

Световой котел – генератор синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$

Н.И.Липатов, А.С.Бирюков, Э.С.Гулямова

Предложен экологически совершенный генератор синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$, принципиально отличающийся от существующих. Генерация возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ осуществляется в результате взаимодействия молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ с квазимонохроматическим полем, поступающим от внешнего источника в замкнутый объем – световой котел, содержащий кислород. Показано, что в режиме непрерывной накачки в котел светового поля мощностью $P \approx 3 \times 10^5$ Вт, за время $\sim 10^{-2}$ с возможно эффективное (до 40%) накопление в его объеме синглетного кислорода ($O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(a^1\Delta_g)$).

Ключевые слова: синглетный кислород, квазимонохроматическое поле, световой котел.

Синглетный кислород $O_2(a^1\Delta_g)$ – это молекула кислорода, находящаяся в первом, самом низком электронно-возбужденном состоянии, радиационное время жизни которого превышает 10^3 с [1]. Это обстоятельство обуславливает интерес к синглетному кислороду специалистов, работающих в различных научных направлениях, например таких, как биохимия живой ткани, атмосферная плазмохимия, органическая химия, исследования квантово-механических особенностей гомогенных процессов $E - E$ -, V - и T -обмена энергией в молекулах [2, 3].

Особое внимание к способам получения синглетного кислорода связано с успешной реализацией непрерывной лазерной генерации на атомарном иоде [4], инверсию населенностей уровней которой осуществляла реакция передачи энергии от электронно-возбужденного синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ [5, 6]. Из всех известных к настоящему моменту источников $O_2(a^1\Delta_g)$ наиболее перспективными для кислородно-иодного лазера являются химический генератор [7] и низкотемпературная плазма ВЧ разряда в кислородной среде [8, 9]. При этом следует отметить, что химический генератор, в котором используется реакция хлора с щелочным раствором перекиси водорода, имеет наибольшую производительность и способен обеспечить выход $O_2(a^1\Delta_g)$ до 50%, в то время как ВЧ разряд – пока лишь $\sim 10\%$. Сравнительно низкий выход $O_2(a^1\Delta_g)$ в случае ВЧ разряда обусловлен свойствами кислородной плазмы пониженного давления [8, 9]; для химического генератора характерны свои существенные недостатки: во-первых, в нем происходит необратимый расход одного из компонентов и, во-вторых, использование галогена делает его экологически небезопасным.

От указанных недостатков принципиально свободен предлагаемый в данной работе генератор синглетного

кислорода – световой котел, в замкнутом объеме которого происходит взаимодействие только двух субстанций, а именно, молекулярного кислорода и излучения, спектральный состав которого соответствует полю поглощения $A(0-0)$ молекулы O_2 . Это область длин волн ~ 762 нм. В результате поглощения молекулой O_2 квантов этого излучения будет происходить переход молекулы O_2 из основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в возбужденное состояние $b^1\Sigma_g^+$. Под действием столкновений молекула $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ с большой вероятностью переходит в состояние $a^1\Delta_g$. Таким образом, взаимодействие отмеченных двух субстанций обеспечивает генерацию синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$.

Световой котел представляет собой полую сферу (аналог сферы Ульбрихта), внутренняя поверхность которой обладает эффективным зеркальным или, что лучше, диффузным отражением в области длин волн 762 нм. Световое поле поступает в объем сферы, например, по оптическим волокнам. Источником этого поля может служить матрица светодиодов*. Уже после нескольких отражений в объеме сферы сформируется однородное, изотропное световое поле.

В результате в объеме светового котла начинают действовать два процесса, позитивный и негативный, обуславливающие потери световых квантов. Позитивный процесс – поглощение света молекулами O_2 , негативный – потеря квантов вследствие несовершенства отражения (коэффициент отражения $r \neq 1$) внутренней поверхности сферы.

