

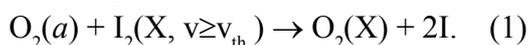
ДИССОЦИАЦИЯ I₂ И СКОРОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ЙОДА В СРЕДЕ КИСЛОРОДНО-ЙОДНОГО ЛАЗЕРА

© 2008 С.Ю. Пичугин

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

Получены выражения для эффективных констант скорости дезактивации молекул I₂(X, v ≥ v_{th}) в среде кислородно-йодного лазера. Рассчитаны величины данных констант для v_{th} = 30 при столкновениях молекул йода с молекулами O₂ и N₂ с учетом процесса диссоциации I₂.

Релаксация электронной энергии в активной среде кислородно-йодного лазера (КИЛ) приводит к неравновесной заселенности колебательных уровней молекул O₂ и I₂. Колебательно возбужденные молекулы кислорода и йода могут играть важную роль в процессах формирования активной среды КИЛ, особенно при диссоциации I₂ [1]. В [2] было обнаружено, что в активной среде КИЛ образуются колебательно возбужденные молекулы кислорода на первом и втором колебательных уровнях. Генерация колебательных квантов молекул кислорода в активной среде КИЛ осуществляется за счет релаксации электронной энергии молекул синглетного кислорода O₂(a) в процессах с участием атомов йода в состоянии ²P_{1/2} (обозначаемых далее I*). Известно, что атомы I* с большой скоростью тушатся молекулами I₂(X): I* + I₂(X) → I + I₂(X, v) (константа скорости около 3 · 10⁻¹¹ см³/с). Поэтому естественно ожидать, что в среде КИЛ молекулы йода будут колебательно возбуждены в достаточно большой степени. В работах [3-4] экспериментально исследована заселенность колебательных уровней I₂(X) в смесях, содержащих синглетный кислород. Было показано, что колебательные уровни молекул йода в таких средах существенно неравновесно заселены. При этом молекулы I₂(X, v), находящиеся на колебательных уровнях не ниже некоторого порогового значения v_{th}, могут диссоциировать при столкновениях с молекулами синглетного кислорода:



Минимальное значение v_{th}, при котором

сумма колебательной и электронной энергии молекул I₂(X, v) и O₂(a) превышает энергию диссоциации I₂(X) (12440 см⁻¹), равно 23. Обычно полагается, что v_{th} = 30 – в этом случае молекулы I₂(X, v ≥ v_{th}) при столкновениях с молекулами синглетного кислорода попадают сразу на разлетный терм I₂. Таким образом, при нахождении скорости диссоциации йода в среде КИЛ весьма актуальным является определение скорости дезактивации молекул I₂(X, v ≥ v_{th}) в данной среде.

Обозначим как N_{I_{2A}} суммарную концентрацию молекул I₂(X, v) с v ≥ v_{th}. Очевидно, что скорость изменения N_{I_{2A}} при столкновениях молекул йода с молекулами компоненты М среды КИЛ будет определяться скоростью изменения концентрации молекул I₂(X, v_{th}) за счет обмена колебательными квантами с молекулами йода, находящимися на колебательном уровне v_{th} - 1:

$$\frac{dN_{I_{2A}}}{dt} = \sum_M [K_M(v_{th}-1 \rightarrow v_{th})N_{I_2}(v_{th}-1) - K_M(v_{th} \rightarrow v_{th}-1)N_{I_2}(v_{th})]N_M, \quad (2)$$

где K_M(v → w) – константа скорости процесса I₂(X, v) + M → I₂(X, w) + M. Обозначим как K_M^A эффективную константу скорости дезактивации молекул I₂(X, v ≥ v_{th}) при столкновении с молекулами М:

$$\frac{dN_{I_{2A}}}{dt} = -K_M^A N_{I_{2A}} N_M.$$

Учитывая выражение (2) находим тогда:

$$K_M^A = \frac{K_M(v_{th} \rightarrow v_{th}-1)N_{I_2}(v_{th}) - K_M(v_{th}-1 \rightarrow v_{th})N_{I_2}(v_{th}-1)}{N_{I_{2A}}}. \quad (3)$$

