

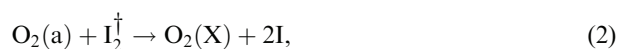
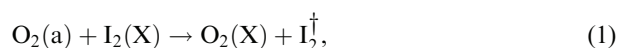
# Вероятности образования колебательно-возбужденных молекул иода в процессе $I(^2P_{1/2}) + I_2(X) \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I_2(X, v > 10)$

В.Н.Аязов, С.Ю.Пичугин

*Выполнены расчет и анализ колебательных распределений молекул  $I_2(X, v)$  ( $0 \leq v \leq 45$ ) для условий активной среды кислородно-иодного лазера. Из сравнения расчетных величин с экспериментальными данными найдено, что в ходе реакции  $I(^2P_{1/2}) + I_2(X) \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I_2(X, v > 10)$  вероятность образования молекул  $I_2(X, v > 23)$  равна 0.1, а суммарная вероятность прямого возбуждения молекул иода на колебательные уровни с 15 по 23 составляет 0.9. На основе полученных данных осуществлен анализ механизмов диссоциации молекул иода в активной среде кислородно-иодного лазера.*

**Ключевые слова:** колебательное возбуждение молекул, кислородно-иодный лазер, диссоциация  $I_2$ .

Одной из нерешенных проблем кинетики процессов в химическом кислородно-иодном лазере (ХКИЛ) является диссоциация молекулярного иода в присутствии синглетного кислорода. Здесь и далее  $O_2(X)$ ,  $O_2(a)$  и  $O_2(b)$  – молекулы кислорода в электронных состояниях  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ ;  $I$ ,  $I^*$  – атомы иода в состояниях  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$ ;  $I_2(X)$ ,  $I_2(A')$  и  $I_2(A)$  – молекулы иода в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A'^3\Pi_{2u}^+$  и  $A^3\Pi_{1u}^+$ . На сегодняшний день установлено, что процесс диссоциации имеет иницирующую и цепную стадии и что в этом процессе задействовано промежуточное возбужденное состояние  $I_2$ . Однако не выявлено, какое из возбужденных состояний  $I_2$  является промежуточным и не определен механизм накачки этого состояния. В стандартном кинетическом пакете (СКП) химического кислородно-иодного лазера [1] диссоциация  $I_2$  на иницирующей стадии описывается последовательностью процессов



где  $I_2^\dagger$  – молекулы иода в основном состоянии  $I_2(X)$ , находящиеся на уровнях с колебательными квантовыми числами  $v > 20$ . За иницирующей стадией развивается цепная стадия, описываемая последовательностью процессов



В дальнейшем данную модель будем называть стандартной моделью диссоциации. Экспериментальные данные

[2–4] ставят под сомнение надежность этой модели. В частности в [2] показано, что кинетика дезактивации колебательно-возбужденных молекул  $I_2$  не соответствует кинетике релаксации промежуточного состояния  $I_2^\dagger$  в СКП. Более того, приведенные в СКП константы скоростей реакций дезактивации  $I_2^\dagger$  на компонентах активной среды ХКИЛ ( $O_2$ , Ar, He,  $H_2O$ ) больше характерны для релаксации электронно-возбужденного состояния [2, 3]. К тому же измеренная в [4] константа скорости тушения  $O_2(a)$  молекулами  $I_2(X)$  (процесс (1)) по меньшей мере на порядок ниже, чем принято в СКП.

С другой стороны, разработчики стандартной модели диссоциации [1, 5–9] приводят данные, свидетельствующие в пользу своей модели. В частности в работе [5] экспериментально показано, что в реакции (4) образуются колебательно-возбужденные молекулы иода  $I_2(X, 25 < v < 43)$ . Возбужденные атомы иода генерировались при фотолизе смесей  $I_2 - Ag$  на длине волны 475 нм или  $CF_3I - I_2 - Ag$  на длине волны 266 нм. Молекулы  $I_2(X, v)$  регистрировались с использованием лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) на переходе  $I_2(v \leftarrow X)$ . В работах [6, 7] колебательно-возбужденные молекулы  $I_2(X, v)$  были обнаружены в смеси  $I_2 - O_2(a) - O_2$  также с использованием ЛИФ-методики. В этих экспериментах  $O_2(a)$  нарабатывался в разрядном генераторе синглетного кислорода, на выходе из которого в кислородный поток инжектировались пары  $I_2$ . В присутствии  $O_2(a)$  происходила диссоциация молекул иода. Возбужденный атомарный иод образовывался в ходе ЕЕ-передачи энергии в процессе (3). В работе [6] удалось зарегистрировать колебательно-возбужденные молекулы  $I_2(X, 33 \leq v \leq 44)$ , возникающие в ходе процесса (4). В работах [7, 8] экспериментально определено распределение абсолютных концентраций молекул иода по колебательным уровням в диапазоне  $5 \leq v \leq 45$ .

