

СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И КИСЛОРОДНО-ИОДНОЙ СРЕДЫ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

© 2007 А.В. Меженин, В.Н. Аязов, Н.И. Уфимцев, М.В. Воробьев, П.А. Михеев, Е.В. Фомин

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

Получены спектры синглетного кислорода (СК) с разрешением 1 нм, и кислородно-иодной среды с разрешением 1,5 нм вблизи $\lambda=1268$ нм. Относительная концентрация СК на первом колебательном уровне в потоке без йода составила менее 1-2%. Впервые непосредственно проведена регистрация колебательно-возбужденных молекул СК в кислородно-иодной среде. Доля СК на первом колебательном уровне составила 10-15%. Переход энергии СК в колебательные степени свободы наблюдался при добавлении молекулярного йода.

Введение

Одним из ключевых процессов при формировании активной среды химического кислородно-иодного лазера (ХКИЛ) является диссоциация йода в среде синглетного кислорода (СК). Кинетику диссоциации молекулярного йода в СК определяет высокая концентрация возбужденных частиц. К настоящему времени установлено, что диссоциация I_2 в синглетном кислороде – это цепной и двухступенчатый процесс. Однако не ясно, какие возбужденные состояния молекул O_2 в нем задействованы. Имеется большое число экспериментальных результатов, которые не могут быть объяснены на основе широко используемой модели Хайднера и др. [1]. Например, наблюдаемый темп диссоциации йода во многих экспериментах намного выше, чем предсказываемый по данной модели. Ранее впервые было экспериментально зафиксировано существенно неравновесное заселение колебательных уровней кислорода в верхнем электронно-возбужденном состоянии $^1\Sigma$ как на выходе химического генератора синглетного кислорода (ГСК), так и в активной среде ХКИЛ [2]. В связи с этим появились основания считать, что колебательные уровни молекул кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta)$ также неравновесно заселены.

Целью настоящей работы являлась регистрация колебательно-возбужденных молекул кислорода в состоянии $^1\Delta$, что представляет собой серьезную проблему из-за отсутствия у них собственного дипольного момента и боль-

шого радиационного времени жизни и, следовательно, малой интенсивности излучения перехода $O_2(a^1\Delta) \rightarrow O_2(X^3\Sigma)$.

Экспериментальная установка

1. Система приготовления рабочей среды. Отличительной особенностью активной среды ХКИЛ является высокий уровень возбуждения электронных и колебательных степеней свободы ее компонентов. Поэтому кислородно-иодная среда характеризуется спектром излучения, содержащим большое число полос, соответствующих переходам между различными состояниями атомарного и молекулярного йода и кислорода. Возникающая в результате реакций светящаяся область может быть использована для сбора кинетических данных.

Схема проточной системы низкого давления со смешением реагентов представлена на рис. 1. Нарботка молекул $O_2(a^1\Delta)$ осуществлялась в химическом ГСК струйного типа, подробно описанном в [3]. Щелочной раствор перекиси водорода приготавливался в теплоизолированном баке из 1,75 л раствора H_2O_2 (37% вес.) и 1,25 л раствора КОН (14,5 моль/л) и подавался под давлением через инжектор струй в реакционную зону генератора навстречу потоку газообразного хлора. Инжектор состоял из 43 трубочек из нержавеющей стали диаметром 0,5 мм и длиной 25 мм, вставленных в пластину из фторопласта. Объемная скорость откачки в ГСК регулировалась щелевым краном.

