

Кинетика образования $O_2(^1\Sigma)$ в реакции $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$

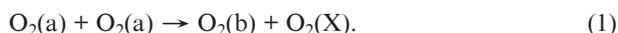
М.В. Загидуллин, Н.А. Хватов, А.Ю. Нягашкин

Измерена зависимость отношения удельных мощностей димольного излучения синглетного кислорода в полосе 634 нм и излучения в полосе b-X молекулы $O_2(^1\Sigma)$ в смеси $O_2(X)-O_2(^1\Delta)-O_2(^1\Sigma)-H_2O-CO_2$ от концентрации CO_2 . В результате определена константа скорости реакции $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$ при температуре ~ 330 К, составившая $(4.5 \pm 1.1) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: кислородно-иодный лазер, димольное излучение, синглетный кислород, реакция пуллинга.

1. Введение

Газофазные реакции с участием молекул синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ представляют интерес при исследовании физики атмосферы [1], электрического разряда в кислороде [2], кинетики химического кислородно-иодного лазера [3]. В частности привлекает внимание процесс столкновения двух молекул $O_2(a)$, приводящий к образованию молекул кислорода в основном ($X^3\Sigma$) и во втором электронно-возбужденном ($b^1\Sigma$) состояниях (реакция пуллинга):



В химическом кислородно-иодном лазере источником молекул $O_2(a)$ является химический газогенератор синглетного кислорода (ГСК), основанный на реакции хлора со щелочным раствором перекиси водорода. Усиление в активной среде кислородно-иодного лазера реализуется на переходе $^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$ атома иода, который образуется при смешении молекулярного иода с синглетным кислородом. Согласно некоторым кинетическим моделям процесс образования атомов иода в активной среде кислородно-иодного лазера начинается в реакции $O_2(b) + I_2 \rightarrow O_2(X) + 2I$ [4, 5], скорость которой пропорциональна концентрации молекул $O_2(b)$. По достижении некоторой критической концентрации атомов иода в этой реакции [5] и, возможно, в других инициирующих реакциях [4] начинается цепной процесс диссоциации молекул иода, активным участником которого являются атомы иода. Стационарная концентрация молекул $O_2(b)$ на выходе ГСК есть

$$n_b = k_1 n_a^2 / K_b, \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости реакции (1); K_b – суммарная вероятность гибели $O_2(b)$ в гомогенных и гетерогенных тушащих процессах; n_a , n_b – концентрация молекул кис-

лорода $O_2(a)$ и $O_2(b)$. Полученные ранее значения k_1 при комнатной температуре составили $\sim 2 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [2, 6] и $(2.7 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [7]. Зависимость k_1 от температуры исследована в [8, 9]. Согласно теоретическим оценкам $k_1 \approx 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [10] и $10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [11]. В условиях, когда справедлива формула (2), определение k_1 сводится к измерениям K_b , n_a , n_b [2, 6, 7]. Систематические погрешности измерений этих величин отражаются на точности определения k_1 .

В настоящей работе измерено отношение удельных мощностей димольного излучения молекулы $O_2(a)$ и излучения в полосе b-X молекулы $O_2(b)$ в смеси $O_2(X)-O_2(a)-O_2(b)-H_2O-CO_2$, пропорциональное отношению n_a^2/n_b . В условиях, когда доминирующим тушителем молекулы $O_2(b)$ является молекула CO_2 , величина k_1 определяется с помощью соотношения (2). В экспериментах использовалась газовая смесь $O_2(X)-O_2(a)-O_2(b)-H_2O-CO_2$ с достаточно большой концентрацией $O_2(a)$, малым содержанием H_2O и контролируемой концентрацией CO_2 .