Эффективность работы светового котла как генератора молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ существенно зависит от соотношения между этими потерями. Потери квантов при однократном отражении от стенок $\Delta\rho_{\text{refl}}$ составляют $\sim \rho(1-r)$. В то же время потери из-за поглощения за один проход котла $\Delta\rho_{\text{abs}} \sim \rho 2R\sigma N$ (здесь ρ – плотность квантов светового поля в объеме котла, R – его радиус,

Н.И.Липатов, Э.С.Гулямова. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: gul@kapella.gpi.ru

А.С.Бирюков. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: biriukov@fo.gpi.ru

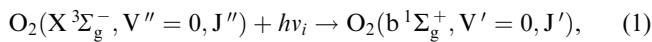
Поступила в редакцию 22 января 2008 г., после доработки – 4 июня 2008 г.

* Отметим, что достигнутый к настоящему моменту уровень развития волоконных лазеров позволяет создавать сборки светодиодная матрица – оптическое волокно, световой поток от которых заметно «перешагнул» киловаттный уровень мощности [10]. Несколько десятков таких волоконных вводов в котел обеспечат требуемую мощность излучения.

N – концентрация молекул O_2 в объеме котла, σ – сечение поглощения). Очевидно, что эффективность работы котла будет тем выше, чем значительней $\Delta\rho_{\text{abs}}$ превышает $\Delta\rho_{\text{ref}}$, т. е. нужно, чтобы выполнялось неравенство $2R\sigma N(1-r)^{-1} > 1$. Отсюда следует необходимость увеличения r и R . Тогда, например, при $R = 5$ см, $r \sim 0.999$ потери $\Delta\rho_{\text{ref}}$ и $\Delta\rho_{\text{abs}}$ будут сравнимы уже при давлении кислорода в котле $p_{O_2} \leq 2$ атм (температура газа 300 К). Следовательно, можно ожидать, что в этом случае около 50 % световой энергии ($P\tau_p$), вложенной в котел, пойдет на генерацию молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, V = 0)$. Здесь P – мощность светового потока, поступающего в объем котла, τ_p – длительность светового воздействия.

Если поле в котле представляет собой совокупность n отдельных монохроматических компонентов, частоты которых соответствуют интенсивным линиям поглощения P-, R- и Q-ветвей перехода $O_2(X^3\Sigma_g^-, V'' = 0) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+, V' = 0)$, это будет способствовать увеличению (практически в n раз) эффективности процесса возбуждения молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+, V' = 0$. Аналогичный результат, т. е. увеличение эффективности возбуждения, будет обеспечиваться изотропным характером поля в котле, поскольку в этом случае исключается негативное влияние эффекта Доплера на эффективность процесса поглощения световых квантов молекулами O_2 .

На рис.1 представлена схема переходов в системе нижних энергетических уровней молекулы O_2 , достаточно полная с точки зрения цели настоящей работы. Эта схема включает пять процессов, скорости которых существенно различны. Представляется целесообразным рассмотреть каждый процесс подробно. Итак, процесс 1 – это поглощение излучения в основном состоянии:



$$i = 1, 2, \dots, n.$$

Здесь ν_i обозначает частоту конкретной линии $J'' \rightarrow J'$, относящейся к P-, R- и Q-ветвям электронно-колебательного перехода $X, V'' \rightarrow b, V'$. Эти переходы имеют магнитно-дипольную природу, поэтому они запрещены соответствующими правилами отбора, о чем свидетельствуют сравнительно малые значения их сечений поглощения: $\sigma_i \approx 2 \times 10^{-24}$ см² [11]. Однако влияние этого обстоятельства на эффективность генерации возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и соответственно $O_2(a^1\Delta_g)$ можно значительно ослабить, обеспечив достаточно длительное время взаимодействия молекул O_2 со световым полем. По существу это означает, что котел должен работать в режиме накопления как световых квантов, по-

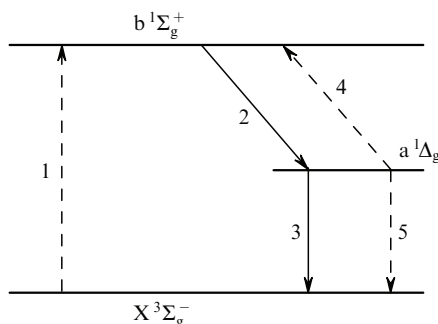


Рис.1. Схема нижних электронных термов молекулы O_2 . Стрелками указаны рассматриваемые в статье переходы, цифрами – процессы.

