

УДК 621.373

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА В ХИМИЧЕСКОМ КИСЛОРОДНО-ЙОДНОМ ЛАЗЕРЕ

© 2004 В.Н. Аяззов¹, И.О. Антонов¹, А.В. Меженин¹, С.Ю. Пичугин¹,
Н.И. Уфимцев¹, А.М. Штеренберг²

¹Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

²Самарский государственный технический университет

Анализ спектров люминесценции молекул кислорода на электронно-колебательно-вращательных переходах $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu') \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu'')$ показал, что в активной среде химического кислородно-йодного лазера заселяются колебательные уровни состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ вплоть до $\nu=5$. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов показало, что в среде кислородно-йодного лазера при тушении одной молекулы синглетного кислорода образуется в среднем 4.5 колебательных кванта молекулы O_2 . Изучены зависимости пороговой доли синглетного кислорода и коэффициента усиления от доли колебательно-возбужденного $O_2(a^1\Delta_g)$. Пороговая доля синглетного кислорода увеличивается с ростом доли колебательно-возбужденного O_2 и может быть на несколько процентов больше, чем считалось ранее. Коэффициент усиления слабо зависит от доли колебательно-возбужденного кислорода.

Введение

Создание химических лазеров на электронных переходах связано с поиском эндотермических реакций, продуктами которых являются электронно-возбужденные молекулы или атомы. Химический кислородно-йодный лазер (ХКЙЛ) – единственный из химических лазеров, действующий на электронном переходе. В ХКЙЛ метастабильные электронно-возбужденные молекулы синглетного кислорода $O_2(a)$ образуются в результате пропускания газообразного хлора через щелочной раствор перекиси водорода. Здесь и далее $O_2(X)$, $O_2(a)$, $O_2(b)$ – молекула кислорода в электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$; I, I* – атом иода в состояниях $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$; $I_2(X)$, $I_2(A')$, $I_2(A)$ – молекула иода в состояниях $X^1\Sigma_g^+$, $A'^3\Pi_{2u}$, $A^3\Pi_{1u}$. Более половины образующихся молекул O_2 находятся в метастабильном синглетном состоянии с энергией возбуждения 7882 см^{-1} . Использование $O_2(a)$ в качестве излучающей частицы в лазере исключено из-за громадного радиационного времени жизни (45 мин). Уникаль-

ное свойство $O_2(a)$ – низкая скорость столкновительной и радиационной дезактивации делает его привлекательным для использования в качестве энергоносителя. Хотя синглетный кислород устойчив к тушащим столкновениям, существует целый ряд реакций, в которых он передает энергию своего возбуждения в резонансных ЕЕ-энергообменных процессах. Обсуждаются две схемы, по которым $O_2(a)$ может эффективно возбуждать верхний лазерный уровень. В первой схеме синглетный кислород возбуждает лазерный переход в ходе одного столкновения. При этом энергия лазерного перехода близка к энергии возбуждения $O_2(a)$. Эта схема реализуется в ХКЙЛ, где в ходе ЕЕ-энергообмена инвертируется спин-орбитальный переход атомарного иода $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I(^2P_{1/2})$ с энергией возбуждения 7603 см^{-1} . Длина волны излучения ХКЙЛ 1315 нм лежит в ближней ИК-области спектра. Во второй схеме электронно-возбужденные частицы образуются в процессе ступенчатого возбуждения. На первой стадии в ходе ЕЕ передачи энергии от $O_2(a)$ заселяется промежуточное возбужденное состояние лазерной частицы. При последую-

щем столкновении с молекулой синглетного кислорода она забрасывается на верхний лазерный уровень. Длина волны лазера, работающего по второй схеме, будет лежать в видимой области спектра.

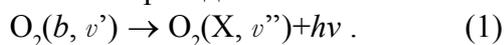
Авторами данной работы впервые было показано [1, 2], что в активной среде ХКЙЛ образуются колебательно-возбужденные молекулы синглетного кислорода на первом и втором колебательных уровнях с энергиями возбуждения 9366 и 10823 см⁻¹ соответственно. Генерация колебательных квантов молекул кислорода в активной среде ХКЙЛ осуществляется за счет релаксации электронной энергии молекул O₂(a) в процессах с участием атомарного иода. Доля колебательно-возбужденных молекул кислорода достигает нескольких десятков процентов. Известно, что колебательное возбуждение эффективно в преодолении энергетических барьеров в столкновительных процессах. Энергия, запасенная в колебаниях молекулы синглетного кислорода, может в значительной мере покрывать разницу в энергиях между синглетным кислородом и лазерной частицей и тем самым обеспечивать необходимые скорости накачки. Задача создания химического лазера на основе электронно- и колебательно-возбужденных молекул кислорода требует более тщательного исследования процессов формирования и дезактивации электронно-колебательно-возбужденных состояний в кислородно-иодной среде. Исследования в этом направлении сталкиваются со сложностью детектирования колебательно-возбужденных молекул кислорода из-за отсутствия у молекулы O₂ собственного дипольного момента. Моделирование кинетических процессов в кислородно-иодной среде осложнено отсутствием понимания механизма диссоциации иода в среде лазера.

