

# Регистрация колебательно-возбужденного $O_2$ в активной среде химического кислородно-иодного лазера

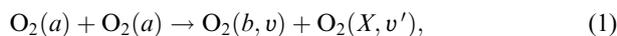
В.Н.Аяззов, И.О.Антонов, С.Ю.Пичугин, В.С.Сафонов, М.И.Свистун, Н.И.Уфимцев

С использованием эмиссионной методики впервые обнаружено наличие колебательно-возбужденного кислорода в активной среде химического кислородно-иодного лазера. С помощью анализа спектров люминесценции молекул кислорода на электронно-колебательно-вращательных переходах  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=i) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v'=i)$  ( $i=0, 1, 2$ ) показано, что  $\sim 22\%$  молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  находятся на первом колебательном уровне и  $\sim 10\%$  – на втором. Также показано, что из-за быстрого ЕЕ-обмена энергией средний запас колебательных квантов в каждом из компонент  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  приблизительно одинаков и достигает 30–40%.

**Ключевые слова:** кислород, колебательное возбуждение, эмиссионный спектр, кислородно-иодный лазер.

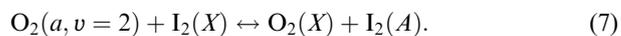
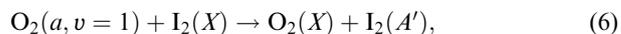
## 1. Введение

Деактивация электронной энергии в активной среде химического кислородно-иодного лазера (КИЛ) приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $I_2$  в следующих процессах:



Здесь и далее  $O_2(X)$ ,  $O_2(a)$ ,  $O_2(b)$  – молекула кислорода в электронных состояниях  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ;  $I$ ,  $I^*$  – атом иода в состояниях  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$ ;  $I_2(X)$ ,  $I_2(A')$ ,  $I_2(A)$ ,  $I_2(B)$  – молекула иода в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A'^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ ,  $B^3\Pi_{0u^+}$ . В реакции пулинга (1) образуется колебательно-возбужденный кислород  $O_2(b, v)$  с вероятностями выхода  $\gamma_0 = 0.32$  для  $v=0$ ,  $\gamma_1 = 0.04$  для  $v=1$ ,  $\gamma_2 = 0.64$  для  $v=2$  [1]. Распределение дефекта энергии между продуктами реакции пулинга (2) неизвестно. Вероятность образования колебательно-возбужденной молекулы  $H_2O(001)$  в реакции (3) равна 0.1 [2]. Расчеты показывают, что большая часть выделяющейся энергии в реакциях (1)–(3) поступает в колебательные степени свободы реагентов [3]. В реакции (4) образуются колебательно-возбужденные молекулы воды  $H_2O(002)$  [4]. В [5, 6] обнаружено образование колебательно-возбужденного иода  $I_2(X, 25 \leq v \leq 43)$  в реакции (5).

Колебательно-возбужденный кислород может играть важную роль в процессах формирования активной среды КИЛ, особенно при диссоциации  $I_2$ . В [7, 8] было выдвинуто предположение, что электронно-возбужденные состояния иода  $I_2(A)$  и  $I_2(A')$  являются промежуточными в процессе диссоциации иода. Они заселяются при столкновениях с колебательно-возбужденным синглетным кислородом в процессах



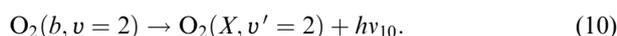
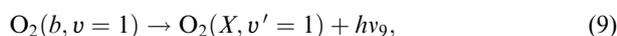
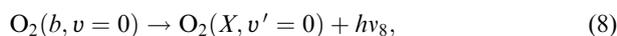
ЕЕ-обмен энергией между  $O_2$  и  $I_2$  наблюдался в ряде работ. В [9, 10] зарегистрировали электронно-возбужденные молекулы иода  $I_2(A)$  и  $I_2(A')$  в синглетном кислороде. В [11] наблюдали ЕЕ-передачу энергии от молекул  $I_2(A)$  и  $I_2(A')$  к  $O_2$ . В [12] измерены константы скоростей дезактивации  $I_2(A')$  на молекулах  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ . Авторы работы [12] определили, что скорость дезактивации  $I_2(A')$  на  $O_2$  выше, чем на  $H_2O$ , и объяснили этот факт ЕЕ-передачей энергии от иода к кислороду. Хорошо известно, что процесс диссоциации  $I_2$  в среде  $O_2(a)$  сопровождается интенсивной люминесценцией молекулярного иода на переходе  $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$  в видимой области спектра с максимумом при длине волны  $\lambda = 580$  нм. Анализ спектров люминесценции показывает, что заселяются колебательно-возбужденные состояния  $I_2(B, 20 \leq v \leq 25)$  [13]. Их заселение может осуществляться в следующей последовательности реакций. На первом этапе в процессах (6) и (7) возбуждаются электронные состояния  $I_2(A')$  и  $I_2(A)$ . На втором этапе при столкновении с  $O_2(a)$  заселяются уровни  $I_2(B, 20 \leq v \leq 25)$ .