2. Эксперимент и измерения

Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Газовая смесь $O_2(X)-O_2(a)-H_2O$ создавалась в результате реакции потока хлора со струями щелочного раствора перекиси водорода в струйном ГСК [12]. Далее поток газа $O_2(X)-O_2(a)-H_2O$ проходил через ловушку па-

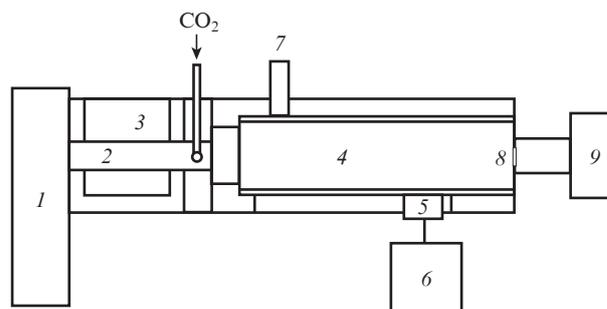


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 – ГСК; 2 – ЛПВ; 3 – ванна с этанолом при температуре -90°C , 4 – ОДС, 5 – каретка, 6 – спектрометр AvaSpec-3648, 7 – германиевый детектор; 8 – расходное отверстие; 9 – форвакуумный насос.

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

Поступила в редакцию 9 сентября 2010 г., после доработки – 11 ноября 2010 г.

ров воды (ЛПВ), имеющую температуру около -90°C , и втекал в оптическую диагностическую секцию (ОДС). Газопроточная часть ОДС представляла собой прямоугольный канал высотой 25 мм, шириной 8 мм и длиной 120 мм. Боковые стенки ОДС сделаны из фторопласта, верхняя и нижняя стенки – из кварца толщиной 2.5 мм. Между ЛПВ и ОДС к потоку $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}$ подмешивался углекислый газ. Излучение газовой смеси $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ из ОДС в диапазоне длин волн 600–800 нм регистрировалось оптоволоконным спектрометром AvaSpec-3648 (Avantes, Holland) с линейкой ПЗС-детекторов. Приемный конец оптоволоконной системы размещался вплотную к кварцевой стенке, посередине между фторопластовыми стенками, и закреплялся на каретке, которая могла перемещаться вдоль ОДС. Оптическая система оптоволоконно-спектрометр перехватывала излучение только тех молекул, которые находились в ОДС в конусе с углом 15° и вершиной на приемном конце волокна. Одновременно регистрировались спектры димольного излучения (ДИ) $(0,0-0,0) \text{O}_2(\text{a}, 0) + \text{O}_2(\text{a}, 0) \rightarrow \text{O}_2(\text{X}, 0) + \text{O}_2(\text{X}, 0) + h\nu$ ($\lambda = 634$ нм), и полосы $\text{b-X}(0-0)$ ($\lambda = 762$ нм) излучения молекул $\text{O}_2(\text{b})$. Абсолютная спектральная чувствительность $R(\lambda)$ спектрометра сертифицирована его изготовителем с точностью 9.5% для всего спектрального диапазона 600–800 нм. В дополнение к абсолютной калибровке была измерена относительная спектральная чувствительность $r(\lambda)$ системы оптоволоконно-спектрометр-ПЗС-линейка с помощью излучения вольфрамовой лампы с цветовой температурой 2850 К. Оказалось, что отношение $R(\lambda)/r(\lambda)$ постоянно в диапазоне длин волн 600–800 нм с точностью 2%. Поэтому мы полагаем, что отношение $r(\lambda_1)/r(\lambda_2)$ для любых значений длин волн λ_1, λ_2 в диапазоне 600–800 нм нам известно с точностью не хуже 4%.

Удельная спектральная мощность излучения из объема газа определялась по формуле $i(\lambda)[\text{фот.}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{нм}^{-1}] = 4t^{-1}L^{-1}\varepsilon^{-1}C(\lambda)R(\lambda)$, где $C(\lambda)$ – число отсчетов пикселя ПЗС-линейки; $L = 2.5$ см – высота ОДС; $\varepsilon \approx 0.93$ – пропускание кварцевой стенки; t – время экспозиции спектров. Удельные мощности излучения в полосах $\text{b-X}(0-0)$ и ДИ(0,0–0,0) определялись по формулам

$$I_b = A_b n_b = \int_{b-X} i(\lambda) d\lambda, \quad I_D = k_D n_a^2 = \int_{DE} i(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где A_b – коэффициент Эйнштейна для перехода $\text{b-X}(0-0)$; k_D – константа скорости ДИ. Интегралы в (3) берутся в пределах соответствующей спектральной полосы. Температура газа в ОДС определялась по виду частично разрешенной вращательной структуры спектра полосы $\text{b-X}(0-0)$ или по ширине спектра димольного излучения, как описано, например, в [13]. Германиевый фотоприемник, расположенный на расстоянии 5 см от места подмешивания CO_2 , регистрировал излучение полосы a-X молекул кислорода $\text{O}_2(\text{a})$.

