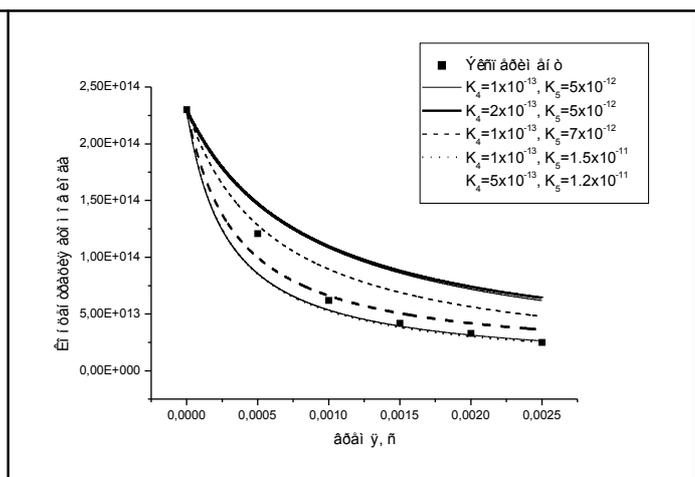


Рис.7.2 Поведение во времени концентрации атомов иода при иницировании смесей $CF_3I=0.54$, $He = 4.1Torr$, энергия разряда 1,7 Дж

CH_3I .

Аналогично описанному выше для CF_3I были проведены измерения для смесей на основе CH_3I . Исследовалась смесь CH_3I с гелием в соотношении 1:7,5 при двух давлениях. На рис. 8 приведены экспериментальные результаты и результаты моделирования. В качестве первого приближения были выбраны константы скорости процессов, близкие к приведенным в [2]. Как видно, результаты моделирования коренным образом отличаются от результатов эксперимента. И причиной этого расхождения является большая величина константы скорости K_5 . Уменьшение этой величины до $K_5 = 1 \times 10^{-12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ позволяет получить результаты моделирования более адекватные эксперименту. В экспериментах с увеличенным почти в два раза давлением моделирование с набором констант, удовлетворительно описывающих ситуацию с меньшим давлением, не предсказывает явно наблюдаемое на эксперименте падение концентрации. Увеличение K_5 улучшает ситуацию, но незначительно.

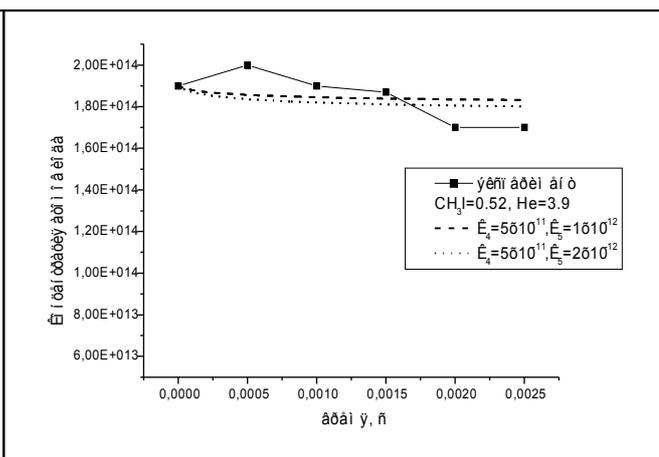
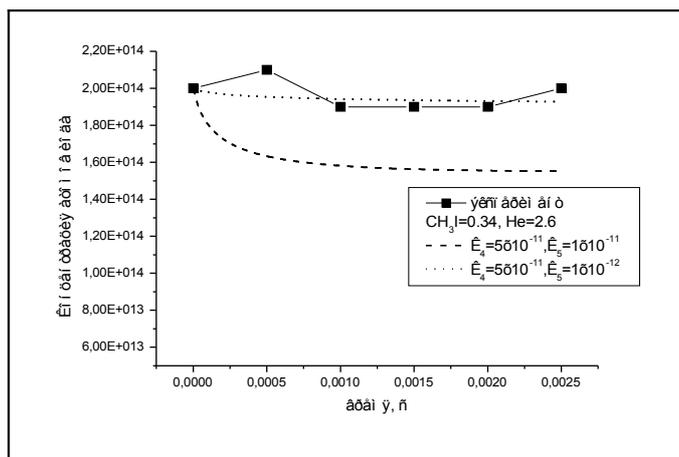