скольку осуществляется непрерывная подача светового потока в объем котла, так и возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, столкновительная релаксация которых в основном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ (процесс 3 на рис.1) происходит довольно медленно. Например, при нормальных условиях $\tau_a p_{O_2} \approx 5 \times 10^{-2}$ с·атм, где τ_a – время релаксации состояния $a^1\Delta_g$ [12]. Естественно, что длительность светового воздействия τ_p на молекулы O_2 в объеме котла должна удовлетворять условию $\tau_p < \tau_a$.

Световое поле в котле будем рассматривать как набор близких по частоте полей с хаотически меняющимися соотношениями между фазами. В этом случае вероятность перехода $(X, V'' = 0) \rightarrow (b, V' = 0)$ можно представить в виде суммы вероятностей переходов под воздействием монохроматических компонентов поля с плотностью энергии $\rho_{\nu_i} h\nu_i$, где ρ_{ν_i} – плотность соответствующих квантов, $h\nu_i$ – их энергия. В соответствии с этим баланс квантов в объеме котла может быть описан следующим образом:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{P}{h\nu V} - \rho\tilde{\sigma}cN_X - \rho c \frac{3(1-r)}{R}, \quad (2)$$

где $\rho = \sum_i^n \rho_i$ – полная плотность квантов в объеме котла, средняя энергия которых $h\nu$; $P = \sum_{i=1}^n P_i$ – мощность светового потока, втекающего в котел по оптическим волокнам от внешнего источника; $V = 4\pi R^3/3$ – объем котла; $\tilde{\sigma} \approx n\sigma_i$ – эффективное сечение поглощения для полосы $X \rightarrow b$; c – скорость света; N_X – концентрация молекул O_2 в основном состоянии.

Для простоты будем считать, что P не зависит от времени, т. е. действует прямоугольный импульс излучения длительностью τ_p . Постоянное значение сохраняет и скорость потерь из-за несовершенства отражения (третий член в правой части уравнения (2)), в то время как скорость потерь из-за поглощения квантов молекулами O_2 на временном интервале $0 < t < \tau_p$ будет непрерывно уменьшаться, поскольку будет уменьшаться N_X .

Для нахождения строгого решения уравнения (2), очевидно, необходимо знать функцию $N_X(t)$. В то же время для получения модельных представлений о поведении плотности квантов $\rho(t)$ на начальном этапе воздействия света на газ внутри светового котла можно не учитывать зависимость N_X от времени. В этом случае решение уравнения (2) будет иметь вид

$$\rho(t) = \rho_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \right], \quad (3)$$

где

$$T = \left[\tilde{\sigma}cN_X + \frac{3(1-r)c}{R} \right]^{-1}; \quad \rho_{\max} = \frac{PT}{h\nu V}.$$

Следует отметить, что при выводе уравнения (2) не учитывалось возможное влияние на баланс квантов таких процессов, как спонтанный радиационный распад состояния $b^1\Sigma_g^+$, а также индуцированное испускание, обуславливающее переход $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$.

