

УДК 621.373

## ДВУХУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ $I_2$ В СРЕДЕ КИСЛОРОДНО-ИОДНОГО ЛАЗЕРА

© 2010 С.Ю.Пичугин

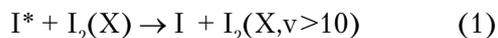
Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Поступила в редакцию 29.01.2010

Разработана эквивалентная двухуровневая модель колебательного возбуждения и релаксации молекул йода в среде кислородно-йодного лазера с учетом диссоциации  $I_2$ . В этой модели система уравнений для населенностей молекул  $I_2(X, v)$ , находящихся на колебательных уровнях с  $v = 0 - 45$ , сведена к двум уравнениям для суммарных населенностей молекул йода, находящихся соответственно на колебательных уровнях с  $v = 11 - 24$  и  $v > 24$ . С учетом условий, характерных для среды химического кислородно-йодного лазера, найдены эффективные константы скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  при столкновении с молекулами  $N_2$  и  $O_2$ .

Ключевые слова: кислородно-йодный лазер, колебательное возбуждение и релаксация молекул  $I_2$ .

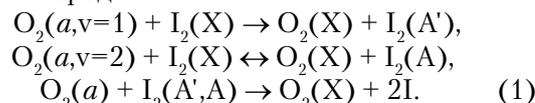
Как известно, в активной среде кислородно-йодного лазера (КИЛ), работающего на переходе  $I(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ , имеет место существенная неравновесная заселенность электронных и колебательных состояний молекул  $O_2$  и  $I_2$  [1-7]. Колебательно возбужденные молекулы йода  $I_2(X, v)$  и синглетного кислорода  $O_2(a, v)$  могут играть важную роль в кинетике процессов, связанных с диссоциацией  $I_2$  [8-16]. Состояния  $I_2(X, v > 20)$  являются промежуточными в стандартной модели диссоциации йода в среде КИЛ [13]. Молекулы  $I_2(X, v > 20)$  образуются в основном в ходе тушения возбужденных атомов йода  $I(^2P_{1/2})$  (обозначаемых далее  $I^*$ ) на  $I_2$ . В данной модели вероятности  $\gamma(v)$  возбуждения  $v$ -го колебательного уровня  $I_2(X)$  при взаимодействии  $I^* + I_2(X)$  являются очень важными параметрами. В работах [9-12] были оценены вероятности возбуждения  $\gamma(v)$  при сравнении расчетных значений населенностей колебательных уровней молекул йода с их величинами, измеренными в экспериментах [5-7]. Было выяснено, что в ходе реакции



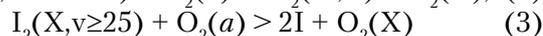
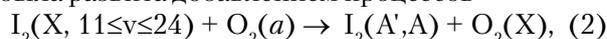
вероятность образования молекул  $I_2(X, v \geq 25)$  составляет  $\gamma(v \geq 25) \approx 0.1-0.2$ , а суммарная вероятность прямого возбуждения молекул йода на колебательные уровни с 15 по 23 равна 0.8-0.9.

В работах [8-10] была разработана обобщенная многоканальная модель диссоциации молекул йода в среде КИЛ. Каналы диссоциации  $I_2$ , в которых промежуточными состояниями являются электронно возбужденные молекулы  $I_2(A', A)$ , являются доминирующими. В модели

[8], которая получила название ЛАН-модель (Lilinfeld-Azyazov-Heaven) [15], в ходе диссоциации молекул  $I_2$  состояния  $I_2(A')$  или  $I_2(A)$  образуются при столкновениях молекул йода с колебательно возбужденными молекулами синглетного кислорода:



В [9-10] упомянутая модель диссоциации  $I_2$  была развита добавлением процессов



и некоторых других с учетом найденных вероятностей колебательного возбуждения молекул йода  $\gamma(v)$ . При этом для учета процессов (1) – (3) в [9-10] решалась система уравнений, описывающих изменение населенностей молекул  $I_2(X, v)$  на каждом колебательном уровне от  $v=0$  до  $v=45-47$ .

В работе [17] были получены выражения для эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, v \geq v_{th})$  в среде химического КИЛ и рассчитаны величины данных констант при  $v_{th} = 30$  в ходе столкновений молекул йода с молекулами  $O_2$  и  $N_2$ . Введение в рассмотрение упомянутых эффективных констант позволяет значительно упростить расчет скорости релаксации колебательно возбужденных молекул  $I_2(X)$ . В настоящей работе используется методика [17] для разработки эквивалентной двухуровневая модели колебательного возбуждения и релаксации молекул йода с учетом процессов (1) – (3).