Регистрация колебательно-возбужденного кислорода представляет собой сложную проблему из-за отсутствия у молекулы  $O_2$  собственного дипольного момента [14]. В активной среде КИЛ происходит возбуждение электронных и колебательных состояний частиц. Их эмиссионные спектры несут богатую информацию о скоростях протекающих процессов и о количественном содержании возбужденных частиц. В [15] эмиссионным методом изме-

В.Н.Аяззов, И.О.Антонов, С.Ю.Пичугин, В.С.Сафонов, М.И.Свистун, Н.И.Уфимцев. Самарский филиал Физического института им П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; web-site: <http://www.fian.smr.ru>; e-mail: [azyazov@fian.smr.ru](mailto:azyazov@fian.smr.ru)

рена доля колебательно-возбужденного кислорода на выходе химического генератора синглетного кислорода. Сравнение интенсивностей полос излучения димоль кислорода при  $\lambda = 579$  и  $634$  нм показало, что доля кислорода на первом колебательном уровне существенно неравновесна и составляет 2%. Методика, использованная в [15], неприменима для регистрации колебательно-возбужденного  $O_2$  в активной среде КИЛ, т. к. люминесценция иода на переходе  $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$  перекрывает полосы излучения димоль кислорода.

Расчеты показывают, что средний запас колебательных квантов в активной среде КИЛ может достигать нескольких десятков процентов [16]. Экспериментального подтверждения этому факту получено не было. В настоящей работе с целью обнаружения и количественного определения колебательно-возбужденного кислорода в активной среде КИЛ исследуются спектры люминесценции кислорода на переходах



## 2. Эксперимент

Регистрация спектров люминесценции полос излучения (8)–(10) проводилась на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис.1. Нарботка электронно-возбужденных молекул  $O_2(a)$  осуществлялась в химическом струйном генераторе синглетного кислорода. Реакционная камера генератора 3 представляла собой цилиндрическую полость диаметром 12 мм и высотой 10 см. Использовался противоточный режим работы газожидкостного генератора. Газообразный  $Cl_2$  вводился в нижнюю часть реакционной зоны через два противоположно размещенных отверстия. Щелочной раствор перекиси водорода вводился в верхней части реакционной зоны. Он приготавливался в баке 2 из 1.2 л  $H_2O_2$  (весовая концентрация 37%) и 0.8 л раствора КОН (14.5 моль/л). Температура раствора поддерживалась равной  $-15^\circ C$ . Перед пуском раствор дегазировали вакуумированием питающего бака 2. После этого в бак 2 подавался сжатый воздух. Под действием перепада давления поток жидкости ускорялся и вылетал в виде свободных струй в реакционную зону 3. Перепад давления на инжекторе раствора 4 составлял 1.5 атм. Инжектор 4 для ввода раствора состоял из 43 трубок из нержавеющей стали длиной 25 мм с внутренним диаметром 0.5 мм. Скорость струй в реакторе составляла 5 м/с. Скорость газа в реакционной зоне регулировалась щелевым краном 5, установленным на выходе генератора.

Непосредственно к блоку генератора пристыковывалась измерительная ячейка (рис 1,б), изготовленная из органического стекла. Ширина газового тракта 10 измерительной ячейки составляла 5 см, высота – 1.5 см. На расстоянии 16 см от щелевого крана 5 располагались сопла 9 для ввода иодного потока. Высота каждого сопла была равна 1.5 см, ширина – 2.5 мм, длина по потоку – 1.0 см, толщина медных стенок сопла – 0.15 мм. Внешние поверхности сопел покрывались тонким слоем полиметилметакрилата (ПММА), растворенного в хлороформе.

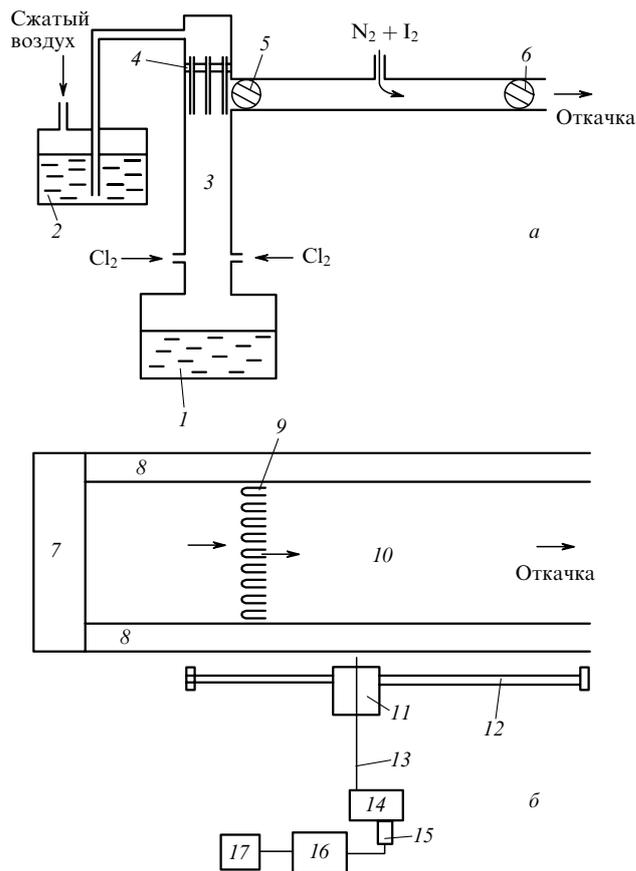


Рис.1. Общий вид (а) и вид сверху (б) схемы экспериментальной установки:

1 – приемный бак; 2 – питающий бак; 3 – реакционная зона генератора; 4 – инжектор раствора; 5, 6 – щелевые краны; 7 – генератор синглетного кислорода; 8 – стенки измерительной ячейки; 9 – сопла для ввода иодного потока; 10 – газовый тракт измерительной ячейки; 11 – подвижная платформа; 12 – направляющая подвижной платформы; 13 – световод; 14 – монохроматор; 15 – фотоумножитель ФЭУ-696; 16 – усилитель У7-1; 17 – ПК со встроенной платой АЦП.

