

УДК 621.373

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ O₂ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ В O₂(a¹Δ_g)-I СРЕДЕ

© 2003 В.Н. Аязов, И.О. Антонов, М.И. Свистун, Н.И. Уфимцев

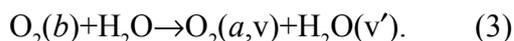
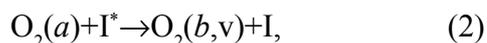
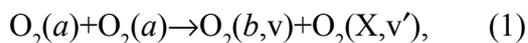
Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Впервые экспериментально обнаружен колебательно-возбужденный кислород в активной среде химического кислородно-йодного лазера (ХКЛ). Показано, что в ходе быстрого ЕЕ-обмена энергией колебательное возбуждение практически равномерно распределяется между молекулами кислорода, находящимися в электронных состояниях X³Σ_g⁻, a¹Δ_g и b¹Σ_g⁺. Экспериментально показано, что средний запас колебательных квантов молекул кислорода в активной среде ХКЛ превышает 30%. Изучены зависимости пороговой доли синглетного кислорода и коэффициента усиления от доли колебательно-возбужденного кислорода в среде.

Введение

Создание химического кислородно-йодного лазера (ХКЛ) явилось важным достижением лазерной физики. Длина волны его излучения λ=1,315 мкм попадает в область малых потерь кварцевых волоконных световодов. Возможность транспортирования излучения позволяет использовать его в безлюдных гибких технологических процессах. ХКЛ может быть использован в автоматическом лазерно-технологическом комплексе в промышленности, при ремонте и демонтаже отслуживших свой срок атомных реакторов, при проведении спасательных работ в зоне стихийных бедствий и т.д.

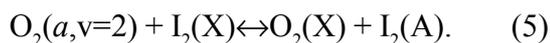
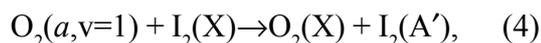
Деактивация электронной энергии в активной среде химического кислородно-йодного лазера (ХКЛ) приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул O₂, H₂O, I₂ в следующих процессах:



Здесь и далее O₂(X), O₂(a), O₂(b) – молекула кислорода в электронных состояниях X³Σ_g⁻, a¹Δ_g, b¹Σ_g⁺; I, I* – атом иода в состояниях ²P_{3/2} и ²P_{1/2}; I₂(X), I₂(A'), I₂(A), I₂(B) – молекула иода в состояниях X¹Σ_g⁺, A'³Π_{2u},

A³Π_{1u}, B³Π_{0u}⁺. В реакции пулинга (1) образуется колебательно-возбужденный кислород O₂(b,v) с вероятностями выхода 0,32 для v=0; 0,04 для v=1; 0,64 для v=2 [1]. Распределение дефекта энергии между продуктами реакции пулинга (2) неизвестно. Вероятность образования колебательно-возбужденной H₂O(001) в реакции (3) равна 0,1 [2]. Расчеты показывают, что большая часть выделяющейся энергии в реакциях (1-3) поступает в колебательные степени свободы продуктов [3].

Колебательно-возбужденный кислород может играть важную роль в процессах формирования активной среды ХКЛ, особенно при диссоциации I₂. В [4, 5] было выдвинуто предположение, что электронно-возбужденные состояния иода I₂(A) и I₂(A') являются промежуточными в процессе диссоциации иода. Они заселяются при столкновениях с колебательно-возбужденным синглетным кислородом в процессах:

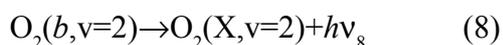
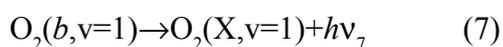
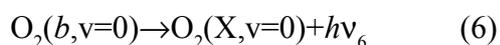


Колебательно-возбужденный O₂(a) может также напрямую влиять на величину пороговой доли синглетного кислорода и коэффициента усиления активной среды лазера, участвуя в реакции инвертирования лазерного перехода атома иода I→I*. Принятая величина пороговой доли рассчитывалась без учета

влияния колебательно-возбужденного кислорода и может быть существенно уточнена. Это позволит внести коррективы в теоретическую модель ХКЛ.

Регистрация колебательно-возбужденного кислорода представляет собой сложную проблему из-за отсутствия у молекулы O_2 собственного дипольного момента [6]. В активной среде ХКЛ происходит возбуждение электронных и колебательных состояний частиц. Их эмиссионные спектры несут богатую информацию о скоростях протекающих процессов и о количественном содержании возбужденных частиц. В [7] эмиссионным методом измерена доля колебательно-возбужденного кислорода на выходе химического генератора синглетного кислорода. Сравнение интенсивностей полос излучения димоль кислорода на длинах волн $\lambda=579$ и 634 нм показало, что доля кислорода на первом колебательном уровне существенно неравновесна и составляет 2%. Методика, использованная в [7], неприменима для регистрации колебательно-возбужденного O_2 в активной среде ХКЛ, так как люминесценция иода на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$ перекрывает полосы излучения димоль кислорода.