Вероятности  $\gamma_v$  образования в реакции (4) молекул  $I_2(X)$  на  $v$ -м колебательном уровне являются важными параметрами в стандартной модели диссоциации. К сожалению, до сих пор их измерений проведено не было. В работе [10] приведено распределение  $\gamma_v$  в относительных единицах для колебательных уровней с  $v$  из диапазона

В.Н.Аязов, С.Ю.Пичугин. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: ayzazov@fian.smr.ru, theor@fian.smr.ru, laser@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 7 февраля 2008 г., после доработки – 6 мая 2008 г.

$24 \leq v \leq 47$ , полученное на основе анализа результатов измерений относительных населенностей  $I_2(X, v)$ . В настоящей работе нами предпринята попытка определения величин  $\gamma_v$  из сравнения расчетных и измеренных в экспериментах [5–8] значений населенностей колебательных уровней молекул иода и скоростей диссоциации  $I_2$ .

Прежде всего, пользуясь данными работы [6], оценим суммарную вероятность  $\Gamma_{v \geq 33}$  образования молекул  $I_2(X, v \geq 33)$  в реакции (4). В [6] при инжестировании молекулярного иода в поток кислорода, содержащего 6 %  $O_2(a)$ , были зафиксированы молекулы  $I_2(X)$ , возбужденные на колебательные уровни с  $v = 33$  и выше. При этом квазистационарное отношение концентрации этих молекул  $N_{v \geq 33}$  к концентрации возбужденных атомов иода  $N_{I^*}$  составило  $4 \times 10^{-4}$ . Квазистационарное значение  $N_{v \geq 33}$  определяется из баланса скоростей образования молекул  $I_2(X, v \geq 33)$  в реакции (4) и их убыли в процессах диссоциации (2) и колебательной VT-релаксации  $I_2(X, v) + O_2 \rightarrow I_2(X, v-1) + O_2$ . На основе данного утверждения получим

$$\Gamma_{v \geq 33} K_4 N_{I^*} N_{I_2} = N_{v \geq 33} (K_d N_a + K_{v \geq 33} N_{O_2}).$$

Здесь  $N_{I^*}$ ,  $N_{I_2}$ ,  $N_a$ ,  $N_{O_2}$  – концентрации  $I^*$ ,  $I_2$ ,  $O_2(a)$  и  $O_2(X)$ ;  $K_4 = 3.8 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с – константа скорости реакции (4) [1];  $K_d$  – константа скорости процесса (2);  $K_{v \geq 33}$  – эффективная константа скорости дезактивации молекул  $I_2(X, v \geq 33)$  при столкновениях с молекулами  $O_2$ . Отсюда

$$\Gamma_{v \geq 33} = \frac{N_{v \geq 33}}{N_{I^*}} \frac{N_{O_2}}{N_{I_2}} \left( \frac{K_d}{K_4} \frac{N_a}{N_{O_2}} + \frac{K_{v \geq 33}}{K_4} \right).$$

Подставив в это выражение значения  $N_{v \geq 33}/N_{I^*} \approx 4 \times 10^{-4}$ ,  $N_{O_2}/N_{I_2} \approx 10^3$ ,  $N_a/N_{O_2} = 0.06$  из [6] и  $K_{v \geq 33} \approx 6 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с [10],  $K_d \approx 3 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с [11], получим  $\Gamma_{v \geq 33} \approx 0.08$ .