Всего сопел было девять, расстояние между боковыми поверхностями соседних сопел равнялось 2.5 мм. Расстояние от среза соплового блока до щелевого крана 6, регулирующего скорость газа в измерительной ячейке, составляло 24 см.

В качестве несущего газа для паров иода использовался азот. Иодный поток вводился в сопла через вертикально установленные в них никелевые трубки диаметром 1.5 мм, на расстоянии 7 мм вверх по потоку от среза сопла. С каждой стороны трубки перпендикулярно кислородному потоку было просверлено по пять отверстий диаметром 0.5 мм. Сечение газового тракта, не занятое соплами, служило для формирования плоских параллельных кислородных струй. Таким образом, за сопловым блоком возникали чередующиеся иодные и кислородные струи с одинаковыми поперечными сечениями  $2.5 \times 1.5$  мм. Во избежание конденсации иода на стенках соплового блока его температура поддерживалась равной  $40^\circ C$ .

Излучение газовой среды проходило через стенку измерительной ячейки 8, попадало на конец световода 13 и транспортировалось по нему к входной щели монохроматора 14. Световой поток на выходе монохроматора регистрировался фотоумножителем 15. Электрический сигнал с выхода фотоумножителя усиливался с помо-

щью прецизионного усилителя 16, полоса пропускания которого устанавливалась равной 0–10 Гц.

Давление газа в генераторе синглетного кислорода и в измерительной ячейке измерялось датчиками давления «Сапфир». Парогенератор газообразного иода и система измерения его расхода были аналогичны описанным в работе [17]. Для сбора и обработки информации использовался персональный компьютер 17 со встроенной платой АЦП. Система сканирования монохроматора вырабатывала электрические импульсы, которые также поступали в компьютер и служили реперами при калибровке спектров по длинам волн. Скорость сканирования спектров составляла 80 нм/мин. Длительность пусков определялась запасом раствора в питающем баке 2 и составляла ~40 с.

Во всех проведенных экспериментах расходы хлора G<sub>Cl<sub>2</sub></sub> и несущего пары I<sub>2</sub> буферного газа N<sub>2</sub> были одинаковыми: G<sub>Cl<sub>2</sub></sub> = G<sub>N<sub>2</sub></sub> = 2.5 ммоль/с. В связи с этим скорости кислородных и иодных газовых струй за сопловой решеткой можно считать приблизительно равными. Средняя расчетная скорость газа в измерительной ячейке за сопловой решеткой равнялась ~40 м/с. Доля O<sub>2</sub>(a) на выходе генератора синглетного кислорода составляла  $\eta_a = N_a/N_{O_2} \approx 60 \pm 10\%$ , а степень утилизации Cl<sub>2</sub> в генераторе превышала 95% (N<sub>a</sub>, N<sub>O<sub>2</sub></sub> – концентрации O<sub>2</sub>(a) и кислорода во всех электронных состояниях).

### 3. Результаты и их обсуждение

Исследовалась газовая смесь, близкая по составу к активной среде КИЛ. Измерения показали, что спектр ее излучения в области  $\lambda = 480 - 820$  нм представлен в основном широкополосным излучением молекулярного иода с максимумом интенсивности при  $\lambda \approx 580$  нм. Его излучение перекрывает ряд полос люминесценции кислорода. В области  $\lambda = 750 - 800$  нм интенсивность излучения иода была слабее интенсивности излучения кислорода на переходах (8)–(10). На рис.2 представлены значения интенсивности сигналов I регистрирующей аппаратуры в интервале от 757 до 785 нм для значений начальной доли молекулярного иода  $\eta_{I_2} = G_{I_2}/G_{Cl_2} = 0.83\%$  и  $0.31\%$  (G<sub>I<sub>2</sub></sub> – расход I<sub>2</sub>) при давлениях газа в генераторе синглетного кислорода  $p_g \approx 35$  Тор, в измерительной ячейке  $p_c \approx 3$  Тор, на расстоянии L = 5 см от

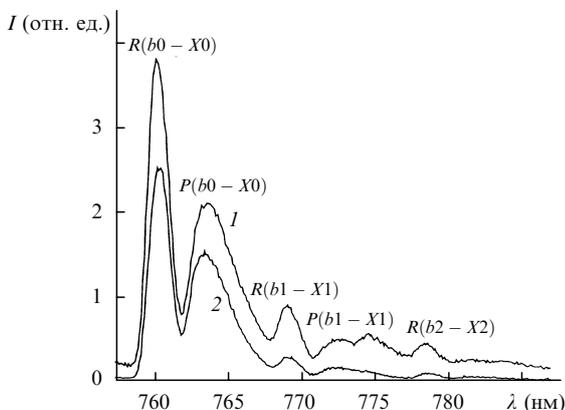


Рис.2. Спектр излучения I при N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 100:100:4,  $p_g \approx 35$  Тор,  $p_c = 3$  Тор, L = 5 см в случае  $\eta_{I_2} = 0.83\%$  (1) и  $0.31\%$  (2). R(bi - Xi), P(bi - Xi) – контуры R и P полос излучения молекулы кислорода O<sub>2</sub>(b, v = i) → O<sub>2</sub>(X, v' = i) + hν<sub>j</sub>, где i – номер колебательного уровня; j = 8, 9, 10 – номер перехода.