Расчеты показывают, что средний запас колебательных квантов в активной среде ХКЛ может достигать нескольких десятков процентов [7]. Экспериментального подтверждения этому факту получено не было. В данной работе исследуются спектры люминесценции кислорода на переходах



с целью обнаружения и количественного определения колебательно-возбужденного кислорода в активной среде ХКЛ.

Эксперимент

Регистрация спектров люминесценции полос излучения (6-8) проводилась на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис.1. Нарботка электронно-возбужденных молекул $O_2(a)$ осуществлялась в

химическом струйном генераторе синглетного кислорода, который подробно описан в работе [7], хлорированием щелочного раствора H_2O_2 . Щелочной раствор перекиси водорода приготавливался в баке 2 из 1,2 л H_2O_2 (37% вес.) и 0,8 л раствора КОН (14,5 моль/л). Температура раствора поддерживалась равной $-15^\circ C$. Скорость струй в реакторе составляла 5 м/с. Скорость газа в реакционной зоне регулировалась щелевым краном 5, установленным на выходе генератора.

Непосредственно к блоку генератора пристыковывалась измерительная ячейка (рис.1б), изготовленная из органического стекла. Ширина газового тракта 10 измерительной ячейки 5 см, высота 1,5 см. На расстоянии 16 см от щелевого крана 5 располагались сопла 9 для ввода иодного потока. Высота каждого сопла 1,5 см, ширина 2,5 мм, длина по потоку 1.0 см, толщина медных стенок сопла 0,15 мм. Внешние поверхности сопел покрывались тонким слоем ПММА, растворенного в хлороформе. Всего сопел было девять, расстояние между боковыми поверхностями соседних сопел равнялось 2,5 мм. Расстояние от среза соплового блока до щелевого крана 6, регулирующего скорость газа в измерительной ячейке составляло 24 см.

Сечение газового тракта, не занятое соплами, служило для формирования плоских параллельных кислородных струй. Таким образом, за сопловым блоком формировались чередующиеся иодные и кислородные струи с одинаковыми поперечными сечениями $2,5 \times 15$ мм. Во избежание конденсации йода на стенках соплового блока его температура поддерживалась равной $40^\circ C$.

Излучение газовой среды проходило через стенку измерительной ячейки 8, попадало на конец световода 13 и транспортировалось по нему к входной щели монохроматора 14. Световой поток на выходе монохроматора регистрировался фотоумножителем 15. Электрический сигнал с выхода фотоумножителя усиливался с помощью прецизионного усилителя 16, полоса пропускания которого устанавливалась равной 0-10 Гц.

