

Кинетика самотушения $O_2(^1\Delta)$ в газовой смеси $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$

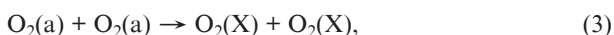
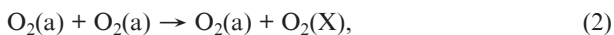
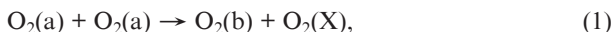
М.В. Загидуллин, Н.А. Хватов

Исследована кинетика самодезактивации молекул $O_2(^1\Delta)$ в газовой смеси $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$, производимой химическим генератором синглетного кислорода для кислородно-иодного лазера. По измеренной абсолютной спектральной светимости газовой смеси $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$ в диапазонах 600–800 нм и 1210–1330 нм определена скорость изменения концентрации молекул $O_2(^1\Delta)$ в проточной трубке. В результате получена эффективная константа скорости $(8 \pm 1.2) \times 10^{-17}$ см³/с дезактивации $O_2(^1\Delta)$ по всем возможным каналам реакции $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow$ продукты.

Ключевые слова: синглетный кислород, кислородно-иодный лазер, генератор синглетного кислорода, константа скорости дезактивации.

1. Введение

Синглетный кислород $O_2(a^1\Delta)$ является источником энергии химического кислородно-иодного лазера. Наиболее эффективно $O_2(a)$ получается в генераторе синглетного кислорода (ГСК) в результате реакции газообразного хлора со щелочным раствором перекиси водорода. Полученный газ $O_2-O_2(a)-H_2O$ с остаточным хлором транспортируется от ГСК к сопловому блоку лазера, где смешивается с парами иода или иодосодержащими компонентами. При транспортировке смеси $O_2-O_2(a)-H_2O$ в ней происходят реакции, ведущие к дезактивации $O_2(a)$:



где $O_2(X)$ и $O_2(b)$ – молекулы кислорода в основном ($^3\Sigma$) и во втором электронно-возбужденном ($^1\Sigma$) состояниях соответственно; M – молекулы H_2O , Cl_2 , O_2 . Мощность, химическая эффективность и массогабаритные характеристики кислородно-иодного лазера в первую очередь зависят от полного давления и содержания синглетного кислорода в смеси $O_2-O_2(a)-H_2O$. Наиболее критичными процессами с точки зрения сохранения максимально вы-

сокой концентрации молекул $O_2(a)$ в газовом потоке являются реакции (1)–(3). Константа скорости реакции (1) была измерена только в двух работах: $k_1 = 2 \times 10^{-17}$ см³/с [1] и 2.7×10^{-17} см³/с [2]. В литературе нет данных по измерениям констант скоростей реакций (2), (3). В стандартном кинетическом пакете для активной среды химического кислородно-иодного лазера [3] рекомендуемые значения констант скоростей реакций (2) и (3) являются соответственно $k_2 = 0$ и $k_3 = 1.7 \times 10^{-17}$ см³/с. По результатам обработки данных о содержании $O_2(a)$ на выходе ГСК в [4, 5] определена эффективная константа скорости потерь $O_2(a)$ в реакциях (1)–(3), которая составила $\sim 10^{-16}$ см³/с. Из теоретических работ по оценке констант скоростей реакций (1)–(3) отметим работы [6, 7]. Согласно [6] $k_1 \approx 10^{-16}$ см³/с и $k_2, k_3 \ll k_1$. По расчетам работы [7] константа $k_1 \approx 10^{-17}$ см³/с, что меньше значений, приведенных в [1, 2]. Для реакции (4) во многих независимых работах получена константа скорости $k_4 \approx 1.6 \times 10^{-18}$ см³/с [8–13]. Для реакции (5) получены константы скоростей $k_{5Cl_2}(M = Cl_2) = 6 \times 10^{-18}$ см³/с [14], $k_{5H_2O}(M = H_2O) = 4 \times 10^{-18}$ см³/с [11] и 5.6×10^{-18} см³/с [15]. Для реакций (6a) и (6b) известна сумма их констант скоростей $k_{6M} = k_{6M}^a + k_{6M}^b$, которая равна 6.7×10^{-12} см³/с при $M = H_2O$ [16], 4.5×10^{-16} см³/с при $M = Cl_2$ [17] и 4×10^{-17} см³/с при $M = O_2$ [18]. Реакция (6a) воссоздает одну молекулу $O_2(a)$, потерянную в реакции (1). Согласно некоторым работам $k_{6M}^b \approx 0$, по крайней мере для $M = H_2O$ [14] и $M = O_2$ [19].