Нами были также проведены расчеты населенностей колебательных уровней молекул  $I_2(X, v)$  в условиях экспериментов [5]. В работе [5] исследовалось образование колебательно-возбужденных молекул иода при взаимодействии  $I_2(X)$  с атомами  $I^*$ , образующимися при фотодиссоциации молекул  $CH_3I$  в предварительно перемешанной смеси  $CH_3I-I_2-Ar$ . В экспериментах [5] были зафиксированы колебательно-возбужденные молекулы  $I_2(X, v = 26 - 42)$  и измерена концентрация молекул иода, возбужденных на уровень с  $v = 40$ . В наших расчетах предполагалось, что в процессе тушения  $I^*$  молекулами  $I_2(X)$  молекулы  $I_2(X, v)$  образовывались на уровнях с  $v > 23$  с вероятностью  $\gamma_v = a_v \Gamma_{v > 23}$ , где  $\Gamma_{v > 23}$  – суммарная вероятность образования молекул  $I_2(X, v > 23)$  в реакции (4),  $a_v$  – относительная вероятность образования молекул  $I_2(X)$  на  $v$ -м колебательном уровне (значения  $a_v$  для  $v > 23$  брались из работы [10], рис.1). При расчете концентраций молекул  $I_2(X, v)$  величина  $\Gamma_{v > 23}$  варьировалась. Хорошее согласие с экспериментальными данными [5] достигалось при  $\Gamma_{v > 23} \approx 0.1$ , тогда как, например, при  $\Gamma_{v > 23} \approx 0.9$  расчетные концентрации молекул  $I_2(X, v = 40)$  на порядок превышали экспериментально измеренные. При этом приведенная выше оценка  $\Gamma_{v \geq 33} \approx 0.08$  вполне согласуется с величиной  $\Gamma_{v > 23} \approx 0.1$ , т. к. суммарная вероятность образования молекул  $I_2(X, v = 24 - 32)$  в реакции (4) мала по сравнению с  $\Gamma_{v \geq 33}$  (см. рис.1). Из рис.1 следует, что положение вершины в распределении  $\gamma_v$  в интервале  $23 < v < 48$  приходится на уровень с  $v = 40$ .

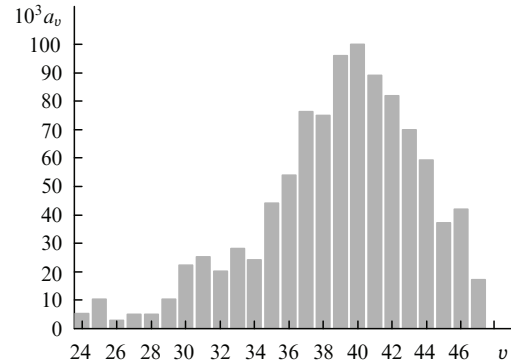
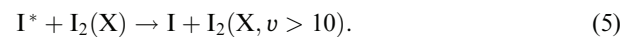


Рис.1. Зависимость относительных вероятностей  $a_v$  образования молекул  $I_2(X, v > 23)$  в реакции (4) от номера колебательного уровня  $v$  [10].

Таким образом, нами показано, что суммарная вероятность  $\Gamma_{v > 23}$  образования молекул  $I_2(X, v > 23)$  при тушении  $I^*$  молекулами  $I_2(X)$  составляет 0.1. Стандартная модель диссоциации при  $\Gamma_{v > 23} \approx 0.1$  не в состоянии обеспечить наблюдаемые скорости распада  $I_2$ . В этом случае, если верна данная модель, число молекул синглетного кислорода, необходимое для диссоциации одной молекулы  $I_2$ , должно быть больше 20, что противоречит эксперименту. В [12] показано, что в условиях экспериментов этой работы на диссоциацию одной молекулы иода тратилось 4.2 молекулы  $O_2(a)$ .

В экспериментах, описанных в [7, 8], обнаружено, что концентрация молекул  $I_2(X, v = 11 - 23)$ , образующихся через время  $t \approx 10^{-3}$  с после инжестирования молекулярного иода в поток кислорода, содержание синглетного кислорода в котором составляло около 10 %, значительно превышает концентрацию колебательно-возбужденных молекул иода с  $v \geq 30$ . Такие большие населенности колебательных уровней  $I_2(X, v)$  при  $10 < v \leq 23$  для малых  $t$  могут объясняться только их прямой накачкой в ходе реакции



Нами были проведены расчеты населенностей колебательных уровней молекул  $I_2(X, v = 0 - 45)$  для условий экспериментов работы [8]: исходный состав смеси  $O_2(X):O_2(a):I_2 = 0.92:0.08:0.0475$  Тор, начальная скорость потока  $U_0 = 10.8$  м/с, начальная температура газовой смеси  $T_0 = 300$  К. При этом проводилось численное решение уравнений для относительных концентраций  $\eta_v = n_v/N_{O_2}$ ,  $\eta_{I^*} = [I^*]/N_{O_2}$ ,  $\eta_{I_2} = [I_2]/N_{O_2}$  и  $\eta_a = [O_2(a)]/N_{O_2}$ :

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 (K_{v+1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v+1} + K_{v-1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v-1} - K_{v \rightarrow v-1}^{O_2} \eta_v - K_{v \rightarrow v+1}^{O_2} \eta_v) \quad (v < 8),$$

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 (\gamma_v K_4 \eta_{I_2} \eta_{I^*} + K_{v+1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v+1} + K_{v-1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v-1} - K_{v \rightarrow v-1}^{O_2} \eta_v - K_{v \rightarrow v+1}^{O_2} \eta_v) \quad (8 \leq v < 25),$$