Откачка газа из ОДС осуществлялась через расходное отверстие форвакуумным насосом с объемной производительностью 5 л/с, которая не зависела от давления газа в пределах его значений в настоящих экспериментах. Перед поступлением газа в насос его температура принимала температуру стенок газопроточного тракта, равную ~ 295 К. Таким образом, давление на входе в насос было прямо пропорционально молярному расходу газа через ОДС. Давления в ОДС и на входе газа в насос измерялись с погрешностью 1.5%.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Расход хлора в экспериментах составлял ~ 0.8 ммоль с^{-1} , при этом эффективность утилизации хлора превышала 97%. Через несколько секунд после запуска ГСК, когда устанавливались стационарные значения давлений газа по всему газопроточному тракту и отклика германиевого фотоприемника, CO_2 подмешивался к потоку $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}$. После вторичной стабилизации параметров потока начиналось сканирование спектров излучения в течение времени экспозиции $t = 5$ с. После этого подача хлора в ГСК прекращалась и измерялось давление в потоке чистого CO_2 перед форвакуумным насосом. Концентрация CO_2 в смеси $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ находилась по формуле

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{ODS}}}{p k_B T},$$

где p, p_{CO_2} – давления в потоке $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и в потоке чистого CO_2 перед входом в форвакуумный насос; p_{ODS}, T – давление и температура в потоке $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в ОДС; k_B – постоянная Больцмана. Данный расчет n_{CO_2} верен при условии полного перемешивания потока CO_2 с потоком $\text{O}_2(\text{X})-\text{O}_2(\text{a})-\text{H}_2\text{O}$.

На рис.2 представлены типичные спектры, полученные в случае, когда каретка отстоит от точки подмешивания CO_2 на расстояние 11 см, концентрация $n_{\text{CO}_2} = 3.8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, полное давление газа составляет 15 Тор, а его температура равна ~ 320 К. С использованием $k_D = 6 \times 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [14], $A_b = 8.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [15] и формул (3) в данном эксперименте были получены следующие концентрации: $n_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $n_b \approx 2.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Согласно уравнению (2) и формулам (3)

$$\frac{I_D}{I_b} = \frac{k_D n_a^2}{A_b n_b} = \frac{k_D}{k_1 A_b} K_b, \quad (4)$$

где $K_b = K + k_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2}$; k_{CO_2} – константа скорости реакции тушения $\text{O}_2(\text{b}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{X}) + \text{CO}_2$; K – суммарная вероятность дезактивации $\text{O}_2(\text{b})$ на стенке и на других моле-

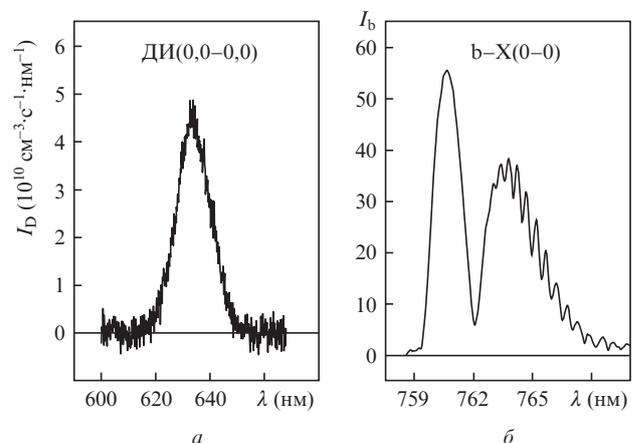


Рис.2. Спектры удельной мощности излучения газовой смеси $\text{O}_2(\text{a})-\text{O}_2(\text{b})-\text{O}_2(\text{X})-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в полосе димольного излучения $(0,0-0,0)$ (a) и в полосе $\text{b-X}(0-0)$ при $n_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $n_b \approx 2.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $n_{\text{CO}_2} = 3.8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, полном давлении газа 15 Тор и температуре 320 ± 5 К.

