

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ЛИНЕЙЧАТОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Л. В. ЖДАНОВА, В. А. СОКОЛОВ

Вопрос о природе необычно яркого пламени, сопровождающего окисление алюминия, до сих пор является невыясненным. Нашей задачей являлось исследование характера процессов возбуждения молекул АЮ и условий достижения равновесия в пламени алюминия.

В данной работе был исследован спектр окисления алюминия, который получался фотографированием на спектрографе КСА-1 пламени горящей в кислороде алюминиевой пудры.

Характерной особенностью спектра пламени алюминия является интенсивное сплошное излучение. Ранее было установлено его подчинение закону Кирхгофа, что говорит о термическом характере возбуждения раскаленных частиц окиси алюминия, образующихся в процессе горения и обуславливающих в значительной степени излучение пламени алюминия [1].

Вместе с тем заметную долю в излучение пламени вносят также молекулы АЮ, находящиеся в пламени в газообразной фазе. На это указывает большое число довольно резко выделяющихся на сплошном фоне полос электронно-колебательной структуры молекулы АЮ (в области 5400—4400 Å). Полосы соответствуют переходу $B^2\Sigma - ^2\Sigma$ [2].

Необходимым условием равновесного характера излучения молекул АЮ является подчинение распределения интенсивностей полос электронно-колебательной системы закону Больцмана

$$I_{v'v''} = A_{v'v''}^* C e^{-\frac{E_{v'}}{kT}},$$

где $E_{v'}$ — энергия верхнего колебательного уровня.

С целью выяснения применимости закона нами было проведено измерение интенсивностей полос $I_{v'v''}$ и вычислены вероятности колебательных переходов $A_{v'v''}^*$.

При вычислении $A_{v'v''}^*$ мы исходили из квантово-механического выражения для вероятности дипольного перехода $v' \rightarrow v''$ в первом приближении

$$A_{v'v''}^* = \text{const} \cdot \nu_{v'v''}^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}(r) \psi_{v''}(r) dr \right)^2.$$

Решение уравнения Шредингера $c(v', v'') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}(r) \psi_{v''}(r) dr$ (интеграл наложения) основывалось на предположении о применимости в первом приближении модели гармонического осциллятора к молекуле АЮ. Возможность применения в нашем случае модели гармонического осциллятора была доказана сравнением кривых потенциальной энергии, рассчитанных для молекулы АЮ как гармонического и как ангармонического осциллятора.

Решение уравнения Шредингера, описывающего колебательное состояние гармонического осциллятора, дается в виде полинома Эрмита

$$\psi_v(r) = N e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-r_e}{\rho} \right)^2} \cdot H_v \left(\frac{r-r_e}{\rho} \right),$$

где ρ — максимальное удлинение двухатомного классического гармонического осциллятора.

Произведя ряд математических преобразований, Маннебак [3] предложил следующие рекуррентные формулы для интегралов наложения:

$$\begin{aligned} C(v'+1, v'') &= - \left[\frac{v'}{v'+1} \right]^{\frac{1}{2}} \kappa C(v'-1, v'') + \\ &+ \left[\frac{v''}{v'+1} \right]^{\frac{1}{2}} \kappa^+ C(v', v''-1) - (v'-1)^{-\frac{1}{2}} a C(v', v''); \\ C(v', v''+1) &= \left[\frac{v''}{v''+1} \right]^{\frac{1}{2}} \kappa C(v', v''-1) + \\ &+ \left[\frac{v'}{v''+1} \right]^{\frac{1}{2}} \kappa^+ C(v'-1, v'') + (v''+1)^{-\frac{1}{2}} b \cdot C(v', v''); \\ C(0, 0) &= e^{-M^{2/2}} \sqrt{\sin 2\vartheta}. \end{aligned}$$

здесь

$$\begin{aligned} \kappa &= \cos 2\vartheta, \\ \kappa^+ &= \sin 2\vartheta, \\ \operatorname{tg} \vartheta &= \sqrt{\frac{\omega'}{\omega''}}, \end{aligned}$$

$$M = 0,172205 \mu^{\frac{1}{2}} (r_e' - r_e'') \cdot \sqrt{\frac{\omega' \omega''}{\omega' + \omega''}},$$

μ — приведенная масса молекулы в единицах атомного веса.

$$a = \sqrt{2} M \cos \vartheta,$$

$$b = \sqrt{2} M \sin \vartheta.$$

Для молекулы АЮ собственные частоты колебаний ω в верхнем и нижнем состоянии и равновесные междуядерные расстояния r_e равны [4]:

$$\begin{aligned} \omega'' &= 977 \text{ см}^{-1}, & \omega' &= 868,15 \text{ см}^{-1}, \\ r_e'' &= 1,614 \text{ \AA}, & r_e' &= 1,663 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Для расчетов были выбраны две электронно-колебательные системы АЮ: система с колебательными переходами 0—1, 1—2, 2—3, 3—4,

4—5, 5—6 и система с колебательными переходами 1—0, 2—1, 3—2, 4—3, 5—4.

Вычисленные значения относительных вероятностей рассматриваемых колебательных переходов приведены в табл. 1.