В данной работе с помощью эмиссионного метода в проточной системе низкого давления было произведено детектирование колебательно-возбужденного кислорода в активной среде ХКЙЛ. Впервые были обнаружены колебательно-возбужденные молекулы кислорода в состоянии O₂(b,x) вплоть до x=5. Предложен механизм заселения этих состояний. Из сравнения экспериментальных

и расчетных результатов оценили среднее число колебательных квантов, образующихся при тушении одной молекулы СК. Приводятся формулы для расчетов пороговой доли СК и коэффициента усиления среды в зависимости от доли колебательно-возбужденных молекул O₂ в среде ХКЙЛ.

Эксперимент

Регистрацию спектров люминесценции O₂(a)-I смеси проводили на экспериментальной установке, которая была подробно описана в работах [1, 2]. Наблюдения велись за “атмосферными” полосами испускания молекулы O₂, соответствующими электронно-колебательным переходам



Интенсивность линии b_i-X_j пропорциональна выражению $\sigma_m^3 q_{ij} N_{bi}$, где σ_m – волновое число m -ой полосы, q_{ij} – коэффициент Франка-Кондона, соответствующий переходу O₂(b, v') → O₂(X, v''), N_{bi} – концентрация молекул O₂(b, v=i). Значение коэффициентов Франка-Кондона для $i \neq j$ намного ниже, чем для $i=j$. Кроме того, при $v' > v''$ линии сдвигаются в коротковолновую область спектра, где их детектированию мешает люминесценция молекулярного иода. При $v' < v''$ линии попадают в длинноволновую область спектра, где их регистрация затрудняется из-за низкой чувствительности приемников излучения в этой области длин волн. На рис. 1 представлены значения интенсивности сигналов I регистрирующей аппаратуры в интервале значений длин волн $\lambda = 757 \div 785$ нм для двух значений начальной доли молекулярного иода: для верхней кривой $\eta_{I_2} = 0.83\%$, для нижней кривой $\eta_{I_2} = 0.31\%$. На рисунке символами $R(bi-Xi)$ и $P(bi-Xi)$ обозначены контуры R и P вращательных ветвей для электронно-колебательных переходов 0-0, 1-1 и 2-2 молекулы O₂ (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 $b0-X0$. Ее интенсивность намного превосходит интенсивность переходов с центрами при $\lambda = 771$ нм ($b1-X1$) и $\lambda = 780$ нм ($b2-X2$). Для перехода $b2-X2$ ин-

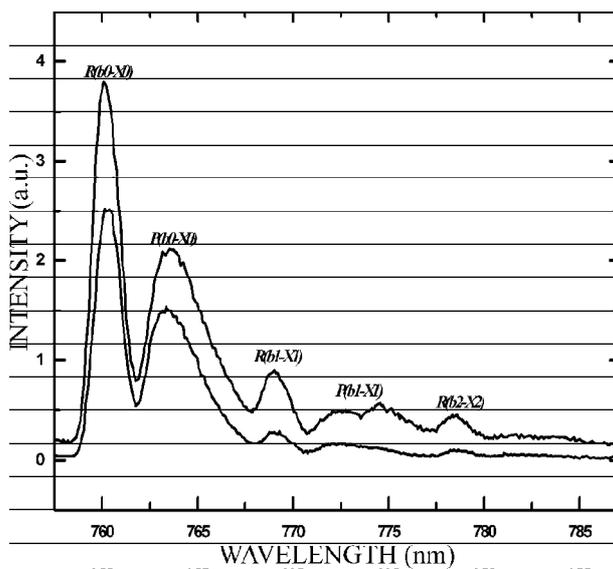


Рис. 1. Распределение интенсивности излучения активной среды ХКЙЛ по длинам волн в области $\lambda = 757\div 785$ нм для следующих условий: $N_2:O_2:H_2O = 100:100:4$, давление $P_c = 3$ Торр,

$\eta_{I_2} = 0.83\%$ для верхней кривой
и 0.31% для нижней кривой

тенсивность излучения в *P*-ветви сравнима с шумами регистрирующей аппаратуры. На контур перехода *P*(*b*1–*X*1) накладывается дополнительная полоса излучения с центром при $\lambda \approx 774$ нм. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением начальной доли молекулярного йода η_{I_2} . *R*-ветви полос излучения переходов 0–0, 1–1 и 2–2 отчетливо видны и не перекрываются другими полосами излучения.