Целью настоящей работы является определение эффективной константы скорости потерь $O_2(a)$ в реакциях (1)–(3) в смеси $O_2-O_2(a)-H_2O$ по измеренным концентрациям $O_2(a)$ в проточной трубке. Для определения концентрации $O_2(a)$, $O_2(b)$ и температуры газа используются спектры излучения синглетного кислорода, полученные с помощью оптоволоконных спектрометров с абсолютно калиброванной спектральной чувствительностью.

2. Эксперимент и измерения

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Поток газа $O_2-O_2(a)-H_2O$ создавался ГСК, в котором поток чистого хлора взаимодействовал со струями

М.В. Загидуллин, Н.А. Хватов. Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: marsel@fian.smr.ru

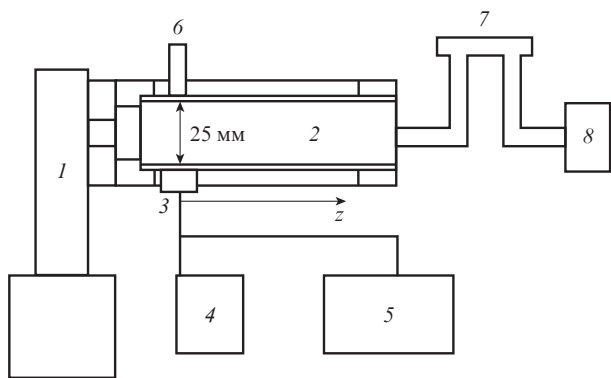
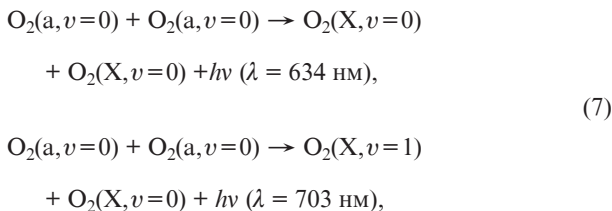


Рис.1. Схема эксперимента:

1 – ГСК; 2 – оптическая диагностическая секция; 3 – каретка с приемным концом двухканального оптического кабеля; 4 – спектрометр M266; 5 – спектрометр AvaSpec-3648; 6 – германиевый фотоприемник; 7 – оптическая ячейка для измерения концентрации остаточного хлора; 8 – форвакуумный насос.

щелочного раствора перекиси водорода [20]. Далее поток газа поступал в оптическую диагностическую секцию (ОДС). Эта секция представляла собой кварцевую трубку длиной 120 мм с внутренним диаметром 25 мм, в которую помещена фторопластовая вставка с внутренним каналом высотой 8 мм (сечение канала 2 см²). На расстоянии 4–10.3 см от места входа газа в ОДС вдоль нее могла перемещаться каретка с приемным концом двухканального оптического кабеля. Через один из каналов кабеля излучение без использования оптических коллиматоров вводилось в спектрометр AvaSpec-3648 (Avantes, Голландия) с линейкой ПЗС-детекторов, в котором регистрировались полосы (0,0–0,0) и (0,0–1,0) димольного излучения синглетного кислорода:



и полоса b–X (0–0) ($\lambda = 762$ нм) спонтанного излучения $O_2(b)$ в диапазоне 600–800 нм. По второму каналу оптического кабеля излучение направлялось в спектрометр M266 (Solar, Белоруссия) с линейкой фотоприемников, который регистрировал в диапазоне 1210–1330 нм спектр излучения $O_2(a)$ в полосе a–X ($\lambda = 1268$ нм). В оптической системе волокно–спектрометр регистрировалось излучение молекул из конуса с углом 15° и вершиной, находящейся на приемном конце волокна. Примерно 80% собираемого излучения поступало из конуса с углом 10° или из слоя газа высотой 2.5 мм между стенками ОДС. Абсолютная спектральная чувствительность R (в фот.·отсчет⁻¹·см⁻²·нм⁻¹) спектрометра AvaSpec-3648 сертифицирована его изготовителем с точностью 9.5% для всего спектрального диапазона 600–800 нм. Величина $R(\lambda)\delta\lambda$ (где $\delta\lambda$ – спектральная ширина одного пикселя линейки) равна числу фотонов, испускаемых с 1 см² диффузной поверхности сплошного источника излучения в интервале длин волн ($\lambda, \lambda + \delta\lambda$) и приводящих к увеличению числа отсчетов пикселя ПЗС-линейки на единицу. Для калибровки абсолютной спектральной чувствительности спектрометра M266 излуче-

ние вольфрамовой лампы (AvaLight-HAL, Avantes Inc., цветовая температура 2850 К) направлялось в фотометрический шар с диффузным покрытием из BaSO₄. Рассеянное от поверхности фотометрического шара излучение регистрировалось спектрометрами в той же оптической конфигурации, что и в экспериментах. Зная абсолютную чувствительность AvaSpec-364, относительное спектральное распределение интенсивности излучения вольфрамовой лампы и показания линейных приемников излучения, мы определили абсолютную чувствительность M266 в диапазоне 1230–1310 нм. Погрешность калибровки абсолютной чувствительности M266 оценивается как ~12%. Концентрации молекул $O_2(a, v=0)$ и $O_2(b, v=0)$ рассчитывались по формулам

$$\begin{aligned} n_a &= \frac{4}{A_a T_q L t_e} \int C(\lambda) R(\lambda) d\lambda, \\ n_b &= \frac{4}{A_b T_q L t_e} \int C(\lambda) R(\lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (8)$$

где $A_a = 2.19 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $A_b = 8.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ – коэффициенты Эйнштейна переходов a–X (0–0) и b–X (0–0) соответственно [21]; $L = 2.5$ см – ширина ОДС; $T_q \approx 0.93$ – пропускание кварцевых окон ОДС; t_e – время экспозиции спектров; $C(\lambda)$ – число отсчетов пикселя на длине волны λ . Интегралы $4T_q^{-1}L^{-1}t_e^{-1} \int C(\lambda)R(\lambda)d\lambda$ по спектральным полосам с точностью до энергии фотона суть удельные мощности (в фот.·см⁻³·с⁻¹) излучения из объема газа 1 см³ в соответствующую спектральную полосу. Температура газа в ОДС определялась по ширине спектров димольного излучения (7), как и в работе [22], с погрешностью ±10 К. Германиевый фотоприемник, расположенный на расстоянии 4 см от места входа газа в ОДС, регистрировал суммарное излучение в полосе a–X кислорода.