среза соплового блока вдоль по потоку. Символами R(bi - Xi) и P(bi - Xi) обозначены контуры R и P вращательных ветвей для трех электронно-колебательно-вращательных переходов (8)–(10) молекулы O<sub>2</sub> (i – номер колебательного уровня). Регистрация спектров излучения производилась с разрешением 0.5 нм по длинам волн.

Для молекулы O<sub>2</sub> значения коэффициентов Франка – Кондона  $q_{ij}$  для  $i \neq j$  намного меньше, чем для  $i = j$ . Это обстоятельство затрудняет регистрацию полос с  $i \neq j$ . Кроме того, при  $i > j$  полосы излучения O<sub>2</sub>(b, v = i) → O<sub>2</sub>(X, v' = j) попадают в область интенсивного свечения молекулярного иода на переходе I<sub>2</sub>(B) → I<sub>2</sub>(X). При  $j > i$  полосы излучения O<sub>2</sub>(b) сдвигаются в длинноволновую область, и их регистрация затрудняется из-за низкой чувствительности приемников излучения в этой области длин волн.

Полоса излучения с центром при  $\lambda = 762$  нм принадлежит переходу (8), и ее интенсивность намного превосходит интенсивность переходов с центрами при  $\lambda = 771$  нм (процесс (9)) и  $\lambda = 780$  нм (процесс (10)). Для перехода (10) интенсивность излучения в P-ветви сравнима с шумами регистрирующей аппаратуры. На контур перехода P(b1 - X1) накладывается дополнительная полоса излучения с центром при  $\lambda \approx 774$  нм. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением начальной доли молекулярного иода  $\eta_{I_2}$ . Полосы излучения переходов (8)–(10) в R-ветвях отчетливо видны и не перекрываются другими полосами излучения.

Интенсивность излучения bi - Xi-й полосы I<sub>bi - Xi</sub> пропорциональна произведению  $\sigma_m^3 q_{ij} N_{bi}$  [1], где  $\sigma_m$  – волновое число m-го перехода, а N<sub>bi</sub> – концентрация кислорода O<sub>2</sub>(b, v = i). Найдем отношение концентраций колебательно-возбужденных молекул на первом и втором колебательных уровнях к концентрации на нулевом уровне:

$$\eta_{b1} = \frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_8^3 I_{R(b1-X1)} q_{0,0}}{\sigma_9^3 I_{R(b0-X0)} q_{1,1}}, \quad \eta_{b2} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_8^3 I_{R(b2-X2)} q_{0,0}}{\sigma_{10}^3 I_{R(b0-X0)} q_{2,2}},$$

где I<sub>R(bi - Xi)</sub> – интенсивность сигнала R-ветви для v = i. Значения  $\sigma_8^3 q_{0,0} = 2.103 \times 10^{12}$ ,  $\sigma_9^3 q_{1,1} = 1.729 \times 10^{12}$  и  $\sigma_{10}^3 q_{2,2} = 1.373 \times 10^{12}$  взяты из [18].

На рис.3,а представлена экспериментальная зависимость относительной населенности O<sub>2</sub>(b) на первом колебательном уровне  $\eta_{b1}$  от начального относительного содержания молекулярного иода  $\eta_{I_2}$  на расстоянии 5 см от среза соплового блока вдоль по потоку при давлении газа в генераторе синглетного кислорода  $p_g \approx 35$  Тор, а в измерительной ячейке  $p_c \approx 3$  Тор. Максимальное значение доли колебательно-возбужденного кислорода  $\eta_{b1} \approx 22\%$  достигается при содержании иода в кислородном потоке ~1%. Дальнейшее увеличение  $\eta_{I_2}$  приводит к незначительному падению  $\eta_{b1}$ . На рис.3,б представлена аналогичная зависимость для относительной населенности O<sub>2</sub>(b) на втором колебательном уровне  $\eta_{b2}$  при тех же условиях. Характер зависимости такой же, как и для  $\eta_{b1}$ . Таким образом, максимальная доля колебательно-возбужденных молекул O<sub>2</sub>(b) составила 22% и 10% соответственно для первого и второго колебательных уровней.

На рис.4 представлены результаты измерений относительного содержания O<sub>2</sub>(b) на первом колебательном уровне  $\eta_{b1}$  в зависимости от координаты вдоль по потоку L. Значения  $\eta_{b1}$  слабо растут при увеличении L от 2 до

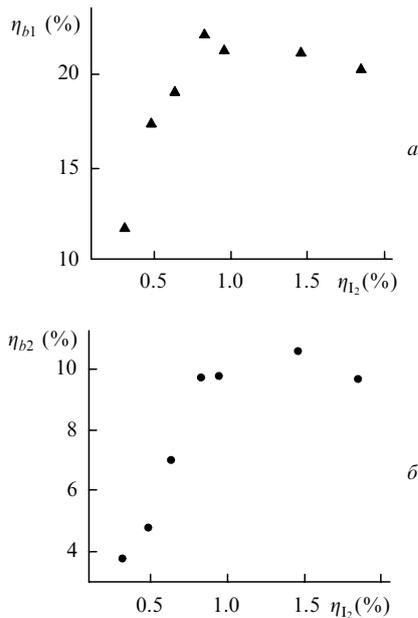


Рис.3. Относительная населенность электронно-возбужденного кислорода  $O_2(b)$  на первом  $\eta_{b1}$  (а) и на втором  $\eta_{b2}$  (б) колебательных уровнях в зависимости от относительного начального содержания  $O_2$  в кислороде при  $p_g \approx 35$  Тор,  $p_c = 3$  Тор,  $L = 5$  см.