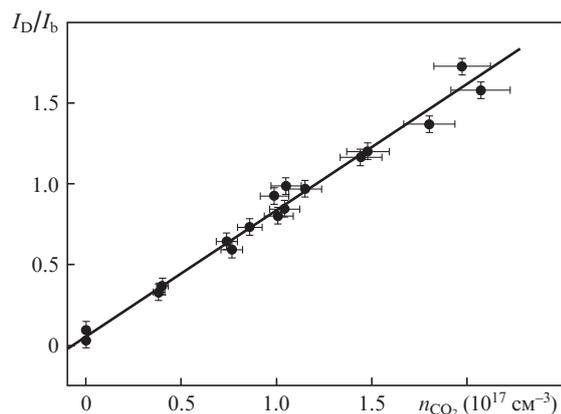


Рис.3. Зависимость отношения удельных мощностей димольного излучения и излучения в полосе $b-X(0-0)$ от концентрации углекислого газа. Расстояние от точки подмешивания CO_2 до точки регистрации спектров равно 11 см.

кулах (O_2 , H_2O , Cl_2). Было обнаружено, что как I_D , так и I_b уменьшались с увеличением расстояния от точки подмешивания CO_2 в диапазоне 5–11 см, но при этом в случае фиксированного расхода CO_2 отношение (4) с точностью $\sim 6\%$ оставалось неизменным. Варьирование концентрации CO_2 в потоке $O_2(X)-O_2(a)-H_2O-CO_2$ осуществлялось путем изменения его расхода или сечения расходящего отверстия на выходе ОДС. Зависимость I_D/I_b от n_{CO_2} представлена на рис.3, где приведены результаты только тех экспериментов, в которых температура газа на расстоянии 11 см от места подмешивания CO_2 находилась в пределах 320–340 К. Независимость отношения I_D/I_b от положения каретки и его линейная зависимость от n_{CO_2} свидетельствуют о том, что в выбранных экспериментах происходило практически полное смешение потока CO_2 с потоком $O_2(X)-O_2(a)-H_2O$ на расстоянии 11 см от места подмешивания CO_2 . При $n_{CO_2} = 0$ отношение $I_D/I_b \approx 0.05$. Линейная аппроксимация зависимости $I_D/I_b(n_{CO_2})$, представленной на рис.3, дает

$$\frac{k_D k_{CO_2}}{k_1 A_b} = (7.8 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ см}^3.$$

Учитывая погрешности определения температуры (± 10 К), давлений (1.5%) и отношения спектральных чувствительностей (4%), получаем

$$\frac{k_D k_{CO_2}}{k_1 A_b} = (7.8 \pm 0.8) \times 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (5)$$

Оценка величины k_1 зависит от выбора численных значений радиационных констант A_b , k_D и константы скорости k_{CO_2} тушения $O_2(b)$ молекулами CO_2 . Наиболее надежное значение k_D , равное $(6.1 \pm 0.3) \times 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, выводится из величины интегрального димольного поглощения кислорода [16, 17]. Самый большой разброс в литературных данных имеется по константе скорости k_{CO_2} : $(3 \pm 1) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [18], $(3.48 \pm 0.47) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [19], $(5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [20], $(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [21], $(4.53 \pm 0.29) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [22], $(6.1 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [23]. По нашему мнению, наибольшего доверия заслуживают значения k_{CO_2} , полученные в [20–23], где константа скорости определялась путем прямого измерения вероятности гибели $O_2(b)$ в процессе

$O_2(b) + CO_2 \rightarrow O_2(X) + CO_2$. По последним данным $A_b = (8.69 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [24], что мало отличается от значения $8.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, приведенного в базе данных HITRAN [15]. Таким образом, подставив в (5) $k_D = (6.1 \pm 0.3) \times 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $A_b = (8.69 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_{CO_2} = (5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, получим $k_1 = (4.5 \pm 1.1) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ для температуры ~ 330 К. Используя температурную зависимость k_1 , приведенную в [8], имеем $k_1 = (4.0 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 300 К. Это примерно в два раза больше значения k_1 , полученного в работах [2, 6]. В пределах погрешностей эта оценка k_1 близка к $(2.7 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ из [7].

