

УДК 535.333+539.194

## ИНВЕРСНАЯ ЗАСЕЛЕННОСТЬ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ РАДИКАЛА $C_2$

В.Г. Халтурин, В.В. Карманов, Н.Ш. Гыйбадуллин

*Пермский государственный технический университет, г. Пермь, Россия*✉ [victorkh48@mail.ru](mailto:victorkh48@mail.ru), [vkhalturin@permonline.ru](mailto:vkhalturin@permonline.ru)

В работе представлены причины наблюдаемых аномалий в колебательной структуре электронного спектра радикала  $C_2$  (система полос Свана). Наблюдаемые аномалии объясняются протеканием химических реакций во фторуглеродной плазме. Кроме спектров радикала  $C_2$  наблюдаются так же спектры радикалов  $C_2F$  и  $CF_3$ .

**Ключевые слова:** электронный спектр, колебательная структура, свободный радикал  $C_2$ , инверсная заселенность, аномалии структуры.

## INVERSE POPULATION OF LEVELS OF ENERGY IN VIBRATION STRUCTURE OF RADICAL $C_2$

V.G. Khalturin, V. V. Karmanov, N. Sh. Gybadullin

*Perm State Technical University, Russia*✉ [victorkh48@mail.ru](mailto:victorkh48@mail.ru), [vkhalturin@permonline.ru](mailto:vkhalturin@permonline.ru)

The paper presents reasons of observed anomalies in the oscillating structure of an electron spectrum of the  $C_2$  radical (the system of Swan's bands). The observable anomalies are explained by proceeding of chemical reactions in a fluorine carbon plasma. Besides the  $C_2$  radical there are illustrated spectra of the  $C_2F$  and  $CF_3$  radicals.

**Key words:** an electronic spectrum, vibration structure, free radical  $C_2$ , inverse population, anomalies of structure.

Эмиссионный спектр радикала  $C_2$  относится к спектрам, хорошо изученным и наиболее широко используемым на практике в процессах горения, в физике газового разряда и при диагностике различных плазмохимических реакций. Количество публикуемых работ, посвященных этому радикалу свидетельствует о большом интересе к той роли, которую он играет в различных процессах.

30 лет назад предполагалось, что в низкотемпературных химических и плазмохимических процессах выполняются метод Борна-

Оппенгеймера и принцип Франка-Кондона, однако сегодня многие специалисты полагают, что соблюдение принципа Франка-Кондона является скорее исключением из правил. Знание фактора Франка-Кондона необходимо для определения такого важного параметра низкотемпературных процессов, какой является колебательная температура.

В работе [1] приведено описание аномалий во вращательной структуре радикала  $C_2$ . В данной работе ставилась задача изучения изменений колебательной структуры элек-

тронных спектров радикала  $C_2$  при активном протекании химических реакций в плазме и возможности определения колебательной температуры радикала  $C_2$  по эмиссионному спектру.

Экспериментальная установка состояла из коаксиального плазмотрона, состыкованного с медной охлаждаемой кюветой (длиной 0,3 м и диаметром 0,12 м) и теплообменником. В кювете имелись окна из плоского кварца, обдувались аргоном через 24 радиальных отверстия. Плазмотрон работал на газе  $CF_4$ .

В проведенных ранее в работе [2] экспериментах определение колебательной температуры производилось по секвенции  $\Delta v = -1$ . Как и в работе [2], измерения были основаны на следующем предположении: общая интенсивность полос пропорциональна пикам интенсивности в кантах. Для дугового разряда в кварцевой трубке в атмосфере газа