В качестве несущего газа для паров иода

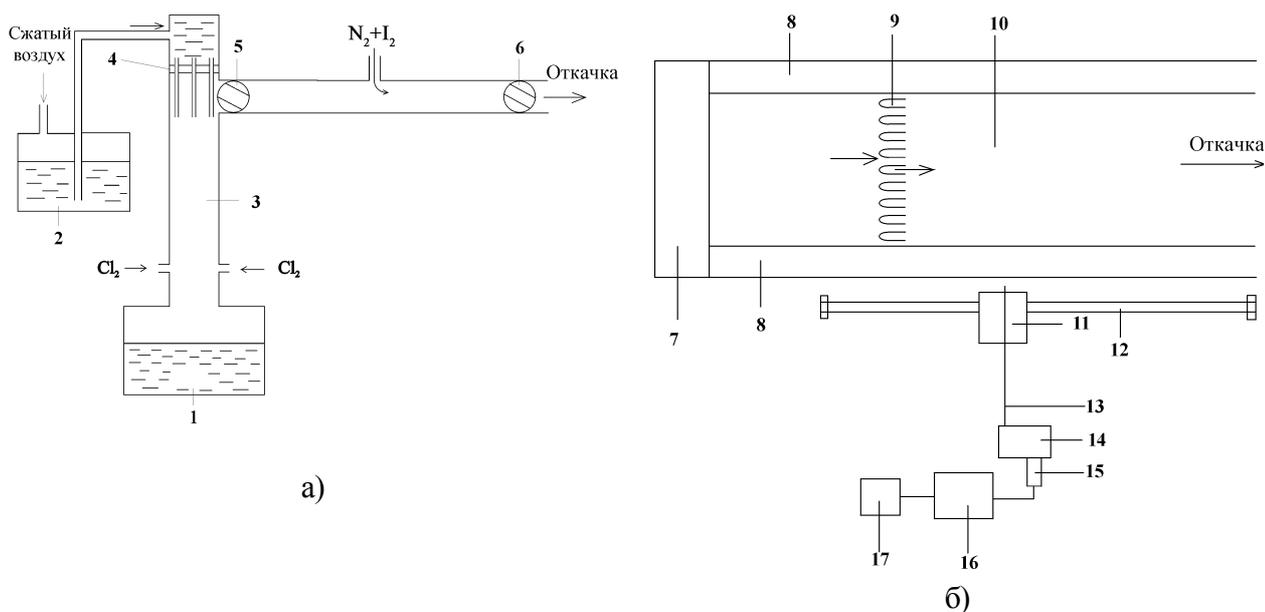


Рис.1. Схема экспериментальной установки. а) – общий вид, б) – вид сверху. 1 – приемный бак, 2 – питающий бак, 3 – реакционная зона генератора, 4 инжектор раствора, 5, 6 – щелевые краны, 7 – генератор синглетного кислорода, 8 – стенки измерительной ячейки, 9 – сопла для ввода иодного потока, 10 – газовый тракт измерительной ячейки, 11 – подвижная платформа, 12 – направляющая подвижной платформы, 13 – световолокно, 14 – монохроматор, 15 – фотоумножитель ФЭУ-69Б, 16 – усилитель У7-1, 17 – РС со встроенной платой АЦП

использовался азот. Парогенератор газообразного иода и система измерения его расхода аналогичны описанным в работе [8]. Для сбора и обработки информации использовался персональный компьютер 17 со встроенной платой аналого-цифрового преобразователя. Система сканирования монохроматора вырабатывала электрические импульсы, которые также поступали в компьютер и служили реперами при калибровке спектров по длинам волн. Скорость сканирования спектров 80 нм/мин. Длительность пусков определялась запасом раствора в питающем баке 2 и составляла примерно 40 сек.

Во всех проведенных экспериментах расходы хлора G_{Cl_2} и несущего пары I_2 буферного газа были одинаковыми: $G_{Cl_2} = G_{N_2} = 2,5$ ммоль/с. В связи с этим скорости кислородных и иодных газовых струй за сопловой решеткой можно считать приблизительно равными. Средняя расчетная скорость газа в измерительной ячейке за сопловой решеткой равнялась примерно 40 м/с. Доля $O_2(a)$ на выходе генератора синглетного кислорода составляла $\eta_a = [N_a] / [N_{O_2}] \approx 60 \pm 10 \%$, а сте-

пень утилизации Cl_2 в генераторе превышала 95 %. (N_a, N_{O_2} - концентрации $O_2(a)$ и кислорода во всех электронных состояниях).

Результаты и их обсуждение

Исследовалась газовая смесь, близкая по составу к активной среде ХКЛ. Измерения показали, что спектр её излучения в области длин волн $\lambda = 480 \div 820$ нм представлен в основном широкополосным излучением молекулярного йода с максимумом интенсивности при $\lambda \approx 580$ нм. Его излучение перекрывает ряд полос люминесценции кислорода. В области длин волн $\lambda = 750 \div 800$ нм интенсивность излучения йода слабее интенсивности излучения кислорода на переходах (6-8). На рис.2 представлены значения интенсивности сигналов I регистрирующей аппаратуры в интервале значений длин волн $\lambda = 757 \div 785$ нм для двух значений начальной доли молекулярного йода $\varphi_{I_2} = G_{I_2} / G_{Cl_2}$: для верхней кривой $\varphi_{I_2} = 0,83 \%$, для нижней кривой $\varphi_{I_2} = 0,31 \%$ (G_{I_2} – расход I_2) при давлениях газа в генераторе синглетного кислорода $P_z \approx 35$ мм

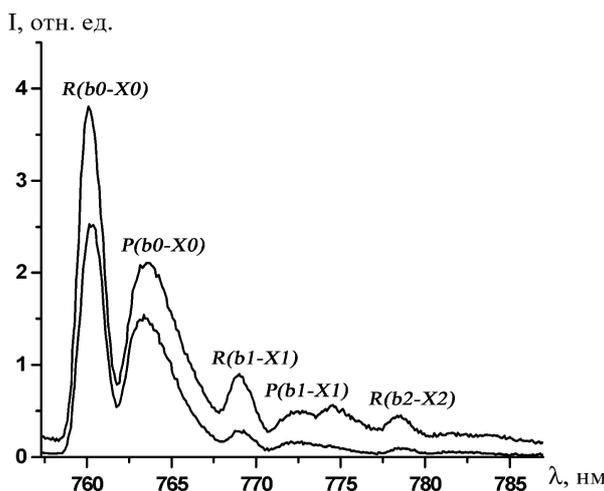


Рис.2. Интенсивность излучения I в относительных единицах в зависимости от длины волны λ при следующих условиях: $N_2:O_2:H_2O=100:100:4$, $P_2 \approx 35$ мм рт. ст., $P_3 \approx 3$ мм рт. ст., $L_c = 5$ см, доля йода $\eta_{I_2} = 0,83\%$ для верхней кривой и $\eta_{I_2} = 0,31\%$ для нижней кривой. $R(b_i-X_i)$, $P(b_i-X_i)$ - контуры R и P полос излучения молекулы кислорода $O_2(b, v=i) \rightarrow O_2(X, v'=i) + h\nu$, где i - номер колебательного уровня