5 см, а в интервале от 5 до 9 см практически постоянны. В области измерительной ячейки сразу за сопловым блоком на расстоянии  $L < 2$  см наблюдалось интенсивное свечение молекулярного иода. Интенсивность его излучения в области  $\lambda = 760$  нм одного порядка с интенсивностью излучения кислорода на переходах (9) и (10), поэтому не удалось провести измерения  $\eta_{b1}$  для  $L < 2$  см.

Скорость реакции (2) намного выше скорости реакции (1). Поэтому заселение колебательных уровней  $O_2(b)$  происходит в основном в реакции (2). Разница в энергиях электронного возбуждения между начальным и конечным продуктами процесса (2) составляет  $2364 \text{ см}^{-1}$ . Распределение выделяющейся энергии по продуктам реакции неизвестно. Будем предполагать, что вероятности образования  $O_2(b)$  с  $v = 0, 1$  и  $2$  равны  $\gamma_{b0}, \gamma_{b1}$  и  $\gamma_{b2}$  соответственно. Перераспределение колебательных квантов энергии между молекулами кислорода  $O_2(a), O_2(b)$  и  $O_2(X)$  наиболее эффективно осуществляется в ходе следующих ЕЕ-энергообменных процессов:

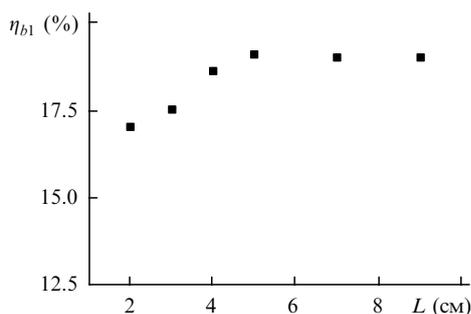
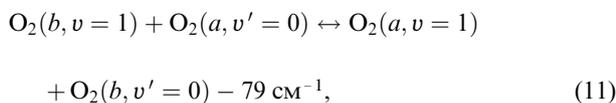
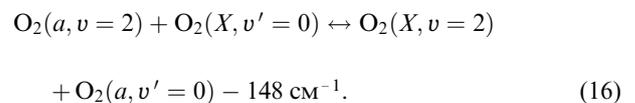
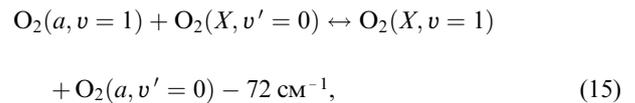
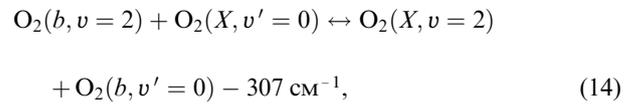
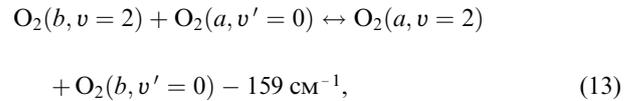
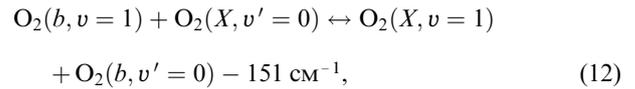
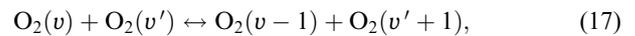


Рис.4. Относительная населенность  $O_2(b)$  на первом колебательном уровне  $\eta_{b1}$  вдоль координаты по потоку  $L$  при  $p_g \approx 30$  Тор,  $p_c = 3$  Тор.



В [19, 20] измерены константы скорости ЕЕ-обмена  $O_2(b, v = 1, 2)$  с молекулами  $O_2(X)$  (процессы (12) и (14)). Из табл.1 видно, что  $K_{12} > K_{14}$ . Авторы работ [19, 20] связывают это с более высоким значением дефекта энергии в процессе (14).

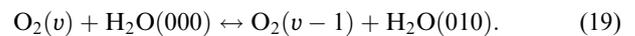
В недавней работе [27] были впервые измерены константы скоростей реакций VV'-обмена



и они оказались на несколько порядков ниже, чем константы скоростей процессов ЕЕ-обмена (12) и (14). Отличительной особенностью кислородной среды является низкая скорость VT-релаксации на компонентах М активной среды КИЛ ( $O_2, N_2, H_2O$ ):



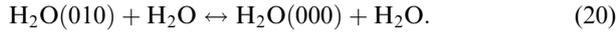
Убыль колебательных квантов энергии из колебательного резервуара кислорода осуществляется преимущественно в ходе VV'-обмена с молекулами воды  $H_2O$ :



Колебательно-возбужденные молекулы воды дезактивируются в ходе быстрого VT-процесса:

Табл.1.