Непосредственно к генератору пристыко-

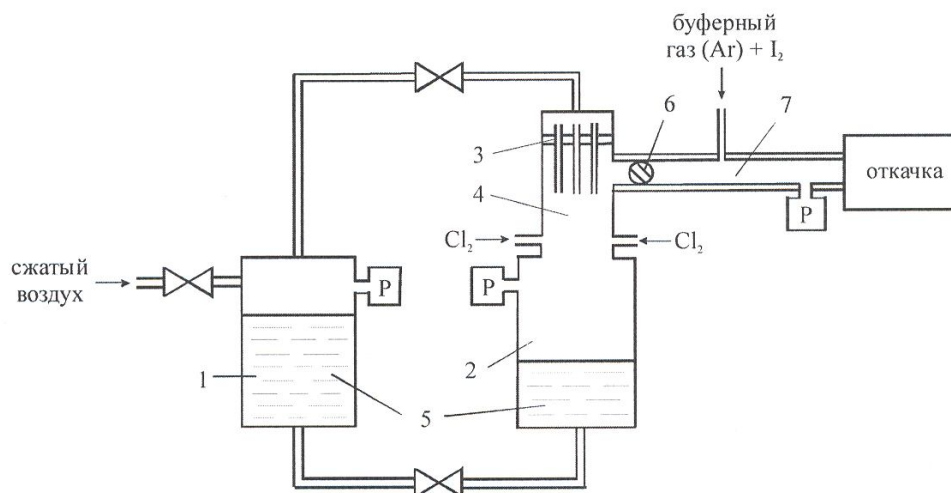


Рис. 1. Система приготовления рабочей среды:

1 – бак высокого давления, 2 – бак сбора раствора, 3 – инжектор струй, 4 – реакционная зона ГСК, 5 – щелочной раствор перекиси водорода, 6 – щелевой кран, 7 – измерительная ячейка; P – датчики давления

вывалась измерительная ячейка, изготовленная из органического стекла. Для регистрации спектров излучения синглетного кислорода и кислородно-йодной среды использовались кюветы различной конструкции. В первом случае ячейка имела цилиндрический канал диаметром 10 мм, с кварцевыми окнами на торцах. Длина канала от места входа газового потока в ячейку до положения выхода составляла 16 см.

Во втором случае тракт имел прямоугольное поперечное сечение: ширина 5 см, высота 1 см. На расстоянии 15,5 см от щелевого крана располагался первый ряд двухрядного инжектора йода. Инжектор представлял собой фторопластовую пластину толщиной 2 мм со вставленными в нее 20 трубками из никеля диаметром 2 мм. В трубках с каждой стороны были прошиты по 5 отверстий диаметром 0,5 мм. В качестве несущего газа для паров йода использовался аргон. Давление в ГСК и ячейке измерялось датчиками типа “Сапфир”. Генератор паров йода и система измерения расхода описаны в [4]. Расход хлора G_{Cl_2} и несущего пары I_2 буферного газа во всех экспериментах составляли $G_{Cl_2} = G_{Ar} = 2,5$ ммоль/с. Длительность пусков определялась запасом щелочного раствора перекиси водорода и составляла от 20 до 50 с. Средняя рас-

четная скорость газа в измерительной ячейке за йодным инжектором при давлении 2,5 Торр и температуре 400 К равнялась ≈ 100 м/с.

2. Система регистрации спектров.

Синглетный кислород обладает большим радиационным временем жизни и, как следствие, имеет низкую интенсивность оптического сигнала в инфракрасном диапазоне. Мощность сигнала, регистрируемого фотоприемником, составляла порядка 10^{-11} Вт.

Аппаратура для регистрации спектров включала следующие устройства: многоволоконный световод (оптический жгут), монохроматор, чувствительный в ИК области спектра фотоприемник, усилитель и персональный компьютер (рис. 2).

Излучение газовой среды проходило через стенку измерительной ячейки и попадало на входной торец световода. При регистрации спектров потока синглетного кислорода световод располагался с торца кюветы, чтобы улавливать световой поток от большего объема, а при регистрации спектров кислородно-йодной среды – сбоку от измерительной ячейки. По оптоволокну свет поступал в монохроматор МДР-12 и далее на фотодетектор ADC403L, охлаждаемый жидким азотом.