В расчетах предполагалось, что газовый

поток на входе в лазерный реактор состоит из молекулярного кислорода в электронных состояниях X³S, a¹D, b¹S с концентрациями N_X, N_a, N_b, паров воды с концентрацией N_w, молекулярного йода в основном электронном состоянии I₂(X,¹S) с концентрацией N₁₂ и буферного газа. Рассматриваем поток с постоянным поперечным сечением в предположении мгновенного смешения. Уравнения, описывающие изменение относительных концентраций компонент z_i (концентраций, деленных на концентрацию кислорода) и температуры потока, имеют следующий вид [5]:

$$\frac{d\eta_a}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (-2K_1\eta_a^2 - 2K_3\eta_a^2 - K_{44}\eta_a\eta_{I^*} - K_{40}\eta_a\eta_I + K_{41}\eta_X\eta_{I^*} -$$

$$+ K_5\eta_b\eta_w + K_{22}\eta_b\eta_{I_2} + K_9\eta_b\eta_{CO_2} - K_d\eta_{I_2,a}\eta_a - K_{95}\eta_{a1}\eta_{I_2} - K_{96}\eta_{a2}\eta_{I_2}$$

$$- K_{25}\eta_a\eta_A - K_{25}\eta_a\eta_{A'} + K_{95}\eta_X\eta_{A'} + K_{96}\eta_X\eta_A),$$

$$\frac{d\eta_b}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (K_1\eta_a^2 + K_{44}\eta_a\eta_{I^*} - K_3\eta_b\eta_w - K_{21}\eta_b\eta_{I_2} - K_{22}\eta_b\eta_{I_2} - K_9\eta_b\eta_{CO_2}),$$

$$\frac{d\eta_{I^*}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (-K_{44}\eta_a\eta_{I^*} + K_{40}\eta_a\eta_I - K_{41}\eta_X\eta_{I^*} - K_{43}\eta_X\eta_{I^*} - K_{33}\eta_{I_2}\eta_{I^*} -$$

$$- K_{48}\eta_b\eta_{I^*}),$$

$$\frac{d\eta_A}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (K_{95}\eta_{a1}\eta_{I_2} - K_{95}\eta_X\eta_{A'} - K_{25}\eta_a\eta_A - K_{28}\eta_a\eta_w - K_{29}\eta_A\eta_B),$$

$$\frac{d\eta_{A'}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (K_{96}\eta_{a2}\eta_{I_2} - K_{96}\eta_X\eta_A - K_{25}\eta_a\eta_A - K_{28}\eta_a\eta_w - K_{29}\eta_A\eta_B),$$

$$\frac{d\eta_{I_2}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (-K_{21}\eta_b\eta_{I_2} + K_{28}(\eta_A + \eta_{A'})\eta_w + K_{29}^B(\eta_A + \eta_{A'})\eta_B -$$

$$- K_{95}\eta_{a1}\eta_{I_2} - K_{96}\eta_{a2}\eta_{I_2} + K_{95}\eta_X\eta_{A'} + K_{96}\eta_X\eta_A - K_d\eta_{I_2,a}\eta_a)$$

$$\frac{d\eta_{ox1}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (\gamma_{1,1}K_1\eta_a^2 + \gamma_{1,44}K_{44}\eta_a\eta_{I^*} + \gamma_{1,43}K_{43}\eta_X\eta_{I^*} -$$

$$- K_{95}\eta_{a1}\eta_{I_2} + K_{95}\eta_X\eta_{A'} + \gamma_{1,5}K_5\eta_b\eta_w + G_{VV}^1 + G_w^1),$$

$$\frac{d\eta_{ox2}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (\gamma_{2,1}K_1\eta_a^2 + \gamma_{2,44}K_{44}\eta_a\eta_{I^*} + \gamma_{2,43}K_{43}\eta_X\eta_{I^*} -$$

$$- K_{96}\eta_{a2}\eta_{I_2} + K_{96}\eta_X\eta_A + \gamma_{2,5}K_5\eta_b\eta_w + G_{VV}^2 + G_w^2),$$

$$\frac{d\eta_{ox3}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (\gamma_{3,5}K_5\eta_b\eta_w + G_{VV}^3 + G_w^3),$$

$$\frac{d\eta_{ox4}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (G_{VV}^4 + G_w^4),$$

$$\frac{d\eta_{w1}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \{\beta_{1,48}K_{48}\eta_w\eta_{I^*} + \beta_{1,5}K_5\eta_b\eta_w + K_{85}\eta_w\eta_w -$$