Поскольку радиационное время жизни τ_b состояния $b^1\Sigma_g^+$ превышает 10 с [13], вполне справедливо не учитывать соответствующий процесс в балансе квантов. Что касается процесса индуцированного испускания, то его включение в баланс квантов оправданно, если его ско-

рость значительно превышает результирующую скорость тушения состояния $b^1\Sigma_g^+$, т. е. если выполняется неравенство

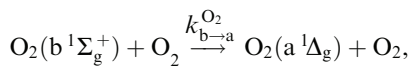
$$\rho\tilde{\sigma}c \gg \frac{1}{\tau_b} + W_b + k_{b \rightarrow a}^{O_2} N_X, \quad (4)$$

где эмпирическое соотношение

$$W_b = \left(\frac{R^2}{6D} + \frac{2R}{v_T \gamma_b} \right)^{-1}$$

описывает диффузионные потери молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, сопровождающиеся их гетерогенной релаксацией на стенках котла [14]. Здесь D – коэффициент диффузии; v_T – тепловая скорость молекул; γ_b – коэффициент аккомодации. При нормальных условиях и $R = 5$ см для котла из стекла имеем $W_b \approx 1/\tau_b$.

Третий член в правой части (4) характеризует скорость процесса 2

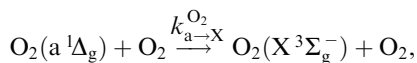


которая на несколько порядков превышает скорости спонтанного распада молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и их гетерогенной релаксации. Более того, известно [15], что для большинства столкновительных партнеров, включая и молекулу O_2 , состояние $b^1\Sigma_g^+$ тушится при переходе в состояние $a^1\Delta_g$ с эффективностью более 90 %. В соответствии с этим получаем оценку плотности квантов, при которой (4) может выполняться: $\rho(t) \gg k_{b \rightarrow a}^{O_2} N / (\tilde{\sigma}c) \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При этом следует отметить, что под $\rho(t)$ здесь понимается текущее значение плотности квантов, которое определяется выражением (3) для любого момента на временном отрезке $0 < t \leq \tau_p$.

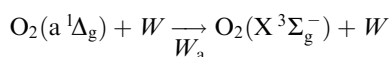
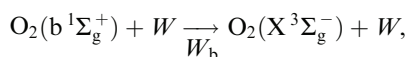
При мощности светового потока в объеме котла $P \approx 5 \times 10^5$ Вт неравенство (4) не выполняется, что указывает на справедливость пренебрежения процессом индуцированного испускания в балансе квантов.

Процесс 2 – это столкновительная релаксация в объеме молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$, $V' = 0$ с переходом их на синглетный уровень состояния $a^1\Delta_g$, характеризующая константой скорости $k_{b \rightarrow a}^{O_2} \approx 4.0 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [13]. Можно ожидать, что скорость этого процесса будет более чем на порядок превышать скорость процесса 3



константа скорости которого $k_{a \rightarrow X}^{O_2} \approx 1.7 \times 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [12, 15].

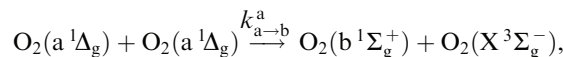
Не отмеченные на рис.1 процессы



описывают потери возбужденных молекул в результате их диффузии к стенкам котла с последующей гетерогенной релаксацией. Для оценки их скоростей пользуются приведенным выше эмпирическим соотношением. При

нормальных условиях скорости $W_{b,a}$ и скорость радиационного распада $1/\tau_b$ состояния $b^1\Sigma_g^+$ оказываются величинами одного порядка ($\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). С еще меньшей скоростью осуществляется спонтанный распад синглетного состояния $a^1\Delta_g$. Учитывая малость величин $1/\tau_b$ и $W_{b,a}$, можно ожидать, что влияние этих процессов на эффективность генерации $O_2(a^1\Delta_g)$ будет весьма незначительным. Поэтому в дальнейшем рассмотрении они не учитываются.

В формировании населенности N_b состояния $b^1\Sigma_g^+$, $V' = 0$, помимо отмеченных процессов, важную роль играет процесс 4:



для константы скорости которого рекомендуется значение $k_{a \rightarrow b}^a \approx 2 \pm 0.5 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [14].