$CF_4$  и для условий, реализующихся в медной камере с оптическими окнами и расположенной после плазмотрона, наблюдается хорошая линейная зависимость между  $\lg(I/qv^v)$  и колебательным термом  $G(v')$ , где  $qv^v$  — фактор Франка—Кондона. Эта зависимость рассматривалась в работе [3]. В ней уже упоминалось, что аномалии в колебательной структуре секвенции  $\Delta v = +1$  наблюдались при определенных условиях, например во фторуглеродной плазме при понижении поступательной температуры до 4000 К и ниже. В этом случае в плазме становилось возможным протекание химических реакций с образованием многоатомных молекул. Селективную убыль радикала  $C_2$ , имеющего аномалии в колебательной структуре электронного спектра, в данном случае можно объяснить химическими реакциями. При дуговом разряде между угольными

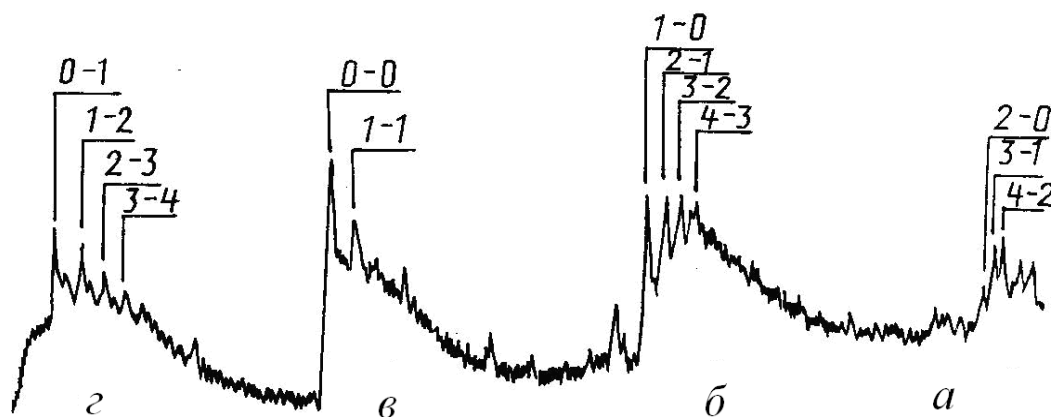


Рис.1 Колебательная структура спектра испускания радикала  $C_2$ :  $\Delta v = -1$  (а), 0 (б), 1 (в) и 2 (г)

ми электродами в среде аргона наблюдается экспоненциальное распределение частиц по энергетическим уровням. В работе [4] приводятся данные для радикала  $C_2$ , спектр

которого фотографировался от кислородно-ацетиленовых пламен. Интенсивность перехода 0-0 секвенции  $\Delta v = 0$  принимается за 10 отн. ед. и интенсивность максимальной

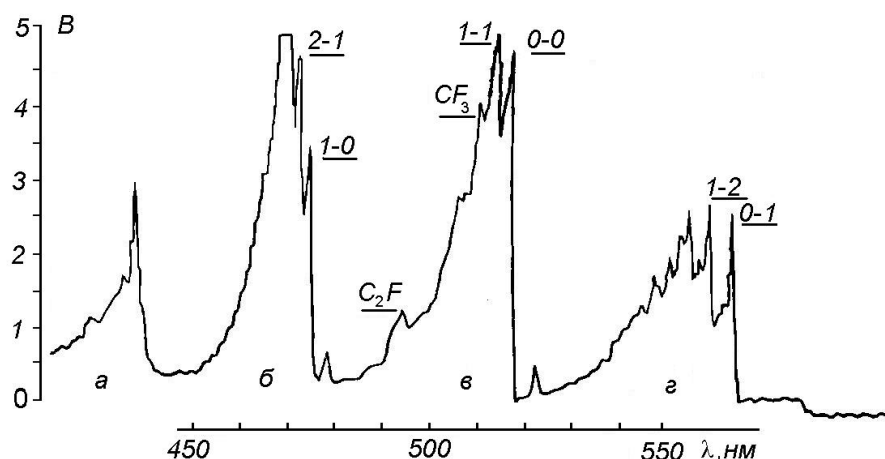


Рис. 2 Общий вид аномалий в колебательной структуре радикала  $C_2$ :  $\Delta v = 2$  (а), 1 (б), 0 (в) и -1 (г).