В измерительную цепочку был включен



Рис. 2. Система регистрации спектров.

усилитель постоянного тока У7-1 с полосой пропускания 0-1000 Гц. Выбранный усилитель обеспечивал 10-кратный запас по быстродействию и максимальный коэффициент усиления 80 дБ. Для сбора и обработки информации использовался персональный компьютер с платой АЦП PCI-6013 с быстродействием до 200 кГц. Управление платой осуществлялось программой, написанной в пакете LabView 7.0.

3. Метод повышения отношения сигнал/шум. При получении спектров возникло две основных проблемы – “повышение отношения сигнал/шум и устранение дрейфа нуля, источниками которого были фотоприемник и усилитель постоянного тока. Незначительно уменьшить дрейф нуля фотоприемника удалось, соблюдая определенный режим работы, “перед экспериментами прибор выдерживался охлажденным в течение часа для стабилизации его характеристик. Однако без специальных методов обработки отношение сигнал/шум (S/N) составляло ~1.

Для повышения отношения сигнал/шум в оптический тракт был включен механический прерыватель – металлический диск с равномерно расположенными по окружности отверстиями. С датчика положения прерывателя в компьютер поступал синхроимпульс, что позволяло разделять данные, соответствующие открытому и закрытому состояниям системы регистрации.

Далее осуществлялась программная обработка. Вычислялось среднее арифметическое данных, записанных в соответственные временные интервалы в течение периода. Затем рассчитывались средние величины сигнала, соответствующие полупериодам открытия и закрытия прерывателя. Они представляли собой соответственно значения “сигнал + шум” и “шум”. Разность этих двух величин определяла значение сигнала в течение всего периода. Для сглаживания выбросов на графиках при окончательной обработке спектров применялся метод скользящего среднего. После окончательной обработки значение S/N составляло ~40.

Результаты эксперимента

Проведенные эксперименты позволили получить эмиссионные спектры СК и кисло-

родно-йодной среды вблизи перехода $O_2(a^1\Delta, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma, v=0)$ с наиболее интенсивной линией на длине волны $\lambda=1268$ нм. Спектр излучения синглетного кислорода в потоке без йода был снят без применения специальных методов обработки сигнала с разрешением 1 нм [5]. Сравнение с модельным спектром позволило определить, что доля колебательно-возбужденного СК на первом уровне составляет менее 1-2%.

Эмиссионный спектр кислородно-йодной среды, полученный с разрешением 1,5 нм, показан на рис. 3. Модельный спектр рассчитывался на основе сведений, содержащихся в базе данных по молекулярной спектроскопии HITRAN [6], следующим образом:

1) определялись энергии вращательных уровней как сумма энергии нижнего уровня и частоты перехода;

2) находилась относительная населенность уровней согласно распределению Больцмана для задаваемой температуры;

3) умножением населенностей на соответствующие вероятности спонтанного излучения рассчитывались интенсивности линий;

4) из полученного линейчатого спектра сверткой с инструментальным контуром монохроматора находился модельный спектр.

Аппаратной функцией монохроматора являлся треугольник, поскольку в экспериментах входная и выходная прямоугольные щели выставлялись одинакового размера. Ширина инструментального контура на полувысоте определялась дисперсией и шириной щелей монохроматора. Удовлетворительное совпадение расчетного и экспериментального спектров достигалось при температуре среды 400К.

Для определения расчетной относительной концентрации колебательно-возбужденных молекул синглетного кислорода в исходный спектр были добавлены линии излучения перехода СК в основное состояние с колебательного уровня $v=1$ на колебательный уровень $v=1$, полученные смещением линий основного перехода $O_2(a^1D) \rightarrow O_2(X^3S)$ на $72,88$ см⁻¹ вправо и масштабированием.

Экспериментально полученный спектр, содержал неидентифицированную полосу с центром на $\lambda=1293$ нм. Засветка спектра СК этой полосой справа приводила к несовпадению с модельным спектром.