Подытоживая анализ схемы процессов, представленных на рис.1, приходим к выводу: соответствующая система уравнений, описывающая кинетику населенностей состояний X, b и a, может быть представлена в виде

$$\frac{dN_b}{dt} = \rho\tilde{\sigma}cN_X - k_{b \rightarrow a}^{O_2} NN_b + k_{a \rightarrow b}^a N_a^2, \quad (5)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = k_{b \rightarrow a}^{O_2} NN_b - k_{a \rightarrow X}^{O_2} NN_a - 2k_{a \rightarrow b}^a N_a^2, \quad (6)$$

и, очевидно,

$$N = N_X + N_a + N_b. \quad (7)$$

Хотя режим накопления не имеет строгого стационарного состояния, к моменту окончания действия светового импульса скорости изменения основных величин $\rho(t)$ и $N_i(t)$ становятся столь малыми, что в уравнениях (2), (5) и (6) производные по времени можно положить равными нулю. В результате имеем систему из четырех алгебраических уравнений для неизвестных ρ , $X = N_X/N$, $Y = N_b/N$ и $Z = N_a/N$, которая преобразуется к уравнению четвертой степени относительно Z :

$$Z^4 + AZ^3 - BZ^2 - CZ + D = 0, \quad (8)$$

где

$$A = \frac{\alpha(1 + 3\beta)}{2}; \quad B = \frac{\alpha[2\gamma - \alpha\beta(1 + \beta) + \delta]}{2};$$

$$C = \frac{\alpha^2[\gamma(1 + \beta) + \beta\delta]}{2}; \quad D = \frac{\alpha^2\gamma}{2}; \quad \alpha = \frac{k_{b \rightarrow a}^{O_2}}{k_{a \rightarrow b}^a};$$

$$\beta = \frac{k_{a \rightarrow X}^{O_2}}{k_{b \rightarrow a}^{O_2}}; \quad \gamma = \frac{P}{hvVN^2} \frac{1}{k_{b \rightarrow a}^{O_2}}; \quad \delta = 1 + \frac{3(1-r)}{\tilde{\sigma}RN};$$

$N = \xi N_L$; N_L – число Лошмидта; $\xi \geq 1$.

Уравнение (8) содержит как исходные параметры ($r = 0.999$, $R = 5$ см, $\tilde{\sigma} \approx 10^{-22} \text{ см}^2$, $N_L = 2.68 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $hv = 2.6 \times 10^{-19}$ Дж), так и варьируемый параметр P – мощность светового потока. При этом выбор значений исходных параметров никак не оптимизирован, поскольку служит лишь для иллюстрации работоспособности котла. Численное решение уравнения (8) для случая $N = N_L$ (т. е. $\xi = 1$) показало, что, например, при $P = 3 \times 10^5$ Вт в

котле в режиме накопления образуются следующие относительные концентрации: $Z = N_a/N_L \approx 0.3$, $Y = N_b/N_L = 0.11$.

Как и следовало ожидать, эффективность котла весьма чувствительна к значениям коэффициента отражения стенок r , который непосредственно определяет потери мощности светового поля. Так, например, при $r = 0.99$ и той же величине P , что и выше, получаем $Z = 0.16$, $Y = 0.04$, т. е. в этом случае эффективность котла вдвое меньше по сравнению с предыдущим примером. Однако даже в этом случае видно, что световой котел эффективнее ВЧ разряда. К тому же рабочее давление в котле (~ 1 атм) значительно превышает давление кислорода в условиях разряда.