для всех переходов в системе полос Свана (переход  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ).

На рис.1 представлена система полос Свана, наблюдаемая в дуговом разряде аргоне. Соотношение интенсивности полос в спектре близко к соотношению, описанному Гейдоном для пламен [4]. Спектры регистрировались на комплексе КСВУ-23 с обратной линейной дисперсией 1,6 нм/мм. Источником света служила кварцевая кювета, расположенная за плазмотроном. Предполагалось, что потеря системой световой энергии должна привести к своеобразной световой закалке плазмы и повлиять на химическую активность радикала  $C_2$  (под закалкой плазмы понимается резкое понижение температуры). Данные хроматографического анализа показали на выходе теплообменника наличие продуктов  $C_2F_4$  и  $C_2F_6$  до 1% от общего количества газа, в то время как при обычной закалке эти продукты отсутствовали. Из этого следовало, что в кварцевой кювете идут процессы, отлич-

ные от тех, которые протекают при закалке в медных теплообменниках при охлаждении проточной водой. Изменения в спектре оказались значительно больше, чем ожидалось, и требуют серьезного изучения. В данной работе предполагалось, помимо описания наблюдаемых аномалий, дать предварительный анализ наблюдаемого явления.

На рис.2 представлен характерный спектр радикала  $C_2$  с разрешенной колебательной структурой. Рассматриваются 4 секвенции ( $\Delta v = -1, 0, +1, +2$ ). В данной работе рассмотрение будет проводиться в соответствии с систематизацией, проведенной Гейдоном.

В соответствии с этой систематизацией переход 0-0 секвенции  $\Delta v = 0$  (рис.2) должен быть самым интенсивным. Его интенсивность принимается за 100 %. В действительности переход 1-1, который должен составлять 60 % от интенсивности перехода 0-0, значительно превосходит его по интенсивности (сравни с рис.1). Интенсивность перехода 1-0 секвенции  $\Delta v = +1$  должна со-

ставить 90% от интенсивности перехода 0–0. (рис. 2) и должна быть максимальной в указанной секвенции. В действительности это самая слабая полоса в секвенции  $\Delta v = +1$ . Наблюдается четко выраженная инверсная заселенность уровней данной секвенции. Максимальная интенсивность полос переходов 4–3 и 3–2 секвенции  $\Delta v = +1$  значительно превосходит интенсивность полос в секвенции  $\Delta v = 0$ . Интенсивность полос секвенции  $\Delta v = -1$  совпадает с интенсивностью полос секвенции  $\Delta v = +2$ , хотя в действительности последняя должна быть слабее на 30%. Теперь рассмотрим наблюдаемую аномалию с другой стороны. Возьмем верхний уровень один и тот же для ряда переходов, допустим, первый. Верхний уровень для всех указанных актов испускания один и тот же. Следовательно, возмущение, оказываемое плазмой на данный уровень, без учета вероятности переходов должно быть одинаковым. Интен-

сивность переходов по отношению к переходу 0–0 должна быть следующей: 1–0 90%, 1–1 60% и 1–2 80%. В действительности распределение интенсивности пиков: 1–0 60%, 1–1 100%, 1–2 55%. Возможны два объяснения. Первое – изменение обусловлено изменением общей волновой функции, которая условно равна  $\Psi = \Psi_{el}\Psi_{vib}\Psi_{rot}$ , и изменяется комбинационное соотношение между уровнями. Второе – протекают химические реакции, которые инициируют переходы с различных уровней с неодинаковой вероятностью. На рис. 2 приводятся слабые пики радикалов  $C_2F$  и  $CF_3$ , что как раз свидетельствует о протекании химических реакций в этих условиях.

На рис. 3 представлена секвенция  $\Delta v = +1$  радикала  $C_2$ . В этой секвенции наиболее ярко выражено различие между интенсивностями переходов, приведенных на рис. 3 и теми, которые приводятся Гейдоном (см. рис. 1).