Частота дезактивации возбужденных частиц i -го сорта, находящихся внутри узкого слоя газового потока в ОДС, на стенке прямоугольного канала оценивалась по формуле

$$K_{ci} = \left(\frac{h^2}{8D} + \frac{2h}{\bar{u}\gamma_i} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где γ_i – коэффициент дезактивации возбужденной молекулы на поверхности; \bar{u} – средняя тепловая скорость частиц; D – их коэффициент диффузии; h – высота ОДС. Формула (9) дает максимальную оценку частоты $K_{cb} = 100 \text{ с}^{-1}$ для дезактивации $O_2(b)$ на стенке в условиях настоящего эксперимента при максимальном известном значении $\gamma_b = 10^{-2}$ [1]. Поскольку содержание (по отношению к кислороду) паров воды на выходе ГСК в данных экспериментах составляло не менее 1%, а остаточного хлора – не более 10%, то $k_{6w}[H_2O] > 10^5 \text{ с}^{-1} \gg (K_{cb} + k_{6o_2}[O_2] + k_{6cl_2}[Cl_2])$, где k_{6w} – сумма констант скоростей реакций (6a) и (6b) при $M = H_2O$. Из равенства скоростей образования молекул $O_2(b, v=0)$ в реакции (1) и их тушения в реакции (6) молекулами воды $k_1 n_a^2 \approx k_{6w} n_w n_b$ находим концентрацию молекул воды

$$n_w = \frac{k_1 n_a^2}{k_{6w} n_b}, \quad (10)$$

где n_a и n_b – концентрации молекул $O_2(a)$ и $O_2(b)$.

Концентрация хлора в потоке газа определялась с точностью $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ по поглощению излучения азотного

лазера ($\lambda = 337$ нм) в оптической ячейке, расположенной ниже по потоку от ОДС, в которой температура газа стабилизировалась на уровне 295 К. Прокачка газа через ГСК, ОДС и оптическую ячейку осуществлялась форвакуумным насосом с объемной производительностью 5 л/с, неизменной при входном давлении газа свыше 1 Тор. Давления газа в ГСК, ОДС, оптической ячейке и непосредственно перед входом его в насос измерялись с точностью 1.5%. По измеренным давлениям, температурам и концентрациям n_w , n_a , n_b определялись полная концентрация кислорода (n_{O_2}), концентрации кислорода $O_2(X)$ ($n_X = n_{O_2} - n_a - n_b$) и хлора (n_{Cl_2}), относительные содержания хлора ($F_{Cl_2} = n_{Cl_2}/(n_{Cl_2} + n_{O_2})$) и воды ($F_w = n_w/(n_{Cl_2} + n_{O_2})$), а также средняя скорость газа в ОДС.

3. Результаты и обсуждение

Через несколько секунд после запуска ГСК, когда устанавливались стационарные давление газа в ОДС и отклик германиевого фотоприемника, начиналось перемещение вдоль ОДС каретки с приемным концом оптоволоконного кабеля между точками, находящимися на расстояниях 4 и 10.3 см от начала ОДС. Перемещение осуществлялось в течение 10 с. Одновременно происходило сканирование спектров излучения синглетного кислорода. Положение каретки относительно начальной позиции в каждый момент времени вносилось в ПК. Спектр излучения в диапазоне 1210–1330 нм записывался каждую секунду, а спектр в области 600–800 нм – каждые две секунды. Через 10 с

перемещение каретки и сканирование спектров завершалось. Таким образом, были зарегистрированы десять спектров в интервале длин волн 1210–1330 нм и пять спектров в интервале 600–800 нм. Примеры спектров, полученных в одном конкретном эксперименте, представлены на рис.2. Спектры полосы а–Х использовались для расчета средней концентрации молекул $O_2(a)$ в каждом из слоев газа толщиной 0.63 см вдоль ОДС. Спектры полос б–Х и димольного излучения (7) в газовом потоке в ОДС использовались для определения средних концентраций n_b , n_w и температуры газа в каждом из его слоев толщиной 1.26 см вдоль ОДС.