рт. ст., в измерительной ячейке $P_3 \approx 3$ мм рт. ст., на расстоянии $L_c = 5$ см от среза соплового блока вдоль по потоку. На рисунке символами $R(b_i-X_i)$ и $P(b_i-X_i)$ обозначены контуры R и P вращательных ветвей для трех электронно-колебательно-вращательных переходов (6-8) молекулы O_2 (i - номер колебательного уровня). Регистрация спектров излучения производилась с разрешением по длинам волн 0,5 нм.

Полоса излучения с центром при $\lambda=762$ нм принадлежит переходу (6), и ее интенсивность намного превосходит интенсивность переходов с центрами при $\lambda=771$ нм (процесс (7)) и $\lambda=780$ нм (процесс (8)). Для перехода (8) интенсивность излучения в P -ветви сравнима с шумами регистрирующей аппаратуры. На контур перехода $P(b1-X1)$ накладывается дополнительная полоса излучения с центром при $\lambda \approx 774$ нм. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением начальной доли молекулярного йода ζ_{I_2} . Полосы излучения переходов (6-8) в R -ветвях отчетливо видны и не перекрываются другими полосами излучения.

Интенсивность излучения $bi-Xi$ -ой поло-

сы I_{bi-Xi} пропорциональна произведению $\sigma_m^3 q_{ii} N_{bi}$ [1], где σ_m - волновое число m -го перехода, N_{bi} - концентрация кислорода $O_2(b, v=i)$, q_{ii} - фактор Франка-Кондона. Найдем отношение концентраций колебательно-возбужденных молекул на первом N_{b1} и втором N_{b2} колебательных уровнях к концентрации на нулевом уровне N_{b0} :

$$\eta_{b1} = \frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_6^3 I_{R(b1-X1)} q_{0,0}}{\sigma_7^3 I_{R(b0-X0)} q_{1,1}};$$

$$\eta_{b2} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_6^3 I_{R(b2-X2)} q_{0,0}}{\sigma_8^3 I_{R(b0-X0)} q_{2,2}},$$

где $I_{R(b_i-X_i)}$ - значение интенсивности сигнала R -ветви для $v=i$. Значения $\sigma_6^3 q_{0,0} = 2,103 \cdot 10^{12}$, $\sigma_7^3 q_{1,1} = 1,729 \cdot 10^{12}$ и $\sigma_8^3 q_{2,2} = 1,373 \cdot 10^{12}$ взяты из [9].

На рис.3 представлены экспериментальные зависимости относительной населенности $O_2(b)$ на 1-ом ζ_{b1} и на 2-ом колебательном уровне ζ_{b2} от начального относительного содержания молекулярного йода ζ_{I_2} на расстоянии 5 см от среза соплового блока вдоль по потоку при давлениях газа в генераторе синглетного кислорода $P_2 \approx 35$ мм рт. ст., в измерительной ячейке $P_3 \approx 3$ мм рт. ст. Результаты наших экспериментов показывают, что максимальная доля колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ составила 22 % и 10 % соответственно для первого и второго колебательных уровней при содержании йода в кислородном потоке около 1 %. Дальнейшее увеличение η_{I_2} приводит к незначительному падению ζ_{b1} и ζ_{b2} .

Скорость реакции (2) намного выше скорости реакции (1). Поэтому заселение колебательных уровней $O_2(b)$ происходит в основном в реакции (2). Разница в энергиях элект-

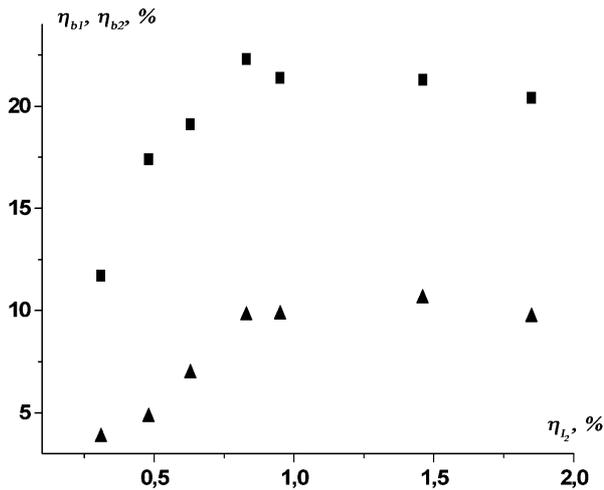
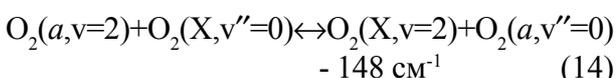
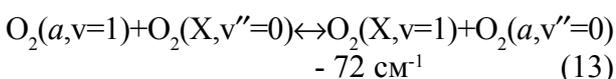
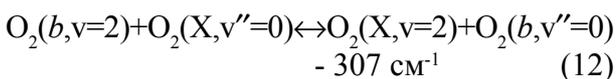
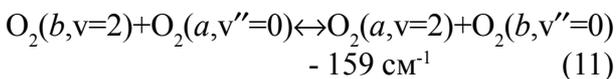
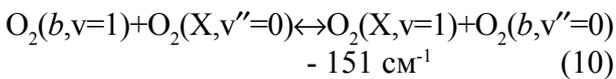
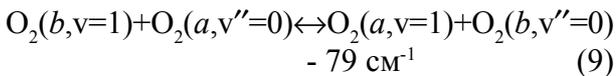


