

Рис. 2. Спектр факельного разряда в кислороде

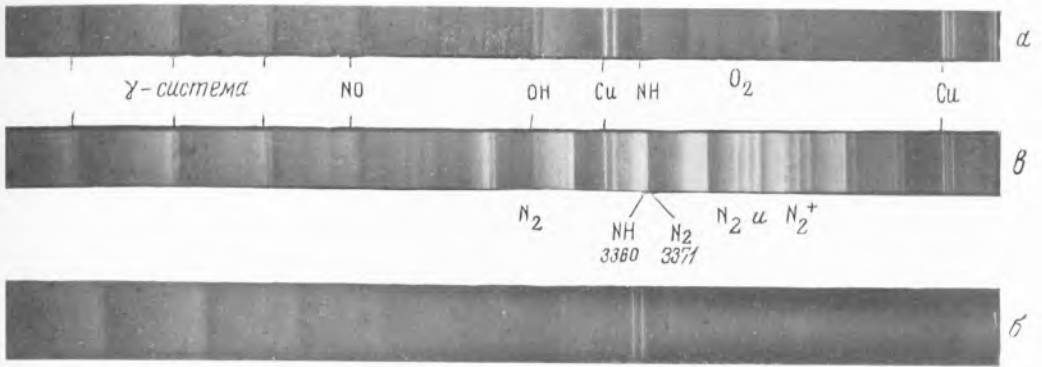


Рис. 3. Спектр факельного разряда в воздухе: а, б — пламенной части разряда, в — электродного пятна



Рис. 4. Спектр факельного разряда в смеси окиси углерода и азота

К статье А. М. Рубинштейна.
Х. М. Миначева и Н. И. Шуйкина, стр. 287

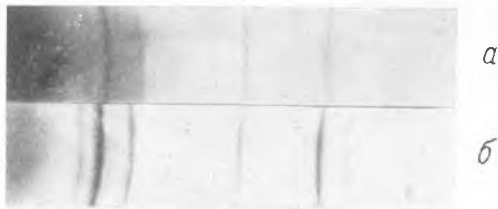


Рис. 3. Рентгенограмма катализаторов:
а — до работы, б — после работы

К. Н. МОЧАЛОВ

СПЕКТР ФАКЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 V 1949)

Новая форма высокочастотного разряда — факельный разряд, горящий на одном электроде, открыт уже более 20 лет тому назад⁽¹⁾ и довольно подробно исследован со стороны его химического действия⁽²⁾. Тем не менее механизм явления, а также ряд важнейших электрических и физических характеристик этого разряда остаются до сего времени неизвестными. Особенно важное значение имеет знание элементарных процессов, происходящих в разряде, наряду со знанием молекулярной и электронной температур его, представление о чем можно получить посредством методов спектроскопии.

Высокочастотный факел отнесен Н. А. Капцовым⁽³⁾ к типу коронного разряда. Следует, однако, отметить, что в отличие от короны потенциал горения факела необычайно низок и составляет по измерениям Е. К. Завойского и К. Н. Мочалова 1—2 кв при мощности порядка 1 кв и высоте факела в 15—20 см. Соответствующая сила тока равна нескольким десятым ампера. Мощность, реализуемая в факеле при атмосферном давлении, достигает 150 вт на 1 см³ объема разрядной зоны. „Удельная мощность“ (вт/см³) быстро уменьшается с понижением давления, при котором горит разряд⁽⁴⁾. Первые наблюдения спектра факела были предприняты И. Азами и Т. Гори⁽⁵⁾, но данные, приводимые ими, весьма скудны.

На рис. 1 представлен внешний вид факельного разряда в воздухе при атмосферном давлении (рис. 1, а, б) и при давлении в 10 мм (рис. 1, в). Отсюда необходимо заключить, что свойственная разряду при атмосферном давлении форма пламени обусловлена конвекционными токами воздуха, имеющими место при этих условиях.

На фотоснимке (рис. 1, б), полученном при помощи светофильтра, показана легко наблюдаемая визуально яркая центральная область разряда, берущая свое начало от еще более яркого электродного пятна. Ввиду того что интенсивность и состав излучения различных областей разряда различны, изучению подвергались отдельно пламенная часть разряда и электродное пятно.