$$- K_{85}\eta_{w1} \exp(\Delta E/kT) - K_{94}\eta_{w1}\eta_w + K_{94}\eta_w^2 \exp(-E_w/kT)\},$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{(C_p^{O_2} + C_p^B)U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (q_1K_1\eta_a^2 + q_{44}K_{44}\eta_a\eta_{I^*} + q_{43}K_{43}\eta_X\eta_{I^*} + q_5K_5\eta_b\eta_w + q_{33}K_{33}\eta_{I_2}\eta_{I^*} +$$

$$+ q_{48}K_{48}\eta_w\eta_{I^*} + q_{22}K_{22}\eta_b\eta_{I_2} + q_{94}K_{94}\eta_{a1}\eta_w + q_{28}K_{28}\eta_w(\eta_A + \eta_{A'}) + q_{29}K_{29}^B\eta_B(\eta_A + \eta_{A'})).$$

Здесь $\eta_{a1} = 1.1\eta_a\eta_{ox1}$; $\eta_{a2} = 1.15\eta_a\eta_{ox2}$; $\eta_{a3} = 1.2\eta_a\eta_{ox3}$;

$$K_1 = 9.5 \times 10^{-28} T_{eff}^{3.8} \exp(700/T_{eff}); \quad K_{44} = 4 \times 10^{-24} T_{eff}^{3.8} \exp(700/T_{eff});$$

$$T_{eff} = T^s T_v^{1-s}; \quad T_v = \frac{E_j}{k \ln(1 + I/\eta_v)}; \quad \eta_v = \eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3 + 4\eta_4,$$

s – параметр феноменологической модели Парка, в расчетах полагалось, что s = 0,6.

G_{VV}^I и G_w^I – члены, учитывающие VV-обмен между молекулами кислорода и колебательный обмен между молекулами O₂ и H₂O соответственно.

Уравнения для относительных населенностей η_v молекул йода, находящихся на v-ом колебательном уровне, имеют следующий вид.

Для 1 ≤ v < v_{th} :

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \{\gamma_v K_{33}\eta_{I_2}\eta_{I^*} + \sum_M [K_M(v+1 \rightarrow v)\eta_{v+1} + K_M(v-1 \rightarrow v)\eta_{v-1} -$$

$$- K_M(v \rightarrow v-1)\eta_v - K_M(v \rightarrow v+1)\eta_v]\eta_M\},$$

для v ≥ v_{th} :

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \{\gamma_v K_{33}\eta_{I_2}\eta_{I^*} + \sum_M [K_M(v+1 \rightarrow v)\eta_{v+1} + K_M(v-1 \rightarrow v)\eta_{v-1} -$$

$$- K_M(v \rightarrow v-1)\eta_v - K_M(v \rightarrow v+1)\eta_v]\eta_M - K_d\eta_v\eta_a\},$$

где γ_v – вероятность образования в реакции I* + I₂(X) → I + I₂ колебательно возбужденных молекул йода I₂(X,v), K_d – константа скорости процесса (1). Индексы I*, I обозначают атомы йода в электронных состояниях ²P_{1/2} и ²P_{3/2}; A' и A – молекулы йода в электронных состояниях A'³P_{2u} и A³P_{1u}; 0 обозначает начальные значения. В приведенных уравнениях N_{ox} – концентрация молекул кислорода; U – скорость газового потока; q_j – энергетический эффект j-ой реакции; C_p^{O2}, C_p^B – молярные теплоемкости O₂ и буферного газа В (В = N₂, He, CO₂); η_{oxi} – относительная концентрация молекул кислорода на i-ом колебательном уровне (i=0,1,2,3,4); η_{wI} – доля молекул H₂O(010) в кислороде; γ_{I,j} – вероятности возбуждения i-го колебательного уровня молекулы O₂ в j-ом; β_{I,j} – среднее количество колебатель-

ных квантов изгибной моды молекул воды, возбуждаемых в j -ом процессе; $\Delta E = E_w - E_j$, E_w и E_j – колебательные энергии молекул $H_2O(010)$ и $O_2(a, x=1)$. Нумерация констант скоростей соответствует нумерации процессов в стандартном пакете кинетических процессов в химическом КИЛ [6], кроме этого номерами 95 и 96 обозначены процессы $O_2(a, v=1) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + I_2(A')$ и $O_2(a, v=2) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + I_2(A)$ соответственно. В расчетах полагается: $K_{95} = 2 \cdot 10^{-12}$ см³/с, $K_{96} = 3 \cdot 10^{-11}$ см³/с [1].