Найдем отношение концентраций колебательно-возбужденных молекул на первом N_{b1} и втором N_{b2} колебательных уровнях к концентрации на нулевом уровне N_{b0} :

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

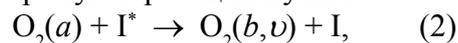
$$\eta_{b2} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_{0,0}^3 I_{R(b2-X2)} q_{0,0}}{\sigma_{2,2}^3 I_{R(b0-X0)} q_{2,2}};$$

где $I_{R(bi-Xi)}$ – значение интенсивности сигнала *R*-ветви для $\nu=i$. Максимальная доля колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ составила $\eta_{b1} = 22\%$ и $\eta_{b2} = 10\%$ соответственно для первого и второго колебательных уров-

ней при относительном начальном содержании молекулярного йода $\eta_{I_2} \approx 0.01$. Было показано, что из-за быстрого ЕЕ-обмена степень колебательного возбуждения молекул кислорода $O_2(X)$, $O_2(a)$ и $O_2(b)$ практически одинакова [1, 2]. Используя измеренные экспериментально относительные населенности $O_2(b) - \eta_{b1}$ и η_{b2} , можно найти относительные населенности синглетного кислорода на $\nu=1$ и $\nu=2$. Для состава среды $N_2:O_2:I_2:H_2O = 100:100:1:4$, парциального давления кислорода ≈ 1.5 Торр и $T \approx 400$ К максимальные относительные населенности синглетного кислорода составили для первого уровня $\approx 17\%$, а для второго $\approx 6\%$.

На рис. 2 приведено распределение интенсивности излучения активной среды ХКЙЛ в области длин волн 680-730 нм. На графике видны полосы переходов $O_2(b, \nu') \rightarrow O_2(X, \nu'')$ 1-0, 2-1, 3-2, 4-3 и 5-4. Коэффициенты Франка-Кондона для данных переходов равны соответственно 0.066, 0.132, 0.193, 0.246 и 0.288. Используя эти значения, можно оценить относительные населенности колебательных уровней состояния $O_2(b)$. Относительные населенности $O_2(b)$ с $\nu=3, 4$ и 5 равны соответственно $1/10, 1/5$ и $1/7$ от населенности $O_2(b, \nu=1)$.

Состояния $O_2(b, \nu=3, 4$ и $5)$ не могут заселяться напрямую в реакции пулинга



поскольку в ней образуются только два колебательных кванта молекулы кислорода. Реакция пулинга (2) – один из основных каналов тушения $O_2(a)$ в ХКЙЛ. В нескольких

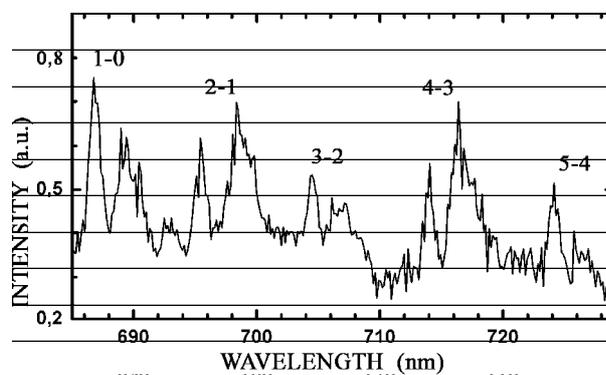
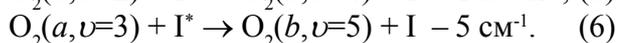
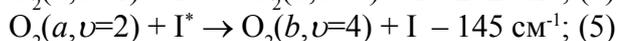
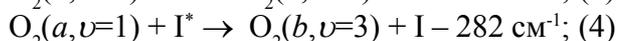
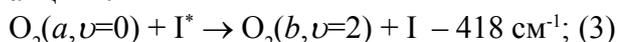


Рис. 2. Распределение интенсивности излучения активной среды ХКЛ по длинам волн в области $\lambda = 684\div 730$ нм:

$P_c = 2.3$ мм рт. ст., $\eta_{I_2} = 0.5\%$

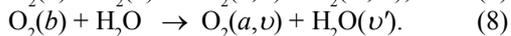
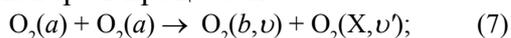
публикациях приводится температурная зависимость константы скорости данной реакции. Рост поступательной энергии частиц приводит к быстрому увеличению константы скорости реакции пулинга (2). Известно, что колебательная энергия, подобно тепловой, может приводить к увеличению скорости реакции. Экспериментально показано, что относительные населенности состояний $O_2(a, v=1, 2 \text{ и } 3)$ в активной среде ХКЙЛ очень велики. Колебательно-возбужденный синглетный кислород может вносить значительный вклад в образование колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ в следующих реакциях:



Значения констант скоростей реакций (4-6) неизвестны. Видно, что дефект энергии в данных реакциях уменьшается с ростом колебательного уровня молекулы $O_2(a)$. Можно предположить, что константы скорости реакций пулинга (3-6) увеличиваются с уменьшением активационного барьера. Это предположение позволяет объяснить наблюдаемую высокую населенность состояний $O_2(b, v=3, 4 \text{ и } 5)$. Таким образом, колебательно-возбужденный кислород может ускорить темп релаксации электронной энергии, отрицательно сказываясь на работе лазера.

Образование $O_2(v)$

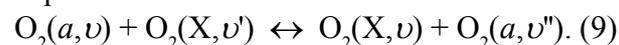
Колебательно-возбужденные молекулы O_2 образуются уже на стадии генерации СК в реакционной зоне генератора синглетного кислорода и на стадии его транспортировки до резонатора в процессах:



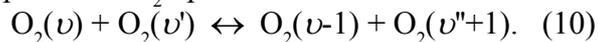
В реакции пулинга (7) образуется колебательно-возбужденный кислород $O_2(b, v)$ с вероятностями выхода $\gamma_{7,0}=0.32$, $\gamma_{7,1}=0.04$ и $\gamma_{7,2}=0.64$. Здесь и далее $\gamma_{j,i}$ – вероятность образования колебательно-возбужденной молекулы кислорода в j -ой реакции на i -ом колебательном уровне. В работе [3] получены простые формулы для расчета относительных населенностей кислорода по колебательным

уровням на выходе генератора синглетного кислорода.

При добавлении йода в кислородный поток скорость наработки колебательно-возбужденных молекул O_2 резко возрастает за счет процесса (2). Значения вероятностей образования колебательно-возбужденных молекул кислорода $\gamma_{j,i}$ для реакций (8) и (2) неизвестны. Перераспределение колебательных квантов энергии между тремя электронными состояниями кислорода $O_2(X)$, $O_2(a)$, $O_2(b)$ наиболее эффективно осуществляется в ходе быстрых процессов ЕЕ-обмена, например:



Перераспределение колебательных квантов энергии между колебательными уровнями O_2 происходит в ходе VV'-обмена



Отличительной особенностью кислородной среды является низкая скорость VT-релаксации. Преобразование колебательной энергии O_2 в тепловую осуществляется преимущественно следующим образом [3]. На первом этапе кислород передает колебательную энергию молекуле воды в ходе VV'-обмена



На втором этапе колебательная энергия передается в поступательные степени свободы в процессе



Необходимо учесть, что наряду с процессом (11) колебательно-возбужденные молекулы воды образуются в быстром процессе



Экспериментально было найдено, что средний запас колебательных квантов молекул кислорода $\eta_v = N_v/N_{ox}$ составляет около 0.01-0.02 на выходе генератора СК [3] и 0.3-0.4 в активной среде ХКЙЛ [1, 2]. Здесь и далее $N_v = \sum_i iN_i$ – суммарное число колебательных квантов кислорода в единице объема, N_i – концентрация колебательно-возбужденных молекул O_2 на i -ом колебательном уровне, N_{ox} – общая концентрация кислорода. Сравнивая экспериментальные значения

η_v с расчетными, оценим среднее число колебательных квантов O_2 , образующихся при тушении молекулы синглетного кислорода в активной среде ХКЙЛ $n_v = \sum_{j,i} i\gamma_{j,i}$. Общее

количество колебательных квантов молекулы O_2 в единице объема N_v находится из следующего балансного уравнения:

$$\frac{dN_v}{dt} = (\gamma_{2,1} + 2\gamma_{2,2} + \gamma_{8,2} + 2\gamma_{8,2} + 3\gamma_{8,3})K_2 N_a N_{I^*} - K_{11} N_v N_w + K_{11}^- N_{ox} N_w. \quad (14)$$

где N_{I^*} , N_a , N_w – концентрация атомов I^* , молекул $O_2(a)$ и H_2O , соответственно; t – время; K_j , K_j^- – константа скорости j -го прямого и обратного процесса, соответственно. Первый член в правой части уравнения (14) эффективно учитывает скорость образования колебательных квантов в процессах (8) и (2).