Серия экспериментов проводилась при расходах хлора через ГСК, составляющих 0.3–0.5 ммоль/с, давлениях газа в ОДС, равных 8–20 Тор, и средних скоростях газа 120–680 см/с. При этом на выходе ГСК получены относительные содержания остаточного хлора и паров воды $F_{Cl_2} < 4 \times 10^{-2}$ и $F_w = (2-5) \times 10^{-2}$ в зависимости от температуры щелочного раствора перекиси водорода и рабочего давления в ГСК. Из всех проведенных экспериментов для обработки отбирались те, в которых изменения температуры вдоль потока не превышали ± 10 К от начальной температуры газа, а начальная температура составляла 340–390 К. Дополнительным доказательством отсутствия существенного теплового расширения (сжатия) потока являлось постоянство концентрации паров воды n_w вдоль потока в течение одного эксперимента.

При $n_b \ll n_a, n_{O_2}$, выполнении соотношения (10) и постоянстве температуры газа вдоль ОДС изменение концентрации молекул $O_2(a)$ вдоль ОДС (по координате z) описывается следующим выражением:

$$V \frac{dn_a}{dz} = -(k_c - k_4)n_a^2 - n_a(k_4n_{O_2} + k_{5Cl_2}n_{Cl_2} + k_{5w}n_w + K_{ca}), \quad (11)$$

где V – скорость потока газа; $k_c = (2 - k_{6w}^a/k_{6w})k_1 + k_2 + 2k_3$ – эффективная константа скорости тушения $O_2(a)$. Проинтегрировав (11), получим

$$\frac{n_a^0}{n_a} = \left[\exp\left(\frac{K_q z}{V}\right) - 1 \right] \frac{(k_c - k_4)n_a^0 + K_q}{K_q} + 1, \quad (12)$$

где $K_q = k_4n_{O_2} + k_{5Cl_2}n_{Cl_2} + k_{5w}n_w + K_{ca}$; n_a^0 – концентрация $O_2(a)$ при начальном положении каретки ($z = 0$). Если $K_q z_{\max}/V \ll 1$, где $z_{\max} = 6.3$ см – максимальное расстояние, на которое перемещается каретка вдоль ОДС, приближенно получаем

$$\frac{n_a^0}{n_a} = t(k_c - k_4)n_a^0 + tK_q + 1, \quad (13)$$

где $t = z/V$ – время пролета газом расстояния z вдоль ОДС.

По результатам измерений в каждом эксперименте рассчитывались величины K_q , средняя концентрация n_{am} молекул $O_2(a)$, определенная по спектру, полученному в m -ю секунду, $t_m = z_m/V$, n_{a1}/n_{am} и $t_m n_{a1}$, где z_m – координата (положение) каретки в m -ю секунду, $m = 1-10$. При расчетах K_q использовались следующие значения параметров: $k_{5Cl_2} = 6 \times 10^{-18}$ см³/с [14], $k_{5w} = 4 \times 10^{-18}$ см³/с [11], $k_4 = 3.16 \times 10^{-18} \exp(-205 \text{ K}/T)$ см³/с [9], $\gamma_a = 2 \times 10^{-5}$ для коэффи-

