

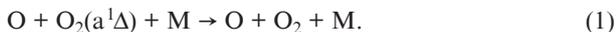
Механизм деактивации синглетного кислорода в электроразрядном кислородно-иодном лазере

В.Н.Аязов, П.А.Михеев, А.А.Першин, А.П.Торбин, М.С.Хэвен

Определено влияние реакции молекулярного синглетного кислорода с колебательно-возбужденной молекулой озона $O_2(a^1\Delta) + O_3(v) \rightarrow 2O_2 + O$ на скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ в электроразрядном кислородно-иодном лазере. Показано, что эта реакция является доминирующим каналом потерь $O_2(a^1\Delta)$ на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода и может также вносить существенный вклад в убыль $O_2(a^1\Delta)$ в разрядной зоне генератора.

Ключевые слова: синглетный кислород, кислородно-иодный лазер, деактивация, рекомбинация, колебательно-возбужденный озон, разряд, $O_2(a^1\Delta)$, O_3 , $O(^3P)$.

Малый коэффициент усиления активной среды электроразрядного кислородно-иодного лазера (ЭКИЛ) [1] не позволяет осуществлять эффективный съем запасенной в синглетном кислороде $O_2(a^1\Delta)$ энергии [2]. Для повышения коэффициента усиления необходимо увеличивать концентрацию как атомов иода, так и молекул $O_2(a^1\Delta)$. Обнаружено [3], что скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода (ЭГСК) растет с увеличением концентраций атомов кислорода [O], молекул кислорода [O_2], а также буферного газа [M]. Скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК удовлетворительно объясняется феноменологическим трехчастичным механизмом деактивации [3]



В работах [4–6] также наблюдали аномально высокую скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ в смесях O–O₂–Ag–He–CO₂ в послефотолитической зоне. При этом добавление Ag не сказывалось на скорости деактивации $O_2(a^1\Delta)$, а добавление He и CO₂ даже уменьшало ее [6], что находится в противоречии с механизмом (1). Скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ в послефотолитической зоне хорошо объясняется химическим процессом [5, 6]



В.Н.Аязов, А.П.Торбин. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221, Самарский государственный аэрокосмический университет, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34; e-mail: azyazov@fian.smr.ru, torbinalex@gmail.com

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

А.А.Першин. Самарский государственный аэрокосмический университет, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34; e-mail: anchizh93@gmail.com

M.S.Heaven. Emory University, Atlanta, GA, 30322, USA; e-mail: mheaven@emory.edu

Поступила в редакцию 27 июня 2014 г., после доработки – 10 сентября 2014 г.

где колебательно-возбужденная молекула озона $O_3(v)$ образуется в процессе трехчастичной рекомбинации [7]



Здесь $v = v_1 + v_2 + v_3$ – суммарное число квантов на деформационной ($v_2 = 701 \text{ см}^{-1}$), симметричной ($v_1 = 1103 \text{ см}^{-1}$) и антисимметричной ($v_3 = 1042 \text{ см}^{-1}$) валентных модах молекулы озона [7]. В ряде работ [7–10] также отмечается, что $O_3(v)$ эффективно реагирует с $O_2(a^1\Delta)$. Несмотря на это, процесс (2) ранее не использовался для объяснения высокой скорости убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК. Целью настоящей работы является определение влияния процесса (2) на динамику $O_2(a^1\Delta)$ в ЭКИЛ.

Кинетическая схема процессов с участием колебательно-возбужденного озона приведена в [6]. Отсутствие измеренных значений вероятностей возбуждения колебательных мод молекулы O_3 в процессе (3) и констант скоростей процесса (2) для конкретных наборов значений v_1 , v_2 и v_3 осложняет моделирование колебательной кинетики озона. В работе [5] показано, что упрощенная модель колебательной кинетики озона с объединенной модой v адекватно описывает экспериментальные результаты, полученные в [4–6]. В процессе (3) образуется молекула озона с $v \geq 3$ [5, 7]. В столкновениях с частицами среды колебательные кванты перераспределяются между тремя модами. Молекула озона $O_3(v)$ деактивируется в VT-процессе [7]



или удаляется в химических реакциях (2) и



Реакции (2) и (5) с $v < 2$ являются медленными и не оказывают существенного влияния на кинетику $O_3(v)$ [5]. Для $v \geq 2$ в [5] приводятся следующие значения констант скоростей реакций (2) и (5): $k_2 = 4.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_5 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Квазистационарная концентрация $O_3(v \geq 2)$ может быть найдена из баланса его образования в процессе (3) и убыли в процессах (2), (4) и (5):

$$[O_3(v \geq 2)] = \frac{\sum_M k_3^M [O][O_2][M]}{k_2[O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5[O]} \quad (6)$$

Покажем, что процесс (2) обеспечивает такие же скорости убыли $O_2(a^1\Delta)$, как и процесс (1) в условиях экспериментов работы [3], где впервые был предложен трехчастичный процесс деактивации. Для этого рассмотрим отношение скоростей этих процессов с учетом (6):

$$Q_{2/1} = \frac{k_2[O_3(v \geq 2)][O_2(a)]}{\sum_M k_1^M [O][O_2(a)][M]} = \frac{k_2[O_2] \sum_M k_3^M [M]}{\sum_M k_1^M [M] (k_2[O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5[O])}$$