Рис.8.1. Поведение во времени концентрации атомов иода при иницировании смесей $\text{CH}_3\text{I}=0.34$, $\text{He}=2.6$ Тор, энергия разряда 1,7 Дж

Рис.8.2 Поведение во времени концентрации атомов иода при иницировании смесей $\text{CH}_3\text{I}=0.52$, $\text{He}=3.9$ Тор, энергия разряда 1,7 Дж

Практически во всех экспериментах с CH_3I , в отличие от CF_3I , наблюдается незначительный рост концентрации атомов иода на первой миллисекунде. Ясно, что наличие такого роста не может быть предсказано моделированием, поскольку в модели отсутствуют процессы, приводящие к появлению атомов иода. Однако такие процессы существуют. Это и возможность появления невозбужденных атомов иода в результате релаксации возбужденных атомов, которые, как отмечалось выше, могут образоваться в результате релаксации. Между прочим, скорость тушения возбужденных атомов иода молекулами CH_3I почти на четыре порядка превышает аналогичную скорость для CF_3I . Выше отмечалось, что в связи с наличием в потоке молекул кислорода, наличием возбужденных атомов можно пренебречь. Однако это утверждение справедливо при определенном уровне точности. Учитывая незначительность роста концентрации атомов, можно надеяться, что пренебрежение этим процессом не сказывается значительно на результатах оценки констант скорости исследуемых процессов.

Другим источником атомов иода мог бы быть процесс пиролиза иодида. В принципе, его влияние нельзя исключать при заметных энергозатратах. В рассматриваемых экспериментах энергия разряда составляла примерно 2 Дж. При условии перехода всей запасенной энергии в тепло температура смеси $\text{CH}_3\text{I}=0.32$, $\text{He}=2.4$ Торр достигает 700 К. При такой температуре константы скорости процесса термического распада молекулы иодида в мономолекулярном процессе составляют от $1,05 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [11] до $0,136 \text{ с}^{-1}$ [12]. Даже при большем из приведенных значений константы скорости термического распада количество наработанных атомов иода за время порядка 1 мс для рассматриваемой смеси составляет примерно $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, что почти на порядок меньше наблюдаемого на эксперименте.

В использованной модели пренебрегалось изменением температуры в процессе наблюдения. Однако это не совсем справедливо. Как было показано, температура в процессе наблюдения падает за счет теплопроводности. Однако измерения температуры, даже, несмотря на их неточность, демонстрируют в случае CH_3I рост температуры на первой миллисекунде. По-видимому, это обусловлено быстрой рекомбинацией как радикалов CH_3 , так и, возможно, релаксацией возникающих в процессе диссоциации возбужденных атомов иода. В силу высокой скорости тепловыделения теплопроводность не может компенсировать ее рост, что может привести к высоким значениям температуры, достаточной для пиролиза иодида. Кроме того, надо отметить, что известные значения констант скорости термического разложения иодида не отличаются высокой точностью, однако их сильная зависимость от температуры не вызывает сомнений. Поэтому влияние пиролиза иодида на поведение концентрации атомов иода полностью исключать нельзя.

Отличие ситуации для CF_3I заключается в относительной медленности процесса рекомбинации радикалов. При этом теплопроводность успевает компенсировать рост температуры, и она может не достигать высоких значений.

Обсуждение результатов.

Как следует из приведенных выше результатов, экспериментально наблюдаемое поведение концентрации атомов иода, образованных импульсным электрически разрядом в смеси иодидов с гелием и азотом, не описывается моделью с использованием констант скорости рекомбинации радикал-радикал и радикал- атом иода. А именно, для случая CF_3I наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для значений констант скорости рекомбинации радикал-радикал $K_4 = (1-5) \times 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ и радикал-атом $K_5 = 7 \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$. Полученное значение K_4 почти на порядок меньше границы диапазона значений, приведенных в [5] для комнатной температуры – от $3.22 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ до $2.19 \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$. Наиболее близкой по условиям эксперимента представляется работа [13], в которой также исследовалась реакция рекомбинации $\text{CF}_3 + \text{CF}_3 = \text{C}_2\text{F}_6$ при давлениях 1 – 6 Тор. Для комнатной температуры авторы дают значение $K_4 = 3.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$. Отметим, что в наших экспериментальных условиях в результате разрядного инициирования температура отличается от комнатной и для умеренных энергий разряда имеет значение 400-700 К. Поскольку K_4 падает с ростом температуры, то можно считать, что полученное нами значение не противоречит результатам работы [13], но находится в противоречии с результатами недавней работы [14], приводящей для указанного диапазона температуры значение $K_4 = (1,3 - 1,7) \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$.