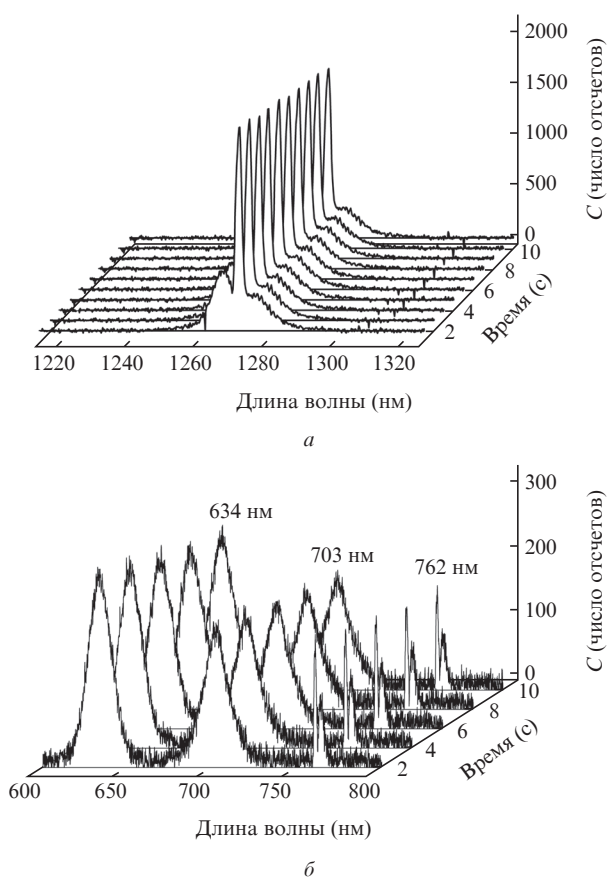
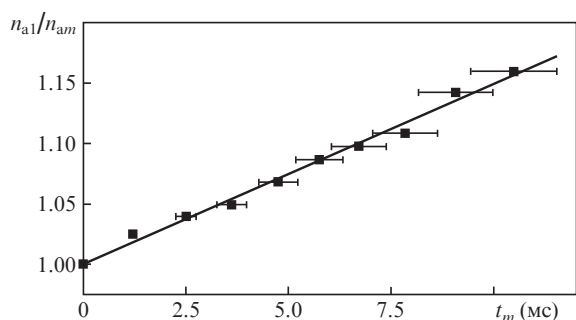


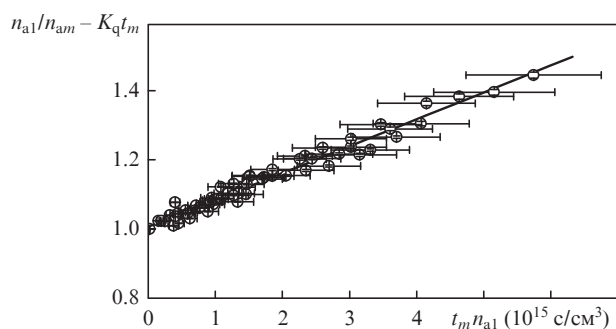
Рис.2. Спектры излучения в полосе а–Х синглетного кислорода (а) и спектры полос димольного излучения молекул $O_2(a)$ и полос б–Х (0–0) (б), полученные при перемещении каретки с приемным концом оптического кабеля вдоль ОДС.

Рис.3. Изменение концентрации $O_2(a)$ вдоль ОДС.

циента дезактивации $O_2(a)$ на фторопластовой и кварцевой поверхностях ОДС [23, 24].

На рис.3 приведена зависимость n_{a1}/n_{am} от t_m , полученная для эксперимента, результаты которого представлены на рис.2. В данном эксперименте давление в ОДС равнялось 15 Тор, концентрации $n_{a1} = 1.62 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $n_{O_2} = 3.43 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $n_{Cl_2} = 1.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_w = 1.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура $T = 390 \text{ К}$, $V = 510 \text{ см}^3/\text{с}$, $t_{10} = z_{\text{max}}/V \approx 0.01 \text{ с}$, $K_{ca} = 0.63 \text{ с}^{-1}$, $k_4 n_{O_2} = 0.64 \text{ с}^{-1}$, $K_q = 1.42 \text{ с}^{-1}$. Поскольку $K_q t_{10} = 0.017$, применимо приближение (13). Линейная аппроксимация зависимости n_{a1}/n_{am} от t_m дает $(k_e - k_4)n_{a1} + K_q = 14.8 \pm 0.5 \text{ с}^{-1}$, откуда $k_e = (8.2 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$. На рис.4 представлена зависимость $n_{a1}/n_{am} - K_q t_m$ от $t_m n_{a1}$, полученная по результатам всех проведенных экспериментов, в которых начальная температура составляла 340–390 К. Линейная аппроксимация этой зависимости дает $k_e - k_4 = (7.8 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$. Полагая $k_4 \approx 1.8 \times 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$ ($T = 360 \text{ К}$), находим константу скорости $k_e = (8 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$. Учитывая погрешности определения n_{a1} , скорости потока V из-за неточности определения температуры газа, а также разброс имеющихся литературных данных для k_4 ($\pm 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$ [8–13]) и γ_a ($\pm 10^{-5}$ [23, 24]), получаем $k_e = (8 \pm 1.2) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$.