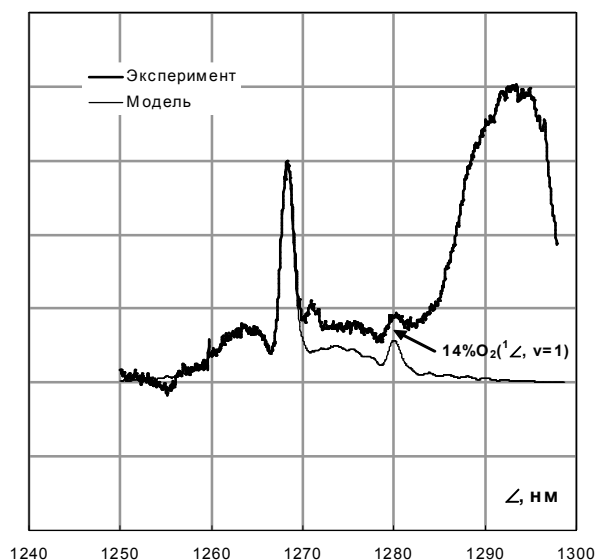


Рис. 3. Спектр кислородно-йодной среды вблизи $\lambda=1268$ нм, зарегистрированный на расстоянии 3 см по потоку от инжектора йода ($T=400$ К). На присутствие колебательно-возбужденного СК указывает пик на $\lambda=1280$ нм

Выводы

Сравнение экспериментальных спектров, снятых с высоким разрешением, с полученными расчетным путем показало, что доля синглетного кислорода в потоке без йода на первом колебательном уровне составляет менее 1-2%, а в кислородно-йодной среде – 10-15%. Данный факт свидетельствует о том, что заселение первого колебательного уровня существенно неравновесно. При добавлении в поток СК небольших концентраций молекулярного йода происходит переход энергии синглетного кислорода в колебательные степени свободы.

Эта работа поддержана грантом Учебно-научного комплекса Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heidner III R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. Chain-reaction mechanism for I_2 dissociation in the $O_2(^1D)$ -I atom laser // J. Phys. Chem.. 1983. V. 87.
2. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S. Yu., Ufimtsev N.I. Detection of vibrationally excited O_2 in $O_2(a^1D_g)$ -I mixture // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376.
3. Азязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. Струйный генератор $O_2(^1D)$ с давлением кислорода до 13,3 кПа // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. №2.
4. Азязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Эффективная генерация химического кислородно-йодного лазера с малым расходом буферного газа // Квантовая электроника. 2002. Т.32. № 9.
5. Воробьев М.В., Уфимцев Н.И., Меженин А.В. Регистрация спектра излучения синглетного кислорода в ИК области спектра // Третий самарский региональный конкурс-конференция научных работ студентов и молодых исследователей по оптике и лазерной физике / Сборник конкурсных докладов, Самара, 24-25 ноября 2005. Москва: РИИС ФИАН, 2005.
6. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Chris Benner D., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K. et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2005. V. 96. No.2.

EMISSION SPECTRA OF SINGLET OXYGEN AND OXYGEN-IODINE MEDIUM IN NEAR INFRARED

© 2007 A.V. Mezhenin, V.N. Azyazov, N.I. Ufimtsev, M.V. Vorob'yov, P.A. Mikheev, Ye.V. Fomin

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

Singlet oxygen (SO) spectra with resolution of 1 nm and oxygen-iodine medium spectra with resolution of 1,5 nm near $\lambda=1268$ nm have been recorded. The relative concentration of SO on the first vibrational level in the flow without iodine was less than 1-2%. Vibrationally-excited SO molecules in the oxygen-iodine medium were registered directly for the first time. The yield of SO on the first vibrational level was 10-15%. Transfer of SO energy in vibrational degrees of freedom was observed when molecular iodine was added.