Разряд осуществлялся в отдельном колебательном контуре, связанном с генератором индуктивно. Частота колебаний составляла $f \cong 5 \cdot 10^7$ герц ($\lambda \cong 6$ м).

Тщательно охлаждаемый рабочий медный электрод помещался или просто в воздухе или в кварцевой трубке, через которую пропускался тот или иной газ. Иногда над рабочим электродом располагался второй такой же, не связанный с генератором и служивший для стабилизации горения разряда. Работа проводилась с помощью кварцевого спектрографа ИСП-22, обладающего рабочим диапазоном 2000—6000 Å. Линей-

ная дисперсия в области около 3100 Å равна 16 Å на 1 мм. Весь спектр имеет длину 22 см. Спектрограммы снимались на панхроматических пластинках при щели 0,02 мм и экспозиции порядка 10—15 мин.

Были получены и проанализированы спектрограммы разряда в воздухе, кислороде и окиси углерода (все при атмосферном давлении).

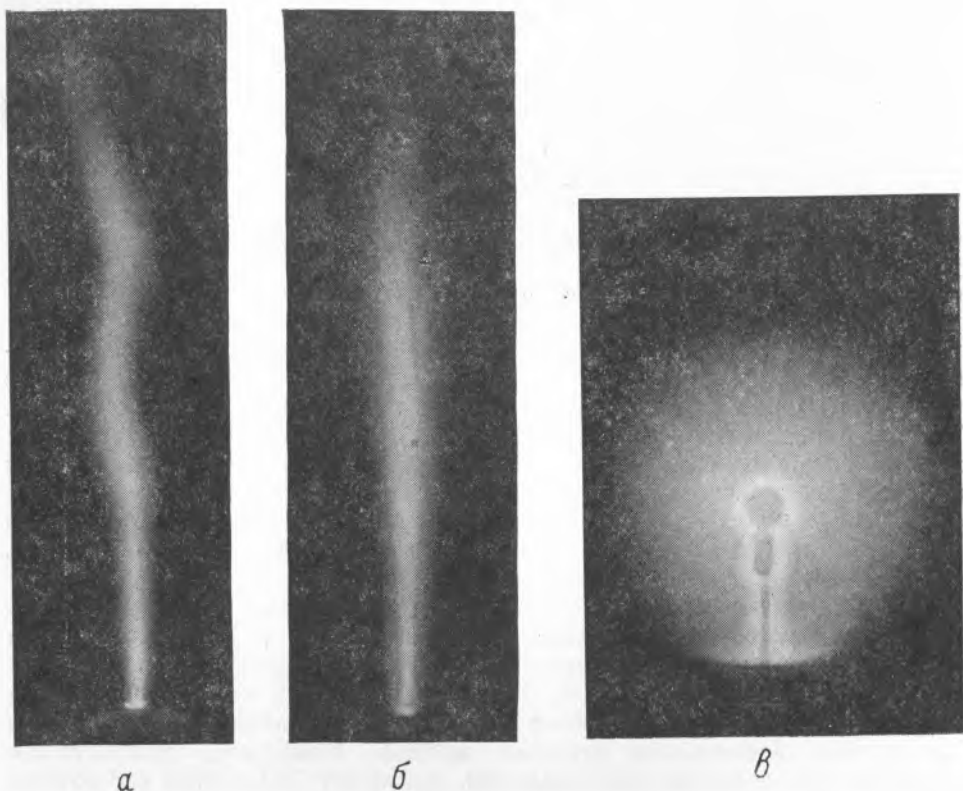


Рис. 1. Факельный разряд в воздухе. а, б — при атмосферном давлении, в — при давлении 10 мм

1. Спектр разряда в кислороде (рис. 2) содержит главным образом: 1) полосы O_2 системы Шумана-Рунге ($B^3\Sigma \rightarrow X^3\Sigma$, основное состояние), из которых обнаружены: 3841,1; 3742,2; 3673,2; 3516,6; 3370,1; 3232,9; 3104,3 Å; 2) полосы второй отрицательной системы O_2^+ ($^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$), из которых обнаружены: 2761,9; 2776,7; 3397,8; 3416,2; 3421,2; 3517,7; 3594,5; 3603,7 Å (рис. 2, 3, 4 см. на вклейке к стр. 241).