Константа скорости $K_i$ ( $\text{см}^3/\text{с}$ )	Литература
$K_1 = 2 \times 10^{-17}$	[21]
$K_2 = 1.1 \times 10^{-13}$	[22]
$K_3 = 6.7 \times 10^{-12}$	[23]
$K_4 = 2.3 \times 10^{-12}$	[24]
$K_5 = 3 \times 10^{-11}$	[25]
$K_{12} = 1.52 \times 10^{-11}$	[19]
$K_{14} = 2.7 \times 10^{-12}$	[20]
$K_{15} = 1.7 \times 10^{-11}$	[26]
$K_{17} = 10^{-13}$	[27, 28]
$K_{18}^{O_2} \approx 10^{-18}$	[29]
$K_{18}^{H_2O} \approx 10^{-16}$	[30]
$K_{19} = 3 \times 10^{-13}$	[15]
$K_{20} = 5 \times 10^{-11}$	[31]



В эксперименте были обнаружены высокие концентрации колебательно-возбужденного кислорода O<sub>2</sub>(*b*, *v* = 1, 2). Заселение этих состояний осуществляется по двум каналам. Первый канал – возбуждение данных состояний в реакции пулинга (2). Второй канал – обмен колебательными квантами энергии в ходе ЕЕ-процессов (11)–(14). Вклад второго тем больше, чем выше средний запас колебательных квантов у молекул кислорода. Квазистационарные концентрации *N*<sub>б0</sub>, *N*<sub>б1</sub> и *N*<sub>б2</sub> могут быть определены из уравнений баланса скоростей образования и дезактивации колебательно-возбужденного кислорода на уровнях *v* = 0, 1, 2:

$$\begin{aligned} \gamma_{b0}K_2N_aN_{1^*} + K_{11}^+N_{a0}N_{b1} + K_{12}^+N_{X0}N_{b1} + K_{13}^+N_{a0}N_{b2} \\ + K_{14}^+N_{X0}N_{b2} = K_3N_{b0}N_w + K_{11}^-N_{b0}N_{a1} + K_{12}^-N_{b0}N_{X1} \\ + K_{13}^-N_{b0}N_{a2} + K_{14}^-N_{b0}N_{X2}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{b1}K_2N_aN_{1^*} + K_{11}^-N_{b0}N_{a1} + K_{12}^-N_{b0}N_{X1} \\ = K_{11}^+N_{a0}N_{b1} + K_{12}^+N_{X0}N_{b1}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{b2}K_2N_aN_{1^*} + K_{13}^-N_{b0}N_{a2} + K_{14}^-N_{b0}N_{X2} \\ = K_{13}^+N_{a0}N_{b2} + K_{14}^+N_{X0}N_{b2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где *K*<sub>*i*</sub><sup>+</sup>, *K*<sub>*i*</sub><sup>–</sup> – константы скорости прямой и обратной *i*-й реакции; *N*<sub>*ai*</sub>, *N*<sub>*Xi*</sub> – концентрации O<sub>2</sub>(*a*, *v* = *i*) и O<sub>2</sub>(*X*, *v* = *i*); *N*<sub>*w*</sub>, *N*<sub>*1\**</sub> – концентрации H<sub>2</sub>O и I\*. Скорости процессов (17) и (18) намного ниже, чем (11)–(16), поэтому они не включены в балансные уравнения (21)–(23). Выразим из (22) *N*<sub>б1</sub>, а из (23) – *N*<sub>б2</sub>, подставим в (21) и получим, что

$$N_{b0} = \frac{K_2N_aN_{1^*}}{K_3N_w}. \quad (24)$$

Таким образом, квазистационарная концентрация O<sub>2</sub>(*b*, *v* = 0) определяется скоростью наработки O<sub>2</sub>(*b*) в реакции пулинга (2) и скоростью его дезактивации в процессе (3). Из условия квазистационарности быстро протекающих процессов (15) и (16) можно получить следующие соотношения:

$$N_{X1} = \frac{K_{15}^+N_{X0}}{K_{15}^-N_{a0}}N_{a1}, \quad N_{X2} = \frac{K_{16}^+N_{X0}}{K_{16}^-N_{a0}}N_{a2}. \quad (25)$$

Перейдем от абсолютных концентраций к мольным долям:  $\eta_w = N_w/N_{O_2}$ ,  $\eta_{a0} = N_{a0}/N_{O_2}$ ,  $\eta_{X0} = N_{X0}/N_{O_2}$ ,  $\eta_{a1} = N_{a1}/N_{a0}$ ,  $\eta_{a2} = N_{a2}/N_{a0}$ . В целях упрощения введем обозначения  $Q = N_{X0}/N_{a0}$ ,  $\beta_1 = K_{12}^-/K_{11}^- \approx K_{12}^+/K_{11}^+$ ,  $\beta_2 = K_{14}^-/K_{13}^- = K_{14}^+/K_{13}^+$ . Учтем, что  $K_{11}^-/K_{11}^+ = \exp(-114/T)$ ,  $K_{13}^+/K_{13}^- = \exp(-229/T)$ ,  $K_{15}^+/K_{15}^- = \exp(-104/T)$ ,  $K_{16}^+/K_{16}^- = \exp(-213/T)$ . Используя также соотношения (21)–(25), получим следующие уравнения для доли колебательно-возбужденного O<sub>2</sub>(*b*) с *v* = 1 и 2:

$$\eta_{b1} = \frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{\gamma_{b1}K_3\eta_w}{K_{11}^+N_{a0}(1 + \beta_1Q)} + \exp(114/T)$$

$$\times \left[ \frac{1 + \beta_1Q \exp(-104/T)}{1 + \beta_1Q} \right] \eta_{a1}, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \eta_{b2} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{\gamma_{b2}K_3\eta_w}{K_{13}^+N_{a0}(1 + \beta_2Q)} + \exp(229/T) \\ \times \left[ \frac{1 + \beta_2Q \exp(-213/T)}{1 + \beta_2Q} \right] \eta_{a2}. \end{aligned} \quad (27)$$