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 (\gamma_v K_4 \eta_{I_2} \eta_{I^*} + K_{v+1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v+1} +$$

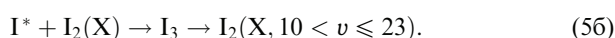
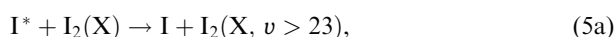
$$+ K_{v-1 \rightarrow v}^{O_2} \eta_{v-1} - K_{v \rightarrow v-1}^{O_2} \eta_v - K_{v \rightarrow v+1}^{O_2} \eta_v - K_d \eta_v \eta_a) \quad (v \geq 25),$$

где  $K_{v \rightarrow v'}$  – константа скорости процесса  $I_2(X, v) + O_2 \rightarrow I_2(X, v') + O_2$ . При этом полагалось, что  $K_{v \rightarrow v-1}^{O_2} = v \times (2.7 \times 10^{-12}) \text{ см}^3/\text{с}$  [10], а константы скоростей обратных процессов находились из соотношений детального баланса. В приведенных уравнениях  $N_{\text{ок}}$  – концентрация молекул кислорода во всех электронных состояниях;  $n_v$  – концентрация молекул  $I_2(X)$  на  $v$ -м колебательном уровне;  $U$  – скорость газового потока; индекс 0 соответствует начальным значениям параметров. Уравнения для переменных  $T$ ,  $\eta_{I^*}$ ,  $\eta_a$  и  $\eta_{I_2}$  для краткости не приводятся. Их явный вид дан, например, в работе [13].

Было выяснено, что удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями населенностей  $I_2(X, v)$  достигается тогда, когда суммарная вероятность возбуждения колебательных уровней из диапазона  $15 \leq v \leq 23$  в реакции (5) составляет 0.8–0.9. На рис. 2 приведены расчетные значения населенностей молекул  $I_2(X, v)$  при  $\Gamma_{v>23} = 0.1$  и  $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = \sum_{15}^{23} \gamma_i = 0.9$ , где  $\gamma_{15} = \dots = \gamma_{19} = 0$ ,  $\gamma_{20} = \dots = \gamma_{23} = 0.225$ , и экспериментально измеренные концентрации  $I_2(X, v)$ . Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. При этом, если положить в расчетах  $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0$ , расчетные значения концентраций молекул  $I_2(X, 15 \leq v \leq 23)$  (штриховая кривая на рис.2) будут на порядок меньше экспериментально измеренных.

На рис.2 приведены результаты расчетов населенностей молекул  $I_2(X, v)$  для случая равномерного распределения суммарной вероятности  $\Gamma_{20 \leq v \leq 23} = 0.9$  по колебательным уровням  $v$  от 20 до 23. Мы проводили расчеты с различными видами распределения  $\gamma_v$  по уровням, в которых вершина приходилась на один из колебательных уровней из интервала  $v = 20 - 22$ . Как показали результаты расчетов, итоговое распределение  $n_v$  слабо зависит от выбранного распределения  $\gamma_v$  и сильно – от суммарных вероятностей  $\Gamma_{v>23}$  и  $\Gamma_{15 \leq v \leq 23}$ .

Необычное двухвершинное распределение  $\gamma_v$  можно объяснить двумя различными механизмами протекания реакции (5):



В реакции (5a) в ходе EV-передачи энергии образуются

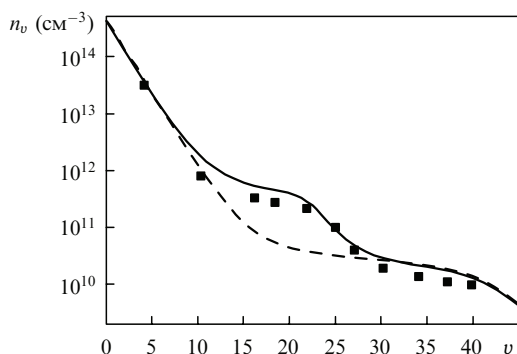
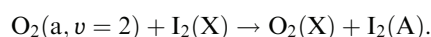
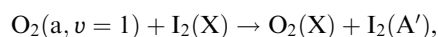


Рис.2. Населенности молекул  $I_2(X, v)$  на расстоянии 3 см от места инжектирования иода в поток кислорода. Сплошная линия – результаты расчетов при  $\Gamma_{v>23} = 0.1$  и  $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0.9$ , штриховая – при  $\Gamma_{v>23} = 0.1$  и  $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0$ ; точками обозначены экспериментальные данные из работы [8].