2. Спектр пламенной части разряда в воздухе (рис. 3, а) состоит: 1) из тех же кислородных полос, относящихся к указанным системам; 2) из интенсивных полос гидроксила, принадлежащих к системе 3064 Å ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$, основное состояние), именно: полоса 3063,6; 3067,2; 3078; 3089 Å, полоса гидроксила, принадлежащие к системе 3565 Å ($^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$), именно R: 3695; 3565; 3332; 3) из полос γ -системы окиси азота ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$) (III положительная группа азота), именно:

λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$
2859,5	0,5 P ₁	2680,0	1,5 P ₁	2558,6	1,4 P ₁	2447	1,3
2849,8	P ₂	2671	P ₂	2551	P ₂	2370,2	0,1 P ₁
2810,4	1,6	2638,9		2525,3	2,5	2363,3	P ₂
2763,8	2,7	2595,7	0,3 P ₁	2478,7	0,2 P ₁	2269,4	0,0 P ₁
2722,2	0,4 P ₁	2587,5	P ₂	2471,1	P ₂	2263,0	P ₂
2713,2	P ₂						

В целях сравнения состава излучения центральной, более яркой области пламенной части разряда с излучением периферической — диффузной зоны была снята спектрограмма при положении оси разряда, перпендикулярном щели спектрографа, для чего рабочему и стабилизирующему электродам было придано горизонтальное положение. Таким образом, средняя часть изображения спектра на рис. 3, б соответствует центральной зоне разряда, а верхняя и нижняя части — периферической зоне. Как видно, состав излучения обеих зон разряда в области коротких волн, приблизительно до 2700 Å, одинаков и качественно и по интенсивности. В более длинноволновой и особенно в видимой области интенсивность излучения периферической зоны постепенно и весьма сильно падает. Этим, очевидно, объясняется значительно меньшая визуальная яркость периферической зоны. Необходимо подчеркнуть, что ни в центральной, ни в периферической зонах пламени разряда возбуждения азота не наблюдается.

3. Спектр электродного пятна (рис. 3, в) резко отличается от описанного выше присутствием интенсивных полос возбужденного азота. Он состоит из:

1) полос второй положительной группы N_2 (${}^3\Pi_u \rightarrow {}^3\Pi_g$), именно:

λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$
*4490,2	2,7	3998,4	1,4	3576,9	0,1	3136,0	2,1
4416,7	3,8	3943,0	2,5	3536,7	1,2	3116,7	3,2
4343,6	0,4	3804,9	0,2	****3371,3	0,0	2976,8	2,0
**4200,5	2,6	3755,4	1,3	3285,3	3,3	2967,0	3,1
***4141,8	3,7	3710,5	2,4	3268,1	4,4	2953,2	4,2
4059,4	0,3	3671,9	3,5	3159,3	1,0		

2) первой отрицательной группы N_2^+ (${}^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$):

λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$	λ	$\nu'\nu''$
4709,2	0,2	4490,3	5,7	4166,8	3,4	3582,1	1,0
4651,8	1,3	4278,1	0,1	4140,5	4,5	3563,9	2,1
4599,7	2,4	4236,5	1,2	3914,4	0,0	3548,9	3,2
4554,1	3,5	****4199,1	2,3	3884,3	1,1	****3308,0	2,0
4515,9	4,6						

- * Сливается с $5 \rightarrow 7$ первой отрицательной группы.
- ** " с $2 \rightarrow 3$ " " " "
- *** " с $4 \rightarrow 5$ " " " "
- **** " с $3370,1$ O_2 S — R и $3370,5$ NH.
- ***** " с $2 \rightarrow 6$ второй положительной группы азота.
- ***** " с $2 - 2$ " " " "

3) полос γ -системы окиси азота, описанных выше;

4) кислородных полос, описанных выше, большинство которых, однако, замаскировано яркими полосами азота.