Это значение эффективной константы самотушения $O_2(a)$ больше приведенного в стандартном кинетическом пакете для активной среды химического кислородно-иодного лазера [3], но сравнимо с константой скорости, полученной при обработке большого массива данных испы-

Рис.4. Изменение концентрации $O_2(a)$ в результате действия реакций (1)–(3).

таний ГСК [4, 5]. Согласно работам [14, 19] $k_{6w}^X \ll k_{6w}^a$, т. е. при тушении $O_2(b)$ молекулой воды соблюдается правило Вигнера [25]. Тогда $k_e = k_1 + k_2 + 2k_3$. В рамках настоящей работы невозможно определить, какая из реакций (1)–(3) дает основной вклад в величину эффективной константы скорости k_e .

4. Заключение

Таким образом, по измеренным концентрациям молекул $O_2(a)$ в потоке газа $O_2-O_2(a)-H_2O$ в проточном канале определена эффективная константа скорости дезактивации по всем возможным каналам реакции $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow$ продукты. Полученная константа скорости $(8 \pm 1.2) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ в 1.5 раза превышает ее общепринятое значение, приведенное в стандартном кинетическом пакете для кислородно-иодного лазера [3].

- Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Far. Soc.*, **67**, 2036 (1971).
- Lilenfeld H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
- Perram G.P. *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 817 (1995).
- McDermott W.E., Hobbs K., Henshaw T. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7131**, 713112L (2007).
- Yang T.T., Copeland D.A., Bauer A.H., et al. *AIAA Paper* № 97-2384 (1997).
- Liu J., Morokuma K. *J. Chem. Phys.*, **123**, 204319 (2005).
- Lu R., Zhang P., Chu T., Xie T., Han K. *J. Chem. Phys.*, **126**, 124304 (2007).
- Wildt J., Bednarek G., Fink E.H., Wayne R.P. *Chem. Phys.*, **122**, 463 (1988).
- Billington A.P., Borrell P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 963 (1986).
- Borrell P., Borrell P.M., Pedley D. *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 300 (1977).
- Schurath U. *J. Photochemistry*, **4**, 215 (1975).
- Furui E., Akai N., Ida A., Kawai A., Shibuya K. *Chem. Phys. Lett.*, **471**, 45 (2009).
- Leiss A., Schurath U., Becker K.H., Fink E.H. *J. Photochemistry*, **8**, 211 (1978).
- Singh J.P., Setser D.W. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5353 (1985).
- Findlay F.D., Snelling D.R. *J. Chem. Phys.*, **55**, 545 (1971).
- Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
- Choo K.Y., Leu M. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1155 (1985).
- Knickelbein M.B., Marsh K.L., Sercel J., Siebert L.D., Busch G.E. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 1278 (1988).
- Knickelbein M.B., Marsh K.L., Ulrich O.E., Busch G.E. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2392 (1987).
- Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **22**, 443 (1995).
- Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **96**, 139 (2005).
- Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А., Фомин Е.А. *Оптика и спектроскопия*, **105**, 223 (2008).
- Рыскин М.Е., Черныш В.И., Куренева Т.Я. *Химическая физика*, **9**, 163 (1990).
- Cranbage R.P., Dorko E.A., Johnson D.E., Whitefield P.D. *Chem. Phys.*, **169**, 267 (1993).
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Кинетика и механизм газофазных реакций* (М.: Наука, 1974, с. 107).