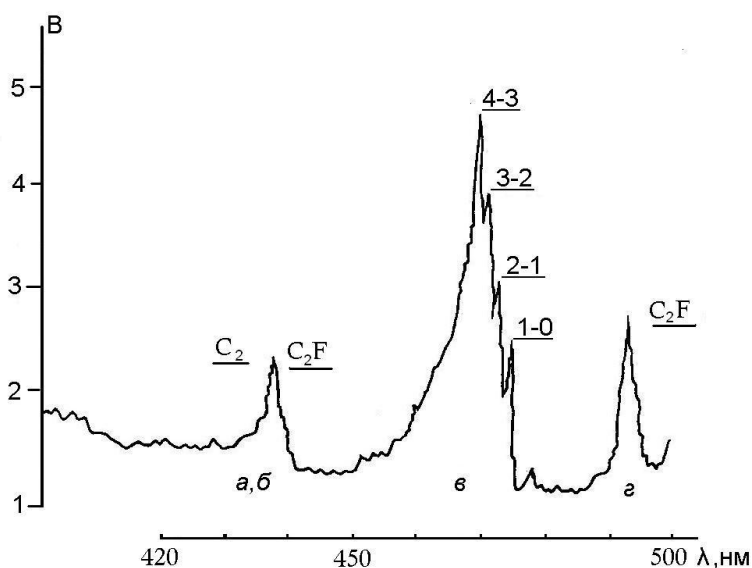


Рис.3. Эмиссионный спектр радикала  $C_2$  и аномалия в секвенции  $\Delta v = +1$  этого же радикала,  $\Delta v = 2(a, б)$ ,  $1(в)$  и  $0(г)$

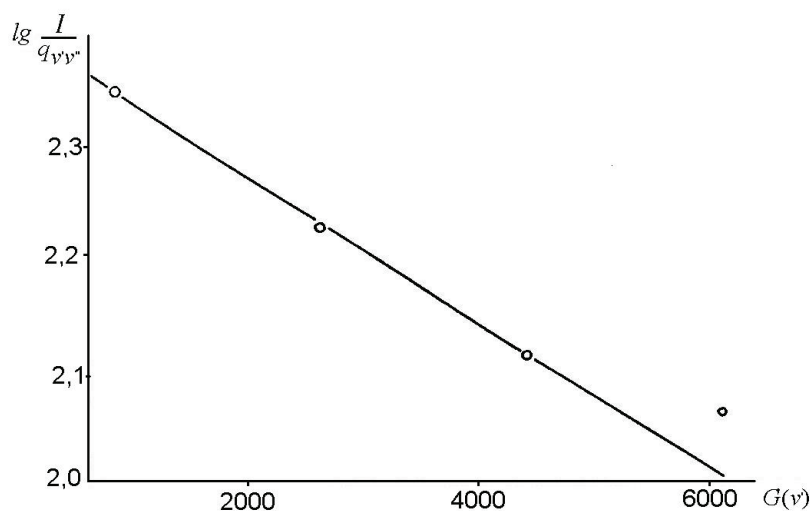


Рис.4. Определение колебательной температуры по радикалу  $C_2$ .  
 Аргонная низкотемпературная плазма.  $T_{vib} = 4500$  К. Секвенция  $\Delta v = -1$ .

Помимо секвенции  $\Delta v = +1$  радикала  $C_2$ , на рис. 3 представлены две интенсивные секвенции радикала  $C_2F$  ( $\Delta v = 0, +2$ ). Секвенция  $\Delta v = +2$  радикала  $C_2F$  накладывается на секвенцию  $\Delta v = +2$  радикала  $C_2$ . Полосы в секвенции имеют различные оттенки, что сказывается на контуре полосы. Секвенция  $\Delta v = 0$  радикала  $C_2F$  на рис. 3 обозначена буквой г.