Входящую в уравнение (14) величину суммарного числа колебательных квантов молекул воды в единице объема N_w найдем из баланса их образования в процессах (11) и (13) и тушения в процессе (12). Учтем, что VV-обмен энергией между изгибной $H_2O(010)$ и валентной $H_2O(001)$ модами $H_2O(001) + H_2O(000) \leftrightarrow H_2O(000) + H_2O(020)$ происходит гораздо быстрее, чем VT-релаксация колебаний валентных мод. Из-за этого колебательные кванты молекулы H_2O аккумулируются преимущественно на изгибной моде. Можно полагать также, что в процессе (13) в итоге образуются 4 колебательных кванта на изгибной моде молекулы H_2O . С учетом этого было получено следующее уравнение для N_w :

$$\frac{dN_w}{dt} = 4K_{14} N_w N_{I^*} + K_{11} N_v N_w - K_{11}^- N_{ox} N_w - K_{12} N_w N_w \quad (15)$$

Преобразование балансных уравнений (14–15) для квазистационарных условий ($dN_v/dt = dN_w/dt = 0$) дает следующие выражения для среднего запаса колебательных квантов молекулы O_2 η_v и молекулы H_2O

$$\eta_{vw} = N_{vw} / N_{ox} :$$

$$\eta_v = \frac{n_v K_2 \eta_a \eta_{I^*} + K_{11}^- \eta_{vw}}{K_{11} \eta_w}; \quad (16)$$

$$\eta_{vw} = \frac{4K_{13} \eta_w \eta_{I^*} + K_{11} \eta_v \eta_w}{K_{11}^- + K_{12} \eta_w}; \quad (17)$$

$$\text{где } n_v = \gamma_{2,1} + 2\gamma_{2,2} + \gamma_{8,1} + 2\gamma_{8,2} + 3\gamma_{8,3},$$

$$\eta_{I^*} = N_{I^*} / N_{ox}, \quad \eta_a = N_a / N_{ox}, \quad \eta_w = N_w / N_{ox}.$$

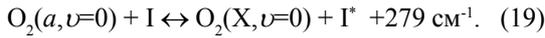
Подстановка (17) в (16) и простые преобразования позволяют получить следующее выражение

$$\eta_v = \frac{n_v K_2 \eta_a \eta_{I^*} (1 + \frac{K_{12}}{K_{11}^-} \eta_w) + 4K_{13} \eta_w \eta_{I^*}}{K_{p11} K_{12} \eta_w^2}, \quad (18)$$

где K_{pi} – константа равновесия j -ого процесса. В экспериментах [1, 2] $\eta_v \approx 0.3$, $\eta_a \approx 0.5$, $\eta_{I^*} \approx 0.01$, $\eta_w \approx 0.03$, $T \approx 400$ К. Константы скорости реакций K_9 , K_{11} , K_{12} и K_{13} равны соответственно 1.8×10^{-13} см³/с ([4]), 1.7×10^{-12} см³/с ([5]), 5×10^{-11} см³/с ([6]) 2.3×10^{-12} см³/с ([7]). Подставляя эти значения в выражение (18), мы установили, что среднее число колебательных квантов, образующихся при тушении одной молекулы синглетного кислорода, составляет $n_v \approx 4.5$.

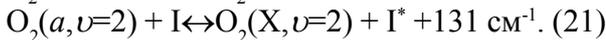
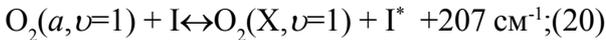
Пороговая доля $O_2(a)$

Коэффициент усиления в активной среде ХКЙЛ на спин-орбитальном переходе $I^* \rightarrow I$ $g = 7\sigma(N_{I^*} - N_I/2)/12$ больше нуля, если относительная населенность синглетного кислорода η_a будет выше некоторого порогового значения $\eta_a^{th} = N_a^{th} / N_{ox}$ (N_a^{th} – пороговая концентрация $O_2(a)$, σ – поперечное сечение индуцированного излучения перехода $I(^2P_{1/2}, F=3) \rightarrow I(^2P_{3/2}, F=4)$). Значение пороговой доли СК определяется из условия $g=0$. Долгое время считалось, что доля колебательно-возбужденных молекул кислорода в среде ХКЙЛ ничтожна. Поэтому полагалось, что инвертирование лазерного перехода в ХКЙЛ осуществляется в основном в процессе:



В этом случае величина пороговой доли СК зависит только от температуры газа T и рассчитывается по формуле $\eta_a^{th} = 1/(2K_{p19} + 1)$, где $K_{p19} = 0.75 \exp(\Delta E_{19}/kT)$ – константа равновесия реакции (19), ΔE_{19} – дефект энергии процесса (19). При комнатной температуре пороговая доля $O_2(a)$ в этом случае составляет 0.15.

Эксперименты [1,2] и расчеты [8] показывают, что доля колебательно-возбужденных молекул кислорода в среде ХКЙЛ существенная. В связи с этим колебательно-возбужденные молекулы $O_2(a, \nu=1)$ и $O_2(a, \nu=2)$ наряду с $O_2(a, \nu=0)$ будут участвовать в инвертировании лазерного перехода в ХКЙЛ в процессах:



Дефект энергии в процессах (20) и (21) уменьшается, а равновесие в процессе передачи электронной энергии смещается влево с ростом x . Увеличение доли колебательно-возбужденных молекул кислорода в среде ХКЙЛ будет приводить к росту пороговой доли СК. Лазерный переход на атоме йода будет инвертирован в процессе (20), если относительная концентрация СК на $\nu=1$ будет равняться $\eta_{a1}=0.2$ и в процессе (21) если $\eta_{a2}=0.26$ при $T=300 \text{ К}$. Суммарная пороговая доля $O_2(a)$ η_a^{th} зависит не только от температуры газа, но и от относительного содержания колебательно-возбужденных молекул кислорода в смеси. Пороговую долю рассчитывали из балансных уравнений, учитывающих процессы накачки (19-21) и ЕЕ-обмена энергией (9) между состояниями $O_2(a)$ и $O_2(X)$.

Зависимости суммарной пороговой доли синглетного кислорода $\eta_a^{th} = \sum \eta_{ai}^{th}$ от относительной концентрации колебательно-возбужденного кислорода $\eta_1 + \eta_2$ для трех значений температуры представлены на рис. 3.

Отношение η_1/η_2 приняли равным 7/3. Как видно из рисунка, значения пороговой доли увеличиваются с ростом доли

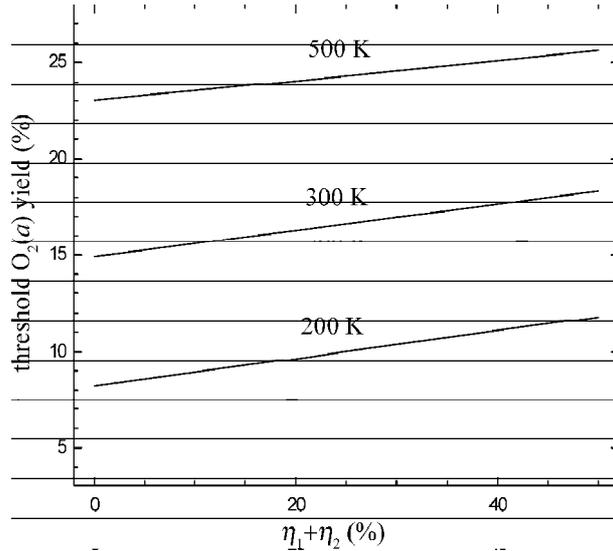


Рис. 3. Рассчитанная зависимость суммарной пороговой доли η_a^{th} от относительной концентрации колебательно-возбужденного кислорода $\eta_1 + \eta_2$, $\eta_1/\eta_2 = 7/3$

колебательно-возбужденных молекул O_2 и могут быть на несколько процентов больше общепринятого значения.