Рис.3. Относительная населенность электронно-возбужденного кислорода $O_2(b)$ на первом η_{b1} (■) и на втором η_{b2} (▲) колебательных уровнях в зависимости от относительного начального содержания I_2 в кислороде при $P_a \approx 35$ мм рт. ст., $P_{I_2} = 3$ мм рт. ст., $L_c = 5$ см

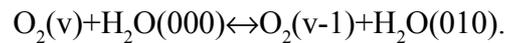
ронного возбуждения между начальным и конечным продуктами процесса (2) составляет 2364 см^{-1} . Распределение выделяющейся энергии по продуктам реакции неизвестно. Будем предполагать, что вероятности образования $O_2(b)$ с $v=0, 1$ и 2 равны $\tilde{\alpha}_{b0}, \tilde{\alpha}_{b1}$ и $\tilde{\alpha}_{b2}$ соответственно. Перераспределение колебательных квантов энергии между молекулами кислорода $O_2(a), O_2(b)$ и $O_2(X)$ наиболее эффективно осуществляется в ходе следующих ЕЕ-энергообменных процессов:



В [10, 11] измерены константы скорости ЕЕ-обмена $O_2(b, v=1,2)$ с молекулами $O_2(X)$

(процессы (10) и (12)). Они нашли, что $K_{10} = 1,52 \cdot 10^{-11} > K_{12} = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ и связывают это с более высоким значением дефекта энергии в процессе (12).

Отличительной особенностью кислородной среды является низкая скорость VV и VT-релаксации на компонентах активной среды ХКЛ – O_2, N_2, H_2O . Убыль колебательных квантов энергии из колебательного резервуара кислорода осуществляется преимущественно в ходе VV-обмена с молекулами воды H_2O [7]:



В эксперименте были обнаружены высокие концентрации колебательно-возбужденного кислорода $O_2(b, v=1$ и $2)$. Заселение этих состояний осуществляется по двум каналам. Первый канал – это возбуждение данных состояний в реакции пулинга (2). Второй канал – обмен колебательными квантами энергии в ходе ЕЕ-процессов (9-12). Вклад второго канала тем выше, чем выше средний запас колебательных квантов у молекул кислорода.

Квазистационарные концентрации колебательно-возбужденных молекул кислорода $O_2(a), O_2(b)$ и $O_2(X)$ определяются в основном протеканием быстрых ЕЕ энергообменных процессов (9-12). В этих условиях доли колебательно-возбужденного $O_2(b)$ с $v=1$ $\eta_{b1} = N_{b1}/N_{b0}$ и с $v=2$ $\eta_{b2} = N_{b2}/N_{b0}$ могут быть определены с хорошей точностью из следующих уравнений:

$$\zeta_{b1} = \frac{\gamma_{b1} K_3 \eta_w}{K_9^+ \eta_{a0} (1 + \beta_1 R)} + \exp(114/T) \left[\frac{1 + \beta_1 R \exp(-104/T)}{1 + \beta_1 R} \right] \zeta_{a1} \quad (15)$$

$$\zeta_{b2} = \frac{\gamma_{b2} K_3 \eta_w}{K_{11}^+ \eta_{a0} (1 + \beta_2 R)} + \exp(229/T) \left[\frac{1 + \beta_2 R \exp(-213/T)}{1 + \beta_2 R} \right] \zeta_{a2} \quad (16)$$