В условиях экспериментов [3] ($Ar:O_2 = 99:1$, давление смеси 100 Тор, концентрация молекул синглетного кислорода $[O_2(a)] = 1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[O] = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, температура смеси $T = 300 \text{ К}$) при $k_1^{Ar} = 0.62 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [3], $k_1^{O_2} = 1 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [3], $k_3^{O_2} = 6 \times 10^{-34} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [3], $k_3^{Ar} = 0.62 \times k_3^{O_2}$ [3], $k_4^{O_2} = 3 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [7] и $k_4^{Ar} = 5.9 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [7] отношение $Q_{2/1}$ близко к единице, т.е. скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК в равной степени обеспечивается процессами (1) и (2).

Скорость процесса (2) с учетом (6) может быть представлена в следующем виде:

$$R_2 = k_2[O_3(v \geq 2)][O_2(a)] = \frac{k_2[O_2(a)] \sum_M k_3^M [O][O_2][M]}{k_2[O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5[O]}$$

Для типичных условий в послеразрядной зоне ЭГСК [1] ($[He] = 9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[O_2] = 2.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[O] = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[O_2(a)] = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 550 \text{ К}$) слагаемые в знаменателе удовлетворяют условию

$$k_2[O_2(a)] \gg \sum_M k_4^M [M] + k_5[O].$$

В этом случае

$$R_2 \approx \sum_M k_3^M [O][O_2][M],$$

и скорость процесса (2) лимитируется скоростью образования $O_3(v)$ в процессе трехчастичной рекомбинации (3). Это явилось причиной того, почему авторы работы [3] считают основным механизмом деактивации $O_2(a^1\Delta)$ трехчастичный процесс.

Реакция (2) может вносить заметный вклад в скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ и в разрядной зоне ЭГСК. Рассмотрим отношение скорости данной реакции к скорости самого быстрого процесса в разрядной зоне – деактивации $O_2(a^1\Delta)$ электронным ударом:



В экспериментальных условиях работы [11] отношение скоростей процессов (2) и (7) $Q_{2/7}$ составляет ~ 0.2 в случае, когда атомы О не удалены из системы. В экспериментах с уменьшенной концентрации атомов О за счет добавления NO и покрытия стенок камеры окисью ртути отношение намного меньше – $Q_{2/7} \approx 0.03$. Следовательно, процесс (2) вносит заметный вклад в скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ и в разрядной зоне ЭГСК при избытке атомов О. В работе [11] в результате удаления избытка атомов О получена рекордная концентрация $O_2(a^1\Delta)$ в ЭГСК.

Таким образом, процесс (2) может обеспечить наблюдаемые скорости деактивации $O_2(a^1\Delta)$ как в послеразрядной [3], так и в послефотолитной [5] зонах. Процессы (2)–(5) также необходимо включать в кинетическую схему процессов в разрядной зоне ЭГСК. В работах [4–9] приведены экспериментальные факты, подтверждающие определяющую роль в деактивации синглетного кислорода процесса (2), тогда как процесс (1) является феноменологическим и не может обеспечить скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ в послефотолитной зоне [4, 5]. Скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ можно уменьшить удалением избытка атомов О, например за счет добавления в смесь NO [1] или покрытия стенок камеры окисью ртути [11], а также добавлением в смесь на выходе ЭГСК тушителей $O_3(v)$, таких как CO_2 , SF_6 , SiF_4 и т.д.

Выполнение настоящей работы в Самарском государственном аэрокосмическом университете (СГАУ) поддержано Минобрнауки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности СГАУ на 2013–2020 гг. и Государственного задания вузам и научным организациям в сфере научной деятельности, (гос. задание № 3.161.2014/К), работы в Самарском филиале ФИАна поддержаны РФФИ (грант № 14-05-97013).

1. Benavides G.F., Woodard B.S., Zimmerman J.W., Palla A.D., Day M.T., King D.M., Carroll D.L., Verdeyen J.T., Solomon W.C. *IEEE J. Quantum Electron.*, **48**, 741 (2012).
2. Mezhenin A.V., Azyazov V.N. *IEEE J. Quantum Electron.*, **49**, 739 (2013).
3. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2455 (2004).
4. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Postell D., Heaven M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 56 (2009).
5. Azyazov V.N., Heaven M.C. *Int. J. Chem. Kinet.* (2014, in press).
6. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7751**, 77510E (2010).
7. Steinfield J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 911 (1987).
8. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A., Freund S.M., Wayne R.P. *J. Photochem.*, **3**, 71 (1974).
9. Rawlins W.T., Caledonia G.E., Armstrong R.A. *J. Chem. Phys.*, **87**, 5209 (1987).
10. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопав Д.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. *Физика плазмы*, **18**, 1606 (1992).
11. Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Vasilieva A.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6571 (2008).