В спектре как пламенной части разряда, так и электродного пятна обнаружено излучение радикала NH 3360 Å (3370 Å сливается с 3371 Å N_2) и полоса поглощения двуокиси азота 4480 Å. Кроме того, все части разряда испускают сплошное излучение, лежащее в области от $\lambda \cong 5500$ Å до красного конца спектра. Его следует трактовать по Н. И. Кобозеву, С. С. Васильеву и Е. Н. Еремину⁽⁶⁾ как хемилюминесценцию, сопровождающую химическую реакцию между азотом и кислородом. Избыток энергии активированных разрядом молекул азота после соединения с кислородом излучается молекулами продукта — окиси азота.

Что касается характера возбуждения спектра в факельном разряде, то, не вдаваясь в подробное рассмотрение этого вопроса, отметим, что во внешней периферической зоне, как явствует из наблюдения по

обращению линий атомных спектров металлов, он является термическим. Для внутренней зоны этот вопрос еще нельзя считать решенным. Имеются экспериментальные данные, указывающие на наличие здесь отступления от чисто термического возбуждения. Наконец, в электродном пятне возбуждение, несомненно, не термическое, что становится понятным при учете сильных полей и больших скоростей электронов в этой области.

В связи с этим уместно сделать критическое замечание по адресу румынских исследователей Ж. Кристеску и Р. Григоровичи (⁷), определявших температуру различных областей факельного разряда по относительной интенсивности ротационных линий в молекулярных полосах ОН (3063,6 Å) и N₂ (3371 Å). Эти авторы, исходя из термического характера возбуждения спектра во всех частях факела, нашли для электродного пятна температуру 2540—2840° К, а для центральной зоны пламенной части разряда 3600—4180° К.

Такой результат противоречит исходному положению авторов. Возбуждение азота требует большей энергии, чем возбуждение гидроксила, и если оно не наблюдается в пламени факела, то, конечно, никак не может возникнуть по термическому механизму в электродном пятне, где температура еще ниже.

4. Спектр разряда в смеси окиси углерода с небольшими количествами азота (рис. 4) оказался состоящим главным образом из полос радикала C₂ (система Свана) и полос циана. Обнаружена линия C 2478,5.

Найдены следующие 4 группы полос Свана:

λ	ν'ν''	λ	ν'ν''	λ	ν'ν''	λ	ν'ν''
5635,5	0,1	5470,3	4,5	5737,1	1,0	4678,6	5,4
5585,5	1,2	5165,2	0,0	4715,2	2,1	4382,5	2,0
5540,7	2,3	5129,3	1,1	4697,6	3,2	4371,4	3,1
5501,9	3,4	5097,7	2,2	4684,8	4,3	4365,2	4,2

Найдены следующие полосы CN:

Фиолетовая система				Главная система			
λ	ν'ν''	λ	ν'ν''	λ	ν'ν''	λ	ν'ν''
4606,1	0,2	4216,0	0,1	4152,4	5,6	3854,7	3,3
4578,0	1,3	4197,2	1,2	3833,4	0,0	3590,4	1,0
4553,1	2,4	4181,0	2,3	3871,4	1,1	3585,9	2,1
4531,9	3,5	4167,8	3,4	3861,9	2,2	3583,9	3,2
4514,8	4,6	4158,1	4,5				

Хвостовые полосы

3984,6	13,13	3658,1	11,10
3944,7	12,12	3628,9	10,9
3909,5	11,11	3603,0	9,8

Представляется удивительным, что полосы окиси углерода не обнаруживаются.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило
24 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Зилитинкевич, Тел. и телеф. без проводов, 9, № 6 (51), декабрь (1928).
² К. Н. Мочалов, ДАН, 18, № 6 (1938); 20, № 4 (1938); ЖФХ, 13, в. 9 (1939).
³ Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, 1947. ⁴ К. Н. Мочалов, ЖФХ, № 11 (1947). ⁵ Y. Asami and T. Hori, Nature, 144, 982, Dec. 9 (1939).
⁶ Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и Е. Н. Еремин, ЖФХ, 10, в. 4—5 (1937); 11, в. 1 (1938). ⁷ G. Cristesku u. R. Grigorovici, Naturwiss., Н. 38, 571 (1941).