Для константы скорости рекомбинации радикала CF_3 с атомом иода нами получено значение $K_5 = 7 \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, которое, как и в случае K_4 , отличается от данных NIST [2]. Интересно отметить, что в наиболее близкой к нам по давлению работе [14] измерялось и значение константы скорости рекомбинации $\text{CF}_3 + \text{F}$. Было показано, что константа скорости этого процесса зависит от

давления. Аналогично, нами показана зависимость константы скорости рекомбинации и для атома иода.

Надо отметить, что до настоящего времени нет устоявшихся представлений о величине констант скорости K_4 , K_5 для радикала CF_3 . Так, для примера, можно привести работу 2002 года, в которой используются значения $K_4 = 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ и $K_5 = 4 \times 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ [15].

Константа скорости рекомбинации радикалов CH_3 $K_4 = 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, полученная в настоящей работе, хорошо согласуется с наиболее свежим результатом, приведенным в базе данных NIST $K_{4 \text{ CH}_3} = 5.52 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ [3]. Что касается константы скорости процесса $CH_3 + I$, то приемлемое согласие эксперимента с результатами численного моделирования наблюдается при значениях $K_5 = (1-2) \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, что почти на порядок величины меньше данных NIST[2].

Заключение.

Настоящая работа никоим образом не претендует на место в ряду специальных исследований, направленных на измерение констант скорости рекомбинационных процессов. Безусловно, использованные и методика эксперимента, и числовая модель нуждаются в усовершенствовании. Это, прежде всего, относится к необходимости повышения точности измерения температуры и включения в модель температурной зависимости процессов. Однако, полученные результаты показывают, что до настоящего времени отсутствуют точные значения констант, пригодные для описания процессов, протекающих в различных условиях. Поэтому работы в этом направлении представляются актуальными.

Полученные в работе экспериментальные данные в наибольшей степени соответствуют константам скорости процессов (4) и (5): $K_4 = 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, $K_5 = (1-2) \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ для CH_3I и $K_5 = 7 \times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$, $K_4 = (1-5) \times 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ для CF_3I .

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность сотрудникам лаборатории стандартов частоты ОКРФ ФИАН Васильеву В.В и Зиброву С.А. за разработку и изготовление перестраиваемого диодного лазера.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного Научно-Технического центра в рамках проекта №3253.

Литература

1. Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Квантовая электроника* **16**, 980-992 (1989)
2. *kinetics.nist.gov*
3. Wang, B.S. Hou, H. Yoder, L.M. Muckerman, J.T. Fockenberg, C *J. Phys. Chem. A*: **107**, 11414 – 11426 (2003).
4. Skorobogatov, G.A., Slesar O.N., Torbin N.D., *Vestn. Leningr. Univ. Ser. 46: Fiz. Khim.* **1** 30 - 37 (1988)
5. Brown, C.E. Orlando, J.J. Reid, J. Smith, D.R. *Chem. Phys. Lett.*, **142**, (1987)
6. Andreeva, T.L. Kuznetsova, S.V. Maslov, A.I. Sobel'man, I.I. Sorokin, V.N., *High Energy Chem.* **6**, 368 – 373 (1972)
7. Skorobogatov, G.A. Seleznev, V.G. Slesar, O.N. *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **231**, 1292 – 1295 (1976)
8. Mullenko S.A., *Rev. Roum. Phys*, **32** (1987)
9. Hunter, T.F. Kristjansson, K.S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 2067 – 2076 (1982)
10. Wong, V.C., Beverly, R.E. III, *Optics Communications* **20**, 19-22 (1977)
11. Skorobogatov, G.A.; Dymov, B.P.; Nedozrelova, I.V. *Zh. Org. Khim.* **64**, 956 – 965 (1994)
12. Ogg, R.A., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934)
13. Robertson, R.M.; Golden, D.M.; Rossi, M.J. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5338 – 5347 (1988)
14. Skorobogatov, G.A.; Khripun, V.K.; Rebrova, A.G. *Kinet. Catal.* **49**, 466 – 473 (2008)
15. Vipond, A.; Canosa-Mas, C.E.; Flugge, M.I.; Gray, D.J.; Shallcross, D.E.; Shah, D.; Wayne, R.P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3648-3658 (2002)