Первые слагаемые в уравнениях (26) и (27) определяют долю колебательно-возбужденного O<sub>2</sub>(*b*), обусловленную возбуждением в реакции пулинга (2). Вторые слагаемые определяют долю O<sub>2</sub>(*b*, *v* = 1, 2), обусловленную перераспределением колебательных квантов энергии между молекулами O<sub>2</sub>(*a*), O<sub>2</sub>(*b*) и O<sub>2</sub>(*X*) в ходе быстрых ЕЕ-обменных процессов (11)–(16). Константы скоростей ЕЕ-обмена между молекулами O<sub>2</sub>(*b*) и O<sub>2</sub>(*a*) в процессах (11) и (13) неизвестны. Но дефект энергии в процессе (11) меньше, чем в аналогичном процессе (12). Это же справедливо для процессов (13) и (14). Тенденция к увеличению скорости с уменьшением дефекта энергии реакции ЕЕ-обмена, отмеченная в [19, 20], указывает, что *K*<sub>12</sub>/*K*<sub>11</sub> < 1 и *K*<sub>14</sub>/*K*<sub>13</sub> < 1. Дефект энергии в процессах (12) и (13) практически одинаков (~ 151 и 159 см<sup>-1</sup>). Можно предположить, что *K*<sub>13</sub><sup>+</sup> ≈ *K*<sub>12</sub><sup>+</sup>.

Проанализируем уравнения (26) и (27). В условиях проведенных экспериментов  $\eta_{b1} \approx 0.22$ ,  $\eta_{b2} \approx 0.1$ ,  $\eta_w \approx 0.04$ ,  $\eta_{a0} \approx 0.5$ ,  $Q \approx 1$ ,  $T \approx 400$  К. В этих условиях вклад первых слагаемых не больше 0.01, даже при  $\gamma_{b1} = \gamma_{b2} = 1$ . Значения выражений в квадратных скобках во вторых слагаемых в (26) и (27) близки к единице. С учетом вышесказанного можно написать следующие приближенные соотношения:

$$\eta_{b1} \approx \eta_{a1} \exp(114/T), \quad \eta_{b2} \approx \eta_{a2} \exp(229/T).$$

Отсюда доли колебательно-возбужденного синглетного кислорода составляют  $\eta_{a1} \approx 17\%$  и  $\eta_{a2} \approx 6\%$ . Средний запас колебательных квантов в исследуемой нами кислородно-иодной среде  $\eta_v = \sum_n m\eta_n \approx 30\% - 40\%$  ( $\eta_n$  – доля колебательно-возбужденного O<sub>2</sub> на *n*-м колебательном уровне, *n* = 1, 2, 3, ...).

#### 4. Заключение

Эмиссионная методика позволяет обнаруживать колебательно-возбужденный кислород и определять его количественное содержание в активной среде КИЛ. Полосы излучения электронно-колебательно-вращательных переходов молекулы кислорода (8)–(10) попадают в область длин волн видимого диапазона, где интенсивность излучения молекулярного иода на переходе I<sub>2</sub>(*B*) → I<sub>2</sub>(*X*) минимальна. В области реакционной зоны за сопловым блоком на расстоянии по потоку, составляющем несколько сантиметров, где еще высока концентрация I<sub>2</sub>, интенсивность излучения на переходе I<sub>2</sub>(*B*) → I<sub>2</sub>(*X*) одного порядка с интенсивностью излучения полос (9) и (10). Это обстоятельство не позволило провести измерения в области диссоциации I<sub>2</sub>.

В O<sub>2</sub>(*a*)–I-среде, близкой по составу к активной среде КИЛ, относительное содержание колебательно-возбужденных молекул O<sub>2</sub>(*b*) достигало в экспериментах  $\eta_{b1} \approx 22\%$  для первого колебательного уровня и  $\eta_{b2} \approx 10\%$

для второго. Максимальное содержание  $O_2(b, v)$  было зафиксировано при относительном начальном содержании  $I_2$  в кислороде  $\sim 1\%$ . Относительное содержание колебательно-возбужденного кислорода слабо падает вдоль направления потока.

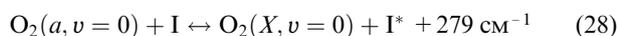
Возбуждение колебательных уровней  $O_2$  осуществляется в процессах (2) и (3). Из-за быстрого ЕЕ-обмена энергией в процессах (11)–(16) степень колебательно-возбуждения молекул кислорода  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  практически одинакова. Используя измеренные экспериментально относительные населенности  $O_2(b) - \eta_{b1}$  и  $\eta_{b2}$  из (26) и (27) – можно найти относительные населенности синглетного кислорода на  $v = 1$  и 2. Для состава среды  $N_2 : O_2 : I_2 : H_2O = 100 : 100 : 1 : 4$ , парциального давления кислорода 1.5 Тор и  $T \approx 400$  К максимальные относительные населенности синглетного кислорода составили для первого уровня  $\sim 17\%$ , а для второго  $\sim 6\%$ .