Отметим, что полученные относительные концентрации соответствуют случаю чистого кислорода. В то же время вполне вероятно его «загрязнение» основными компонентами воздушной смеси, а именно N_2 , CO_2 , H_2O , которые к тому же являются эффективными тушителями состояния $b^1\Sigma_g^+$. Согласно [14], из отмеченных компонентов наиболее сильным тушителем, обуславливающим переход $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$, оказываются молекулы воды. Соответствующая константа скорости $k_{b \rightarrow a}^{H_2O} \approx 4 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как константа скорости $k_{a \rightarrow X}^{H_2O}$ процесса тушения состояния $a^1\Delta_g$ гораздо меньше и составляет $\sim 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Другой отличительной особенностью паров воды является то известное из экспериментов обстоятельство, что очистить от них кислород наиболее трудно. Даже глубокое криогенное вымораживание газа (например, при его давлении $p \approx 1$ атм) не позволяет снизить парциальное давление паров H_2O ниже 0.05 Тор, что соответствует концентрации $N_{H_2O} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В этой связи представлялось целесообразным оценить влияние молекул H_2O на распределение возбужденного кислорода по состояниям $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$. С этой целью в уравнения (5) и (6) с соответствующими знаками было добавлено релаксационное слагаемое $k_{b \rightarrow a}^{H_2O} N_b N_{H_2O}$ (слагаемое $k_{a \rightarrow X}^{H_2O} N_a N_{H_2O}$ не учитывалось ввиду его относительной малости). С учетом $N_{H_2O} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ численное решение системы уравнений (2), (5)–(7) дало следующий результат. К моменту окончания действия светового импульса ($\tau_p \approx 10^{-2} \text{ с}$) мощностью $P = 3 \times 10^5 \text{ Вт}$ в объеме котла формируется следующее распределение возбужденного кислорода: $Y \approx 0.02$, $Z \approx 0.38$, $X \approx 0.6$. Из сравнения этого результата с полученным выше для чистого кислорода видно, что на степень возбуждения кислорода, определяемую суммарной концентрацией $N_b + N_a$, пары воды не влияют, однако их наличие за-

метно сказывается на распределении молекул O_2 по возбужденным состояниям.

По существу в настоящей работе выполнены исследования упрощенной модели взаимодействия излучения с молекулами O_2 в замкнутом объеме, что, естественно, обуславливает приближенный характер полученных результатов. Тем не менее эти результаты однозначно указывают на перспективность использования предложенного светового котла в качестве генератора синглетного кислорода. В плане практического использования такого котла простейшими способами увеличения его производительности являются мультиплексирование котлов, возможность некоторого расширения спектрального диапазона светового поля в объеме котла и увеличение значения r . В зависимости от области практического использования синглетного кислорода световой котел может работать в различных режимах: в импульсном, импульсно-периодическом с частотой до нескольких десятков герц, а также в непрерывном со скоростью прокачки газа порядка $10^3 \text{ см}^3/\text{с}$. Кроме того, изменяя мощность светового потока и давление кислорода в котле, можно управлять степенью возбуждения молекул O_2 .

В заключение считаем приятным долгом выразить нашу признательность Д.Н.Козлову за полезные обсуждения, стимулировавшие настоящую работу.

1. Krupnie P.H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 423 (1972).
2. Frimer A.A. (ed). *Singlet O_2 , Physical-Chemical Aspects* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1985, Vol. 1).
3. Minaev Boris F., Agren Hans. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **93**, 2231 (1997).
4. McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 469 (1978).
5. Arnold S.J., Finlayson N., Ogryzlo E.A. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2529 (1966).
6. Derwent R.G., Thrush B.A. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **53**, 162 (1972).
7. Richardson R.J., Wiswall C.E., Car P.A.G., et al. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4962 (1981).
8. Брагинский О.В., Васильева А.Н., Клоповский К.С. и др. *Квантовая электроника*, **35**, 21 (2005).
9. Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, R25 (2007).
10. http://www.ipgphotonics.com/pv_10312005/news_detail.htm.
11. Grossman B.E., Cahen C., Lesne J.L. *Appl. Opt.*, **25**, 4261 (1986).
12. Parkev J.G., Ritke D.N. *J. Chem. Phys.*, **59**, 3713 (1973).
13. Янковский В.А. *Химическая физика*, **10**, 291 (1991).
14. Дидюков А.И., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Р. *Квантовая электроника*, **16**, 892 (1989).
15. Wildt J., Bednarek G., Fink E.H., Wayne R.D. *Chem. Phys.*, **122**, 463 (1988).