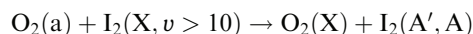
колебательно-возбужденные молекулы  $I_2(X, v > 23)$  с тем же распределением по колебательным уровням, что и приведенное на рис.1, с максимумом при  $v = 40$ . Химическая реакция (5б) протекает с образованием промежуточного комплекса  $I_3$  [14]. Доля теплоты химической реакции, приходящаяся на колебательное возбуждение продуктов, как правило, меньше, чем при EV-процессе [15]. Полученное двухвершинное распределение позволяет предположить, что для реакций (5a) и (5б) коэффициенты ветвления равны примерно 0.1 и 0.9 соответственно.

Итак, в данной работе найдено, что суммарная вероятность образования молекул  $I_2(X, v > 23)$  в реакции  $I^* + I_2(X) \rightarrow I + I_2(X, v > 10)$  составляет 0.1. Стандартная модель при  $\Gamma_{v>23} \approx 0.1$  не в состоянии объяснить наблюдаемую скорость диссоциации  $I_2$  в среде кислородно-иодного лазера. Экспериментально наблюдаемые большие населенности колебательных уровней  $I_2(X, v)$  при  $v = 11 - 23$  могут быть объяснены только их прямой накачкой в ходе тушения атомов  $I^*$  молекулами  $I_2(X)$ . Было установлено, что удовлетворительное согласие между расчетными значениями населенностей молекул  $I_2(X, v)$  и экспериментальными данными достигается тогда, когда суммарная вероятность возбуждения колебательных уровней с  $v = 15 - 23$  в реакции (5) составляет 0.9.

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что стандартная модель диссоциации, в которой промежуточным состоянием является основное электронное состояние  $I_2(X, v > 20)$  колебательно-возбужденной молекулы иода, не может объяснить высокие скорости диссоциации иода в активной среде ХКИЛ. Следует обратить большее внимание на модель диссоциации иода, предложенную в работах [16–18], в которой промежуточными состояниями служат нижние электронно-возбужденные состояния иода  $I_2(A')$  и  $I_2(A)$ . Данные состояния заселяются в ходе передачи энергии возбуждения от колебательно-возбужденных молекул синглетного кислорода в процессах



В недавних работах [19–21] показано, что в активной среде ХКИЛ среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу кислорода, может достигать 0.3–0.4. Отметим, что суммарная энергия участвующих в столкновении частиц в процессе



также достаточна для возбуждения нижних электронно-возбужденных состояний молекулярного иода. Этот процесс может вносить существенный вклад в диссоциацию иода при высоких концентрациях  $I_2$  [22].

1. Perram G.P. *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 817 (1995).
2. Heaven M.C., Komissarov A.V., Goncharov V. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4631**, 13 (2002).
3. Lilienfeld H.V. *Final Report of McDonnell Douglas Research Laboratories AFWL-TR-83-1* (1983).
4. Han J., Komissarov A.V., Tinney S.P., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4971**, 45 (2003).
5. Hall G.E., Marinelli W.J., Houston P.L. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2153 (1983).
6. Van Benthem M.H., Davis S.J. *J. Phys. Chem.*, **90**, 902 (1986).

7. Barnault B., Bouvier A.J., Pigache D., Bacis R. *J. de Physique IV*, **1**, C7-647 (1991).
8. Barnault B. *Etude Experimentale et Theorique de la Reaction Iode-oxygen Singlet en Vue de la Realisation d'un Laser Chimique de Puissance* (France: Onera, 1992).
9. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
10. Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **106**, 127 (1997).
11. David D., Joly V., Fausse A. *Proc. in Phys.* (Berlin: Springer-Verlag, 1987, v. 15, p. 156).
12. Rybalkin V., Katz A., Waichman K., Vingurt D., Dahan Z., Barmashenko B., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 021115 (2006).
13. Azyazov V.N., Pichugin S.Yu. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6611**, 661109 (2007).
14. Cline J.I., Leone S.R. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2917 (1991).
15. Башкин А.С., Игошин В.И., Ораевский А.Н., Щеглов В.А. *Химические лазеры* (М.: Наука, 1982, с. 30).
16. Azyazov V.N., Heaven M.C. *AIAA J.*, **44**, 1593 (2006).
17. Аязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. *Кр. сооб. физ. ФИАН*, № 1-2, 24 (1992).
18. Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **30**, 687 (2000).
19. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **33**, 811 (2003).
20. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N.I. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 168 (2003).
21. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Ufimtsev N.I., Fomin E.V., Antonov I.O., Heaven M.C. *J. Appl. Phys.*, **102**, 123128 (2007).
22. Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6874**, 687404 (2008).