При получении числового значения соотношения (5) использовались только отношение относительных спектральных чувствительностей спектрометра и расчет концентрации CO_2 в потоке $O_2(X)-O_2(a)-H_2O-CO_2$. Мы не видим причин, по которым они были бы определены с систематической погрешностью $\sim 100\%$, что могло бы объяснить расхождения с результатами [2, 6]. Нам представляется, что меньшие значения $k_1 \approx 2 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, полученные в этих работах, объясняются систематическими погрешностями в определении абсолютных концентраций молекул $O_2(a)$, $O_2(b)$ и недостаточно корректным учетом дезактивации $O_2(b)$ на стенке, на что указывалось в работе [25].

Реакция (1), за которой следует реакция $O_2(b) + M \rightarrow O_2(a)$ или $O_2(X) + M$, наряду с реакциями $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$, $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(X) + O_2(X)$ приводит к потерям молекул $O_2(a)$. Из анализа данных о содержании $O_2(a)$ на выходе ГСК в работе [25] получена суммарная эффективная константа скорости всех этих трех реакций, равная $\sim 10^{-16} \text{ см}^3$, что близко к значению $8.2 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, полученному в работе [26]. Следовательно, в соответствии с этими данными канал (1) дает примерно половину вклада в полные потери синглетного кислорода в реакции $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow$ продукты.

Таким образом, нами получена зависимость отношения удельных мощностей димольного излучения и излучения в полосе $b-X$ синглетного кислорода в газовом потоке $O_2(X)-O_2(^1\Delta)-O_2(^1\Sigma)-H_2O-CO_2$ от концентрации CO_2 . Это позволило определить константу скорости реакции $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$ в диапазоне температур 320–340 К, составившую $(4.5 \pm 1.1) \times 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Полученная константа скорости примерно в два раза превышает известные литературные данные [2, 6].

1. Slanger T.M., Copeland R.A. *Chem. Rev.*, **103**, 4731 (2003).
2. Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Far. Soc.*, **67**, 2036 (1971).
3. Perram G.P. *Int. J. Chem. Kin.*, **27**, 817 (1995).
4. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
5. Arnold S.J., Finlayson N., Ogryzlo E.A. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2529 (1966).
6. Fisk G.A., Hays G.N. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4965 (1982).
7. Lilenfeld H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
8. Heidner R.F., Gardner C.E., El-Sayed T.M., Segal G.I., Kasper J.V.V. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5618 (1981).
9. Borrell P.M., Borrell P., Grant K.R., Pedley M.D. *J. Phys. Chem.*, **86**, 700 (1982).
10. Liu J., Morokuma K. *J. Chem. Phys.*, **123**, 204319 (2005).
11. Lu R., Zhang P., Chu T., Xie T., Han. K. *J. Chem. Phys.*, **126**, 124304 (2007).
12. Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **22**, 443 (1995).
13. Загидуллин М.В. *Оптика и спектроскопия*, **109**, 387 (2010).
14. Falick A.M., Mahan V.H. *J. Chem. Phys.*, **47**, 4778 (1967).

15. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, **96**, 139 (2005).
16. Naus H., Ubachs W. *Appl. Opt.*, **38**, 3423 (1999).
17. Tiedje H.F., DeMille S., MacArthur L., Brooks R.L. *Can. J. Phys.*, **79**, 773 (2001).
18. Singh J.P., Setser D.W. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5353 (1985).
19. Boodaghians R.B., Borrell P.M., Borrell P. *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 193 (1983).
20. Muller D.F., Houston P.L. *J. Phys. Chem.*, **85**, 3563 (1981).
21. Choo K.Y., Leu M. *Int. J. Chem. Kinetics*, **17**, 1155 (1985).
22. Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
23. Azyazov V.N., Mikheev P., Postell D., Heaven M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 56 (2009).
24. Long D.A., Havey D.K., Okumura M., Miller C.E., Hodges J.T. *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, **111**, 2021 (2010).
25. McDermott W.E., Hobbs K., Henshaw T. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7131**, 713112L-1 (2007).
26. Загидуллин М.В., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **40**, 800 (2010).