где $\eta_w = N_w/N_{O_2}$; $\eta_{a0} = N_{a0}/N_{O_2}$;

$$\eta_{X0} = N_{X0} / N_{O_2} ; \eta_{a1} = N_{a1} / N_{a0} ;$$

$$\eta_{a2} = N_{a2} / N_{a0} ; R = N_{X0} / N_{a0} ;$$

$$\epsilon_1 = K_{10}^- / K_9^- \approx K_{10}^+ / K_9^+ ;$$

$$\epsilon_2 = K_{12}^- / K_{11}^- = K_{12}^+ / K_{11}^+ .$$

Первые слагаемые в уравнениях (15) и (16) определяют долю колебательно-возбужденного $O_2(b)$, обусловленную возбуждением в реакции пулинга (2). Вторые слагаемые определяют долю $O_2(b, v=1,2)$, обусловленную перераспределением колебательных квантов энергии между молекулами $O_2(a)$, $O_2(b)$ и $O_2(X)$ в ходе быстрых ЕЕ-обменных процессов (9-14). Константы скоростей ЕЕ-обмена между молекулами $O_2(b)$ и $O_2(a)$ в процессах (9) и (11) не известны. Но дефект энергии в процессе (9) меньше, чем в аналогичном процессе (10). То же справедливо для процессов (11) и (12). Тенденция к увеличению скорости с уменьшением дефекта энергии реакции ЕЕ-обмена, отмеченная в [10, 11], указывает, что $K_{10}^- / K_9^- < 1$ и $K_{12}^- / K_{11}^- < 1$. Дефект энергии в процессах (10) и (11) практически одинаков: 151 и 159 $см^{-1}$. Можно предположить, что $K_{11}^+ \approx K_{10}^+$.

Проанализируем полученные уравнения (15) и (16). В условиях проведенных экспериментов $\zeta_{b1} \approx 0,22$; $\zeta_{b2} \approx 0,1$; $\zeta_w \approx 0,04$; $\zeta_{a0} \approx 0,5$; $R \approx 1$; $T \approx 400$ К. В этих условиях вклад первых слагаемых $\leq 0,01$, даже при $\gamma_{b1} = \gamma_{b2} = 1$. Значения выражений в квадратных скобках во вторых слагаемых в (15) и (16) близки к единице. С учетом вышесказанного можно написать следующие приближенные соотношения:

$$\zeta_{b1} \approx \zeta_{a1} \exp(114/T) \text{ и } \zeta_{b2} \approx \zeta_{a2} \exp(229/T)$$

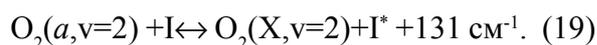
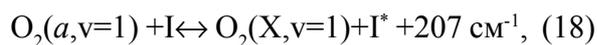
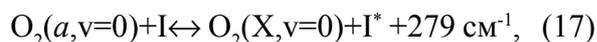
Отсюда доли колебательно-возбужденного синглетного кислорода составляют $\zeta_{a1} \approx 17\%$ и $\eta_{a2} \approx 6\%$. Средний запас колебательных квантов в исследуемой нами кислородно-йодной среде $\eta_v = \sum_n n \eta_n \geq 30\%$ (η_n - доля колебательно-возбужденного O_2 на n -ом

колебательном уровне, $n=1, 2, 3 \dots$).

Расчеты

С целью определения влияния колебательно-возбужденного синглетного кислорода на работу ХКЛ был проведен расчет пороговой доли $\eta \Delta_{\Delta}^{th}$, т.е. доли молекул синглетного кислорода $O_2(a)$, при которой коэффициент усиления равен нулю. Общепринятое значение этой величины около 15% при $T=300$ К. На практике это означает, что активная среда ХКЛ начнет усиливать, когда доля молекул синглетного кислорода превысит 15%.

Колебательно-возбужденные молекулы синглетного кислорода $O_2(a, v=1)$ и $O_2(a, v=2)$ наряду с $O_2(a, v=0)$ будут участвовать в инвертировании лазерного перехода в ХКЛ в процессах



Константы скорости реакций (18) и (19) неизвестны. С ростом номера колебательно-го уровня уменьшаются значения дефектов энергии и констант равновесия в процессах (17-19). Спин-орбитальный переход атома йода будет инвертирован в каждом из процессов (17-19), если соответствующие пороговые доли синглетного кислорода будут: для (17) – 15%; для (18) – 20%; для (19) – 26%. В данной работе показано, что концентрация молекул колебательно-возбужденного $O_2(a)$ на первом и втором уровнях существенна. Суммарная пороговая доля $O_2(a)$ должна быть выше общепринятого значения.

Коэффициент усиления активной среды ХКЛ g рассчитывается по формуле

$$g = \frac{7}{12} \sigma \left(N_{I^*} - \frac{1}{2} N_I \right) = \frac{7}{24} \sigma N_{I_0} (3\eta_{I^*} - 1),$$

где σ - поперечное сечение индуцированного излучения N_{I^*} , N_I - концентрация атомарного йода I^* , I соответственно, N_{I_0} - суммарная концентрация атомов йода, $\eta_{I^*} = N_{I^*} / N_{I_0}$. Для квазистационарных условий при условии $g=0$ были получены