В расчетах предполагалось, что в процессе тушения I^* на $I_2(X)$ молекулы $I_2(X, v)$ образовывались на уровнях $v \geq 25$ с вероятностями $\gamma_v = a_v \gamma$, где γ – суммарная вероятность образования молекул $I_2(X, v \geq 25)$ в реакции $I^* + I_2(X) \rightarrow I + I_2(X, v)$, а значения находились из рис. 7 работы [7]. Для оценки значения воспользуемся данными работы [4]. Квазистационарная концентрация молекул $I_2(X, v \geq 25)$, очевидно, находится из условия равенства скорости образования таких молекул и скорости их убыли за счет процессов колебательной релаксации и диссоциации. Измеренная в [4] концентрация молекул $I_2(X, v \geq 25)$ составляла около 10^{12} см⁻³. Полагая, что константа скорости диссоциации I_2 в процессе $I_2(X, v \geq 25) + O_2(a) \rightarrow 2I + O_2(X)$ составляет $3 \cdot 10^{-11}$ см³/с, находим с учетом условий эксперимента [4], что $\gamma \approx 0,1$.

Используя выражение (3) были рассчитаны эффективные константы скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq 30)$ при столкновениях с молекулами O_2 и N_2 в среде, характерной для химического КИЛ: $O_2:N_2 = 1:1$ мм рт.ст., $T = 300$ К. Были получены следующие значения: $K_{O_2}^A \approx 3 \cdot 10^{-12}$ см³/с и $K_{N_2}^A \approx 4 \cdot 10^{-12}$ см³/с, что в 2,2 раза меньше аналогичных констант, рассчитанных в работе [7]. Заметим, что значения $K_{O_2}^A$ и $K_{N_2}^A$ зависят от используемого в расчетах значения константы скорости диссоциации (считалось, что $K_d = 3 \cdot 10^{-11}$ см³/с). В частности, если положить $K_d = 0$, значения $K_{O_2}^A$ и $K_{N_2}^A$ вырастут в 1,6 раза, а

при $K_d = 3 \cdot 10^{-10}$ см³/с расчетные значения эффективных констант скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq 30)$ в указанной среде снизятся в 4 раза.

Итак, в настоящей работе получены выражения для эффективных констант скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq v_{th})$ в среде КИЛ и рассчитаны величины данных констант при $v_{th} = 30$ в ходе столкновений молекул йода с молекулами O_2 и N_2 с учетом всех основных кинетических процессов КИЛ. Получены следующие значения:

$K_{N_2}^A \approx 4 \cdot 10^{-12}$ см³/с и $K_{O_2}^A \approx 3 \cdot 10^{-12}$ см³/с, что в 2,2 раза меньше эффективных констант скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq 30)$, рассчитанных ранее в [7]. Такое расхождение в значениях найденных констант в основном обусловлено тем, что в работе [7] при вычислении не учитывался процесс диссоциации I_2 . Таким образом, скорость диссоциации молекулярного йода существенным образом влияет на эффективную скорость дезактивации колебательно высоковозбужденных молекул I_2 в среде КИЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. Т. 31.
2. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N. I. Detection of vibrationally excited O_2 in $O_2(I) - I$ mixture // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376.
3. Van Benthem M.H., Davis S.J. Detection of vibrationally excited I_2 in the iodine dissociation region of chemical oxygen-iodine lasers // J.Phys.Chem. 1986. V. 90.
4. Barnault B., Bouvier A.J., Pigache D., Bacis R. Absolute measurements of the $I_2(X)$ high vibrational levels in the oxygen-iodine reaction // Journal de Physique IV. 1991. V.1.
5. Azyazov V. N., Pichugin S. Yu. Model of I_2 dissociation in COIL medium taking into account interaction of vibrationally excited iodine and singlet oxygen molecules // Proceedings of SPIE. 2007. V.6611.

6. 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.
7. Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. Inelastic collision dynamics of vibrationally excited I_2 // *J.Chem.Phys.* 1997. V.106.

I_2 DISSOCIATION AND DEACTIVATION RATE OF VIBRATIONALLY EXCITED IODINE IN THE MEDIUM OF OXYGEN IODINE LASER

© 2008 S.Yu. Pichugin

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

The expressions of effective deactivation rate constants for $I_2(X, v \geq v_{th})$ molecules in the medium of oxygen-iodine laser was found. The values of these constants for $v_{th} = 30$ at collisions iodine molecules with O_2 and N_2 molecules taking into account the I_2 dissociation process was calculated.