Скорости VT-релаксации колебательно-возбужденного кислорода на компонентах среды весьма низки. Скорость дезактивации  $O_2(v)$  лимитируется VV-обменом с изгибной модой молекулы воды (процесс (19)). Можно предположить, что с уменьшением доли паров воды в среде будет расти содержание колебательно-возбужденного кислорода.

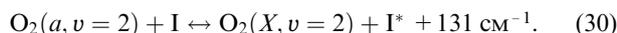
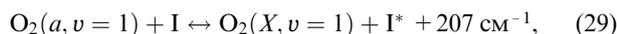
В EV-процессе (4) продуктом реакции является колебательно-возбужденная молекула воды  $H_2O(002)$ . В ходе быстрого VV-обмена между валентными и изгибной модами происходит преимущественное заселение состояния  $H_2O(010)$ . Молекулы кислорода и воды обмениваются колебательными квантами энергии в процессе (19). Можно утверждать, что колебательно-возбужденные состояния  $H_2O$  в активной среде КИЛ также неравновесно заселены.

Таким образом, впервые на основе эмиссионной методики экспериментально показано, что средний запас колебательных квантов молекул кислорода в активной среде КИЛ достигает 30%. Этот факт является еще одним аргументом в пользу модели диссоциации  $I_2$ , в которой колебательно-возбужденный кислород участвует в заселении промежуточных электронно-возбужденных состояний иода  $I_2(A')$  и  $I_2(A)$  (процессы (6) и (7)).

Поскольку доля колебательно-возбужденных молекул  $O_2(a, v)$  существенна, то наряду с  $O_2(a, v = 0)$  в процессе



колебательно-возбужденные молекулы синглетного кислорода  $O_2(a, v = 1)$  и  $O_2(a, v = 2)$  будут участвовать в инвертировании лазерного перехода в КИЛ в процессах



Константы скорости реакций (29) и (30) неизвестны. С ростом номера колебательного уровня уменьшаются значения дефектов энергии и констант равновесия в про-

цессах (28)–(30). Спин-орбитальный переход атома иода инвертируется в каждом из процессов (28)–(30), если соответствующие пороговые доли синглетного кислорода будут равны: для (28) – 15%, для (29) – 20%, для (30) – 26%. Суммарная пороговая доля  $O_2(a)$  должна быть выше принятого значения.

В теоретические модели КИЛ необходимо включать процессы с участием колебательно-возбужденных молекул  $O_2$ . Реакции (6) и (7) могут играть важную роль в процессе диссоциации  $I_2$ . При расчетах коэффициента усиления и пороговой доли синглетного кислорода в активной среде наряду с процессом (28) необходимо принимать во внимание процессы (29) и (30). К сожалению, в процессах (2) и (3) не известно распределение выделяющейся энергии между продуктами реакции. Не известны и значения констант скоростей процессов (6), (7), (11), (13), (29) и (30). Эти причины будут усложнять теоретическое моделирование кинетических процессов в КИЛ.

- Schurath U. *J. Photochem.*, **4**, 215 (1975).
- Thomas R.G.O., Thrush B.A. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **356**, 295 (1977).
- Thomas R.G.O., Thrush B.A. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **356**, 307 (1977).
- Grimley A.J., Houston P.L. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2339 (1978).
- Van Betchem M.H., Davis S.J. *J. Phys. Chem.*, **90**, 902 (1986).
- Hall G.E., Marinelli W.J., Houston P.L. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2153 (1983).
- Аязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. *Кр. сообщ. по физ., ФИАН*, № 1–2, 24 (1992).
- Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **31** (9), 794 (2001).
- David D. *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 16 (1982).
- Heidner III R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
- Bohling R., Becker A.C., Minaev V.F., Seranski K., Schurath U. *Chem. Phys.*, **142**, 445 (1990).
- Komissarov A.V., Goncharov V., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4184**, 7 (2001).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Farad. Soc.*, **68**, 720 (1972).
- Бирюков А.С., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **13** (3), 510 (1986).
- Аязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **28** (3), 212 (1999).
- Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **30** (8), 687 (2000).
- Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **32** (9), 799 (2002).
- Krupenie P.H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 423 (1972).
- Bloemink H.I., Copeland R.A., Slinger T.G. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4237 (1998).
- Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slinger T.G. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4877 (2002).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Farad. Soc.*, **67**, 2036 (1971).
- Heidner III R.F., Gardner C.E., El-Sayed T.M., Segal G.I., Kasper J.V.V. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5618 (1981).
- Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
- Burde D.H., McFarlane R.A. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1850 (1976).
- Cline J.I., Leone S.R. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2917 (1991).
- Jones I.T.N., Bayes K.D. *J. Chem. Phys.*, **57**, 1003 (1972).
- Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slinger T.G. *Eos. Trans. AGU*, **82** (47), SA41B-0728 (2001).
- Coletti C., Billing G.D. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 14 (2002).
- Parker J.G., Ritke D.N. *J. Chem. Phys.*, **59**, 3713 (1973).
- Британ А.Б., Старик А.М. *ЖПМТФ*, **4**, 41 (1980).
- Finzi J., Novis F.E. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4053 (1977).