формулы для расчета пороговой доли синглетного кислорода на нулевом, первом и втором колебательных уровнях:

$$\eta_{a1} = \frac{\eta_1 \eta_{a0}}{K_{p13}(\eta_0 - \eta_{a0}) + \eta_{a0}}, \quad (20)$$

$$\eta_{a2} = \frac{\eta_2 \eta_{a0}}{K_{p14}(\eta_0 - \eta_{a0}) + \eta_{a0}}, \quad (21)$$

$$\eta_{\Delta 0}^{th} = \frac{\eta_0 - 2\gamma_1 K_{p18} \eta_{a1}}{2K_{p17} + 1} + \frac{\gamma_1(\eta_1 - \eta_{a1}) - 2\gamma_2 K_{p19} + \gamma_2(\eta_2 - \eta_{a2})}{2K_{p17} + 1}. \quad (22)$$

В этом выражении $\gamma_i = K_{i8}^- / K_{i7}^-$, $\gamma_2 = K_{i9}^- / K_{i7}^-$, K_{pi} – константа равновесия i -ого процесса, $\eta_{\Delta 0}^{th}$ – пороговая доля синглетного кислорода на нулевом колебательном уровне.

На рис.4 представлены рассчитанные из уравнений (20-22) суммарные пороговые доли синглетного кислорода в зависимости от концентрации колебательно-возбужденного кислорода. Отношение η_1 к η_2 приняли равным 7/3. Как видно из рисунка, значения пороговой доли увеличиваются с ростом доли колебательно-возбужденных молекул O_2 . От значений γ_1 и γ_2 , т.е. отношений неизвестных констант K_{i8} и K_{i9} к известной K_{i7} , пороговая доля зависит очень слабо. На рис.5 представлены зависимости коэффициента усиления от доли колебательно-возбужденного кислорода во всех электронных состояниях. Содержание колебательно-возбужденного кислорода в активной среде ХКЛ слабо влияет на значение коэффициента усиления среды.

Заключение

Эмиссионная методика позволяет обнаруживать колебательно-возбужденный кислород и определять его количественное содержание в активной среде ХКЛ. Полосы излучения электронно-колебательно-вращательных переходов молекулы кислорода (6-8) попадают в область длин волн видимого диапазона, где интенсивность излучения молекулярного иода на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$ минимальна. В области реакционной зоны за сопловым блоком на расстоянии по потоку несколько сантиметров, где

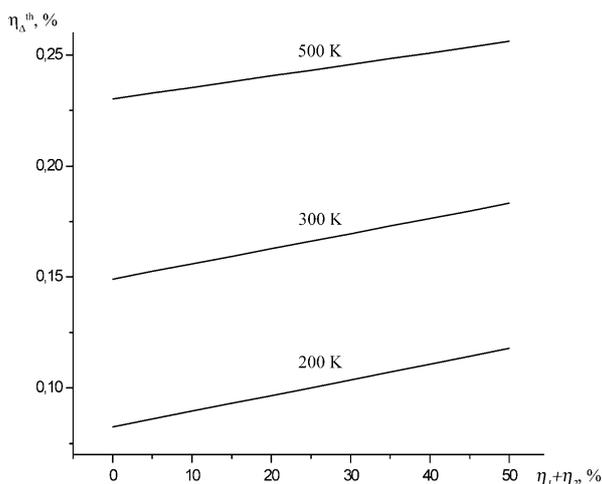


Рис.4. Суммарная пороговая доля синглетного кислорода в зависимости от относительного содержания колебательно-возбужденного кислорода в смеси для трех значений температуры среды при $\eta_1:\eta_2=7:3$

еще высока концентрация I_2 , интенсивность излучения на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$ одного порядка с интенсивностью излучения полос (7-8). Это обстоятельство не позволило провести измерения в области диссоциации I_2 . В $O_2(a)$ -I среде, близкой по составу к активной среде ХКЛ, относительное содержание колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ достигало в экспериментах $\eta_{b1} \approx 22\%$ для первого колебательного уровня и $\eta_{b2} \approx 10\%$ для второго. Максимальное содержание $O_2(b,v)$ было зафиксировано при относительном начальном содержании I_2 в кислороде около 1%. Относительное содержание колебательно-возбужденного кислорода слабо падает вдоль координаты по потоку.

Возбуждение колебательных уровней O_2 осуществляется в процессах (2) и (3). Из-за быстрого

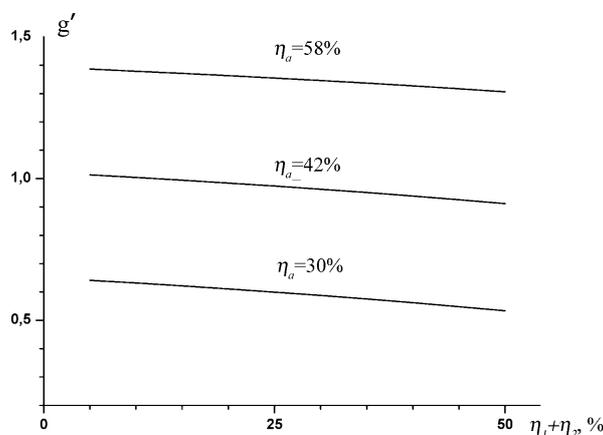


Рис.5. Расчетные значения отнормированного коэффициента усиления $g' = 24g / (7\sigma N_{I_0})$ в зависимости от относительного содержания колебательно-возбужденного кислорода в смеси для трех значений η_a при $\eta_1:\eta_2 = 7:3$