Коэффициент усиления ХКЙЛ

Для расчета коэффициента усиления ХКЙЛ было составлено балансное уравнение для концентрации возбужденных атомов йода N_{I^*} , в котором учитывались только процессы (19–21), так как скорости протекания других процессов в активной среде ХКЙЛ на несколько порядков ниже. Из балансного уравнения выразили относительную стационарную концентрацию возбужденных атомов йода $\theta = N_{I^*}/N_{I_0}$ ($N_{I_0} = N_{I^*} + N_I$, N_I – населенность атомов йода на нижнем уровне):

$$\theta = \frac{K_{p19}\eta_{a0} + K_{p20}\beta_1\eta_{a1} + K_{p21}\beta_2\eta_{a2}}{K_{p19}\eta_{a0} + K_{p20}\beta_1\eta_{a1} + K_{p21}\beta_2\eta_{a2} + (\eta_0 - \eta_{a0}) + \beta_1(\eta_1 - \eta_{a1}) + \beta_2(\eta_2 - \eta_{a2})}, \quad (22)$$

где $\eta_{a0} = \eta_a - \eta_{a1} - \eta_{a2}$, $\beta_1 = K_{20}^-/K_{19}^-$, $\beta_2 = K_{21}^-/K_{19}^-$. Как следует из выражения (22), нормированный коэффициент усиления в ХКЙЛ $g_n = 24g/7\sigma N_{I_0} = (3\theta - 1)$ зависит, кроме температуры, также от относительного содержания колебательно-возбужденных молекул кислорода $\eta_1 + \eta_2$ и от отношения кон-

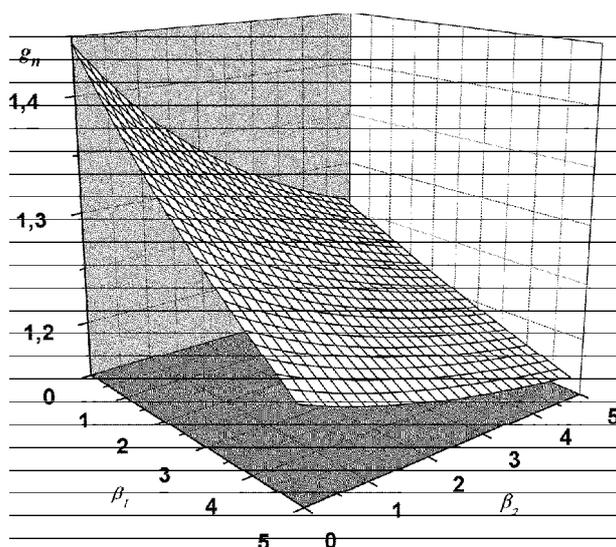


Рис. 4. Зависимость нормированного коэффициента усиления g_n от отношений констант скоростей β_1 и β_2 при $\eta_a=0.6$, $\eta_1+\eta_2=0.3$, $\eta_1/\eta_2=7/3$, $\eta_{12}=0.01$

стант скоростей процессов (19–21). Расчеты показали, что зависимость g_n от $\eta_1+\eta_2$ очень слабая.

Константы скорости реакций (20) и (21) неизвестны. Рис. 4 демонстрирует влияние отношения констант скоростей процессов (19–21) на коэффициент усиления ХКЙЛ.

Величины β_1 и β_2 варьировались в пределах 0.1 – 5. При $K_{19} \gg K_{20}, K_{21}$ вклад колебательно-возбужденного синглетного кислорода в возбуждение лазерного перехода незначителен. Однако это не приводит к падению коэффициента усиления. В этом случае колебательно-возбужденный синглетный кислород служит своеобразным резервуаром энергии. В режиме генерации лазерного излучения по мере убыли концентрации $O_2(a, \nu=0)$ электронная энергия будет эффективно перекачиваться от $O_2(a, \nu=1$ и 2) к $O_2(a, \nu=0)$ в ходе быстрых ЕЕ-обменных процессов (9). При $K_{19} < K_{20}, K_{21}$ вклад процессов (20) и (21) приводит к уменьшению коэффициента усиления из-за относительного роста скоростей этих процессов в обратном направлении.

Заключение

Анализ спектров люминесценции молекул кислорода на электронно-колебательно-вращательных переходах $O_2(b, \nu') \rightarrow O_2(X, \nu'')$ показал, что в активной среде ХКЙЛ заселя-

ются колебательные уровни состояния $O_2(b)$ вплоть до $\nu=5$. Заселение состояний $O_2(b)$ с $\nu=3, 4$ и 5 может осуществляться при взаимодействии молекул $O_2(a, \nu)$ с атомами I^* в реакциях пулинга (4–6). Колебательное возбуждение молекул кислорода может приводить к увеличению скорости релаксации электронной энергии молекул $O_2(a)$ в активной среде ХКЙЛ в процессах пулинга (3–6).