Что касается полной волновой функции, ее можно представить в виде произведения отдельных волновых функций в соответствии с методом Борна-Оппенгеймера, а фактор Франка-Кондона представляет собой вероятность перехода соответствующих колебательных переходов и его можно представить формулой

$$W_{v'v''} = c \left| \int \Psi_{v'}'(\rho) \Psi_{v''}''(\rho) d\rho \right|^2,$$

Где  $W_{v'v''}$  — фактор Франка-Кондона,  $\rho$  — величина межъядерного расстояния и  $\Psi_{v'}$  — колебательная электронно-волновая функция верхнего колебательного состояния.

В практических целях величина фактора Франка-Кондона рассчитывается теоретических для всех комбинирующих состояний. На рис. 4 представлена зависимость величины  $\lg(I/qv^v)$  от колебательного терма  $G(v')$ . Как видно из рисунка, хорошая линейная зависимость говорит не только о хорошем приближении выполненных расчетов, но и о выполнении принципа Франка-Кондона

Температура как термодинамическая величина, характеризующая энергетическое состояние макроскопической системы, применима к системам, находящимся в равновесных условиях либо близких к равновесным. В химически активной плазме, в частности, фторуглеродной, наблюдается неравновесное распределение энергии по степеням свободы. И поэтому температура как целостное понятие теряет свой физический смысл. Можно говорить о температуре вращательной, колебательной и т. д. и даже о температуре какой-либо группы

уровней, принадлежащих одной молекуле [5]. Такие термодинамические величины как энтропия, энтальпия, теплоемкость, потенциал Гиббса выражаются через температуру, а константа реакции определяется термодинамическими потенциалами. Так как единой температуры в химически активной плазме не существует, то нарушается связь температуры с термодинамическими потенциалами и, следовательно, вытекают дополнительные возможности влияния на протекание химических реакций. То есть в некоторых случаях становится целесообразным создание неравновесных условий, чтобы прошли те реакции, которые желательно провести.

В соответствии с термодинамическим расчетом, приведенным в работе [3], во фторуглеродной плазме при описанных условиях должны наблюдаться спектры радикалов  $CF$ ,  $CF_2$ ,  $CF_3$ . Система полос, отнесенная к радикалу  $CF_3$ , зафиксирована также и в области 200 нм. Спектр имеет тот же вид, что и секвенция  $\Delta v = 0$ , и наблюдался ранее [5]. Спектры радикалов  $CF$  и  $CF_3$  были зарегистрированы в испускании. Спектр радикала  $CF_2$  в испускании зафиксировать не удалось. Таким образом, протекание интенсивных химических реакций в плазме сильно влияет на вид даже относительно простых и хорошо изученных спектров. Потеря световой энергии может усиливать неравновесные процессы.

Некоторое расхождение с термодинамическим расчетом определяется неравновес-

ным распределением энергии по степеням свободы.

В заключение следует отметить так же, что инверсная заселенность электронно-колебательных уровней энергии, приводящая к нарушению принципа Франка-Кондона, отражает тот факт, что электронно-волновая функция системы не может быть представлена в приближении Борна-Оппенгеймера. Волновая функция такой системы не может быть представлена в виде произведения электронной и колебательной волновых функций отражая факт неразрывной связи квантово-механических процессов в электронной структуре свободного радикала  $C_2$ .

#### Список литературы

1. С.И. Бурдюгов, В.Г. Халтурин. Аномалии во вращательной структуре электронного спектра радикала  $C_2$ //Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т.11, №1. С.126–130.
2. В.Г. Халтурин, В.С. Шайдуров. Диагностика фторуглеродной плазмы по эмиссионному спектру радикала  $C_2$  //ЖПС. — 1981. — Т.XXXV. — №5. — С.770–774.
3. В.Г. Халтурин. Спектроскопическое исследование химически активных сред при утилизации супертоксикантов. Пермь. — 2002. — 85с.
4. Гейдон А. Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул. М. — 1949. — 467с.
5. Masako Suto and Nobuaki Washida // J. Chem.Phys. 1983. V.78.№3. P.1007–1011.