Относительные интенсивности $J_{v'v''}$ спектральных линий определялись обычным методом фотографической фотометрии.

Применяя закон Больцмана в логарифмической форме

$$\lg \frac{J_{v'v''}}{A_{v'v''}^*} = \lg C - \frac{\lg e}{kT} E_{v'}$$

†

Таблица 1

Полоса v', v''	$A_{v'v''}^*$	Полоса $v'v''$	$A_{v'v''}^*$
0—1	0,154	1—0	0,251
1—2	0,194	2—1	0,380
2—3	0,174	3—2	0,422
3—4	0,160	4—3	0,406
4—5	0,086	5—4	0,354
5—6	0,047		

и используя полученные значения интенсивностей $J_{v'v''}$ и вероятностей переходов $A_{v'v''}^*$, была получена графическая зависимость $\lg \frac{J_{v'v''}}{A_{v'v''}^*}$ от $E_{v'}$ для обеих систем колебательных переходов (рис. 1). Отклонение

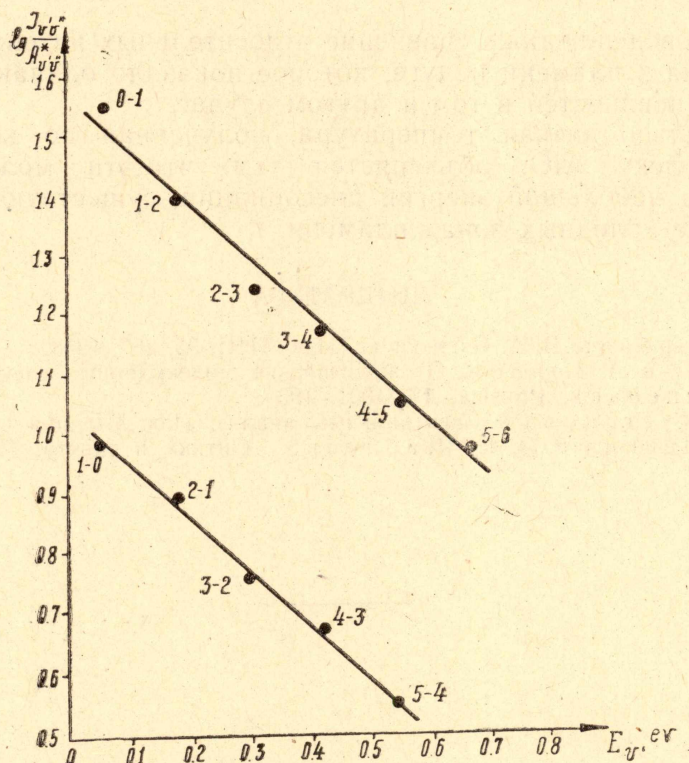


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{J_{v'v''}}{A_{v'v''}^*}$ от $E_{v'}$ для двух систем колебательных переходов молекулы AlO.

экспериментальных точек от прямой линии не превышает точность измерения. Это свидетельствует о подчинении распределения молекул по колебательным состояниям закону Больцмана.

В спектре горящего в кислороде алюминия наблюдается также большое число линий, излучаемых атомами алюминия. Это дало возможность сравнить температуры различных типов излучающих частиц (молекул и атомов) по колебательной и линейчатой структуре спектра.

Температура, определенная по колебательной структуре, по формуле

$$T_{\text{кол}} = \lg \frac{e}{k} \frac{E_{v'} - E_{v''}}{\left(\lg \frac{J_{v'v''}}{A_{v'v''}^*} \right)_1 - \left(\lg \frac{J_{v'v''}}{A_{v'v''}^*} \right)_2}$$

равнялась в среднем 3850°K (точнее: по первой системе — 3700° , по второй — 4000°).

Для вычисления температуры по атомарным линиям, мы использовали наиболее интенсивные линии $3944,1 \text{ \AA}$ (переход ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$), $3961, 5 \text{ \AA}$ (переход ${}^2P_{1/2} - {}^2D_{1/2}$) и $3082, 7 \text{ \AA}$ (переход ${}^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$) с известными значениями E [4] и Ag [5]. Температура определялась по формуле

$$T = \frac{\lg e}{k} \frac{E_2 - E_1}{\left\{ \lg \frac{J_1}{J_2} + \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{(Ag)_1}{(Ag)_2} \right\}}$$

Вычисленная по атомарным линиям температура T равнялась $\sim 5000^\circ\text{K}$.

Было проведено также сравнение относительных интенсивностей линий алюминия в пламени и дуге, которое показало одинаковое распределение интенсивностей в том и другом случае.

Относительно низкая температура, полученная по колебательной структуре молекул AlO , объясняется тем, что эти молекулы, ввиду сравнительно небольшой энергии диссоциации, существуют и светятся лишь в более холодных зонах пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Изв. ТПИ, 95, 257, 1958.
2. Р. Пирс и А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, 1949.
3. С. Маппебаск, Physica, 17, 1001, 1951.
4. И. М. Кустанович. Спектральный анализ. Изд. Высшая школа, 1962.
5. Н. П. Пенкин и Л. Н. Шабанова. Оптика и спектр. Т. XIV, вып. I, 1, 1963.