Сравнение расчетных значений среднего запаса колебательных квантов в среде ХКЙЛ с измеренными в [1, 2] показало, что при тушении одной молекулы $O_2(a)$ в процессах (2,8) образуется в среднем $n_\nu \approx 4.5$ колебательных кванта кислорода в активной среде ХКЙЛ. Более высокое значение n_ν в кислородно-йодной среде по сравнению с величиной $n_\nu \approx 4$ на выходе генератора синглетного кислорода [8] можно объяснить дополнительной наработкой колебательных квантов H_2O в процессе (13). Рост населенности $H_2O(010)$ приводит к уменьшению скорости стока колебательной энергии, запасенной в кислороде, в процессе (11). Скорость процесса пулинга (2) увеличивается с ростом температуры. Хорошо известно, что колебательная энергия наряду с тепловой может приводить к увеличению скорости протекания данной реакции. По этой причине полученное оценочное значение n_ν может быть завышенным.

При релаксации молекул $O_2(a)$ в среде ХКЙЛ львиная доля потушенной электронной энергии направляется на возбуждение колебательных состояний кислорода. При тушении одной молекулы синглетного кислорода образуется в среднем 4,5 колебательных кванта энергии кислорода. Незначительно теряя в плотности молекул синглетного кислорода можно получить высокие плотности уже колебательно-возбужденного $O_2(a)$. Может быть создана уникальная среда, в которой до половины молекул O_2 будут электронно- и колебательно-возбуждены. Отличительная особенность молекул O_2 – низкая скорость колебательно-поступательной релаксации на компонентах среды ХКЙЛ. Убыль колебательных квантов энергии кислорода осуществляется в ходе быстрого VV обмена с молекулами воды (11). Можно значительно

увеличить плотность колебательно-возбужденного синглетного кислорода, уменьшая концентрацию паров воды.

Отсутствие данных по константам скоростей процессов (20) и (21) и вероятностям распределения дефекта энергии по продуктам реакций (8) и (2) усложняет моделирование кинетических процессов в ХКЙЛ. Расчеты показывают, что пороговая доля СК в ХКЙЛ зависит не только от температуры газа, но также от доли колебательно-возбужденных молекул кислорода в среде. Значение пороговой доли $O_2(a)$ может быть на несколько процентов выше, чем это считалось ранее. Коэффициент усиления среды слабо зависит от содержания колебательно-возбужденных молекул кислорода в среде ХКЙЛ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ – грант № 04-02-96506.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N. I. Detection of vibrationally excited O_2 in $O_2(a^1\Delta_g) - I$ mixture // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376.
2. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N. I. Experimental and theoretical study of distribution of O_2 molecules over vibrational levels in $O_2(a^1\Delta_g) - I$ mixture // J. Chem. Phys. 2003. V. 119.
3. Азязов 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. № 9.
4. Perram G.P. Approximate analytic solution for the dissociation of molecular iodine in the presence of singlet oxygen // Int. J. Chem. Kinet. 1995. V. 27.
5. Lopez-Puertas M., Zaragoza G., Kerridge B.J., Taylor F.W. Non-local thermodynamic equilibrium model for H_2O 6.3 and 2.7 - μm bands in the middle atmosphere // J. Geophys. Res. 1995. V. 100.
6. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Hess P., Moore C.B. Vibrational relaxation of water vapor // J. Chem. Phys. 1977. V. 67.
7. Burde D.H., McFarlane R.A. Collisional quenching of excited iodine atoms $I(5p^5 2P_{1/2})$ by selected molecules // J. Chem. Phys. 1976. V. 64.
8. Азязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Диссоциация I_2 и колебательная кинетика в кислородно-йодной среде // Квантовая электроника. 2000. № 8.

TRAITS OF ELECTRON-VIBRATIONAL KINETICS OF OXYGEN MOLECULES IN CHEMICAL OXYGEN IODINE LASER

© 2004 V.N. Azyazov¹, I.O. Antonov¹, A.V. Megenin¹, S.Yu. Pichugin¹, N.I. Ufimtsev¹, A.M. Shterenberg²

¹ Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

² Samara State Technical University

The analysis of luminescence spectra of oxygen molecules on the $O_2(b^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v'')$ transitions has shown, that the vibrational levels of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ are formed to the point of $v=5$ in active medium of chemical oxygen iodine laser. Comparison of experimental and calculated results has shown, that 4.5 vibrational quanta of oxygen are formed in the medium of chemical oxygen iodine laser under deactivating one singlet oxygen molecule. Dependencies of threshold of $O_2(a^1\Delta_g)$ yield and gain on relative population of vibrationally excited oxygen are studied. The threshold of $O_2(a^1\Delta_g)$ yield increases with rising of the relative population of vibrationally excited oxygen and can be some percents more than it was considered before. The gain coefficient weakly depends on the relative population of vibrationally excited oxygen.