ЕЕ-обмена энергией в процессах (9-14) степень колебательного возбуждения молекул кислорода $O_2(X)$, $O_2(a)$ и $O_2(b)$ практически одинакова. Используя измеренные экспериментально относительные населенности $O_2(b) - \eta_{b1}$ и η_{b2} из уравнений (15) и (16) можно найти относительные населенности синглетного кислорода на $v=1$ и $v=2$. Для состава среды $N_2:O_2:I_2:H_2O=100:100:1:4$, парциального давления кислорода около 1,5 мм рт. ст. и $T \approx 400$ К максимальные относительные населенности синглетного кислорода составили для первого уровня примерно 17%, а для второго примерно 6%.

Таким образом, впервые на основе эмиссионной методики экспериментально показано, что средний запас колебательных квантов молекул кислорода в активной среде ХКЛ достигает 30 %. Этот факт является еще одним аргументом в пользу модели диссоциации I_2 , в которой колебательно-возбужденный кислород участвует в заселении промежуточных электронно-возбужденных состояний иода $I_2(A')$ и $I_2(A)$.

В теоретические модели ХКЛ необходимо включать процессы с участием колебательно-возбужденных молекул O_2 . Реакции (4) и (5) могут играть важную роль в процессе диссоциации I_2 . Расчеты показывают, что пороговая доля синглетного кислорода оказывается на несколько процентов выше общепринятого значения, если учитывать влияние колебательно-возбужденного кислорода. Коэффициент усиления активной среды ХКЛ слабо уменьшается с ростом концентрации $O_2(a, v)$. К сожалению, в процессах (2) и (3) неизвестно распределение выделяющейся энергии между продуктами реакции. Неизвестны и значения констант скоростей процессов (4, 5, 9, 11, 18 и 19). Эти причины усложняют теоретическое моделирование кинетических процессов в ХКЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schurath U.* The energy pooling reaction $2 O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^1\Sigma)$; Formation, Relaxation, and Quenching of vibrationally excited $O_2(^1\Delta)$ // *J.Photochem.* 1975. V.4.
2. *Thomas R.G.O., Thrush B.A.* Energy transfer in the quenching of singlet molecular oxygen. II. The rates of formation and quenching of vibrationally excited molecules // *Proc. R. Soc. Lond.* 1977. V.356.
3. *Thomas R.G.O., Thrush B.A.* Energy transfer in the quenching of singlet molecular oxygen. II. Application of statistical theory // *Proc. R. Soc. Lond.* 1977. V.356.
4. *Аязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л.* Колебательная заселенность кислорода и модель диссоциации I_2 в кислородно-иодном лазере // *Краткие сообщения по физике.* 1992. №1, 2.
5. *Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И.* Распределение молекул O_2 по колебательным уровням на выходе генератора синглетного кислорода // *Квантовая электроника,* 2001. Т.31.
6. *Бирюков А.С., Щеглов В.А.* К кинетике процессов в кислородно-иодном лазере // *Квантовая электроника,* 1986. Т.13.
7. *Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И.* Диссоциация I_2 и колебательная кинетика в кислородно-иодном лазере // *Квантовая электроника.* 2000. Т.30.
8. *Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И.* Эффективная генерация химического кислородно-иодного лазера с малым расходом буферного газа // *Квантовая электроника.* 2002. Т.32.
9. *Krupenie P.H.* The spectrum of molecular oxygen // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1972. V.1.
10. *Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G.* Collisional removal of $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1,2)$ by O_2 , N_2 , and CO_2 // *J.Chem.Phys.* 1998. V.109.
11. *Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G.* Collisional removal of $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2,3)$ // *J.Chem.Phys.* 2002. V.116.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF O_2 MOLECULES DISTRIBUTION OVER VIBRATIONAL LEVELS IN $O_2(a^1\Delta_g)$ -I MEDIUM

© 2003 V.N.Azyazov, I.O.Antonov, M.I.Svistun, N.I.Ufimtsev

Samara Branch of Physical Institute named for P.N.Lebedev of Russian Academy of Sciences

Vibrationally excited oxygen in active medium of chemical oxygen-iodine laser (COIL) using emission method was detected for the first time. It is shown that because of fast EE-exchange of energy the mean number of vibrational quanta per one molecule in each of a component $O_2(X^3\tilde{O}_g^-)$, $O_2(a^1\tilde{A}_g)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ is approximately equal and exceeds 30 % in active medium of COIL. Dependencies of the threshold singlet oxygen yield and gain coefficient on the relative population of vibrationally excited oxygen are studied.