Обозначим как  $N_1$  суммарную концентрацию молекул  $I_2(X, v)$  с  $v_1 \leq v \leq v_2$  а как  $N_2$  – суммарную концентрацию молекул  $I_2(X, v)$  с  $v \geq v_2 + 1$ . Очевидно, что скорость изменения  $N_1$  в результате VT-обмена при столкновениях молекул

Пичугин Сергей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.  
E-mail: theor@fian.smr.ru

йода с молекулами компонента М среды КИЛ будет определяться скоростью изменения концентраций молекул  $I_2(X, v_1)$  и  $I_2(X, v_2)$  в этих столкновениях за счет обмена колебательными квантами с молекулами  $I_2(X, v)$ , находящимися на колебательных уровнях  $v_1-1$  и  $v_2+1$ :

$$\frac{dN_1}{dt}(VT) = \sum_M [K_M(v_1-1 \rightarrow v_1)N_{I_2}(v_1-1) - K_M(v_1 \rightarrow v_1-1)N_{I_2}(v_1) + K_M(v_2+1 \rightarrow v_2)N_{I_2}(v_2+1) - K_M(v_2 \rightarrow v_2+1)N_{I_2}(v_2)]N_M \quad (4)$$

Здесь  $N_{I_2}(v)$  – концентрация молекул  $I_2(X, v)$ ,  $K_M(v \rightarrow w)$  – константа скорости процесса  $I_2(X, v) + M \rightarrow I_2(X, w) + M$ . Аналогично скорость изменения  $N_2$  в результате VT-обмена при столкновениях молекул йода с молекулами компонента М будет определяться скоростью изменения концентрации молекул  $I_2(X, v_2+1)$  за счет обмена колебательными квантами с молекулами  $I_2(X, v)$ , находящимися на колебательных уровнях  $v_2$ :

$$\frac{dN_2}{dt}(VT) = \sum_M [K_M(v_2 \rightarrow v_2+1)N_{I_2}(v_2) - K_M(v_2+1 \rightarrow v_2)N_{I_2}(v_2+1)]N_M \quad (5)$$

Обозначим как  $K_{2 \rightarrow 1}^M$  эффективную константу скорости дезактивации молекул  $I_2(X, v \geq v_2+1)$  при столкновении с молекулами М:

$$\frac{dN_2}{dt}(VT) = - \sum_M K_{2 \rightarrow 1}^M N_2 N_M \quad (6)$$

Учитывая выражение (5) находим тогда:

$$K_{2 \rightarrow 1}^M = \frac{K_M(v_2+1 \rightarrow v_2)N_{I_2}(v_2+1) - K_M(v_2 \rightarrow v_2+1)N_{I_2}(v_2)}{N_2}$$

Так как  $K_M(v-1 \rightarrow v) = K_M(v \rightarrow v-1) \exp(-\Delta E_v/kT)$ , где  $\Delta E_v$  – разница между энергиями молекул  $I_2(X, v)$ , находящихся на уровнях  $v$  и  $v-1$ ,  $T$  – температура газовой среды, получаем:

$$K_{2 \rightarrow 1}^M = \frac{K_M(v_2+1 \rightarrow v_2)[N_{I_2}(v_2+1) - \exp(-\Delta E_{v_2+1}/kT)N_{I_2}(v_2)]}{N_2} \quad (7)$$

Принимая во внимание (5) – (6) выражение (4) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN_1}{dt}(VT) = - \sum_M K_{1 \rightarrow 0}^M N_1 N_M + \sum_M K_{2 \rightarrow 1}^M N_2 N_M,$$

где  $K_{1 \rightarrow 0}^M$  – эффективная константа скорости дезактивации молекул  $I_2(X, v_1 \leq v \leq v_2)$  при столкновении с молекулами компонента М среды КИЛ:

$$K_{1 \rightarrow 0}^M = \frac{K_M(v_1 \rightarrow v_1-1)[N_{I_2}(v_1) - \exp(-\Delta E_{v_1}/kT)N_{I_2}(v_1-1)]}{N_1} \quad (8)$$

Из сравнения результатов расчетов с экспе-

риментальными данными ранее были получены следующие значения суммарных вероятностей образования молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  в реакции (1), обозначаемых соответственно  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ :  $\Gamma_1 \approx 0.9$  и  $\Gamma_2 \approx 0.1$  [9-12].

Очевидно, что уравнения, описывающие изменение суммарных концентраций  $N_1$  и  $N_2$  молекул  $I_2(X)$ , находящихся на колебательных уровнях с  $11 \leq v \leq 24$  и  $v \geq 25$ , с учетом процессов (1) – (3) и процессов VT-обмена можно теперь записать в следующем виде:

$$\frac{dN_1}{dt} = \Gamma_1 K_1 N_{I^*} N_{I_2} - K_2 N_a N_1 - \sum K_{1 \rightarrow 0}^M N_1 N_M + \sum K_{2 \rightarrow 1}^M N_2 N_M; \quad (9)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_2 K_1 N_{I^*} N_{I_2} - K_3 N_a N_2 - \sum K_{2 \rightarrow 1}^M N_2 N_M \quad (10)$$

Здесь  $K_{1 \rightarrow 0}^M$  и  $K_{2 \rightarrow 1}^M$  – эффективные константы скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  при столкновении с молекулами компонента М среды КИЛ. Их значения могут быть рассчитаны по формулам (7) – (8) при  $v_1 = 11$  и  $v_2 = 24$ . Заметим, что как показывают расчеты, суммарная концентрация молекул йода, находящихся на колебательных уровнях ниже одиннадцатого, достигает минимальных значений, меньших общей концентрации  $I_2$  всего лишь на несколько процентов. Таким образом, вместо системы большого числа уравнений для населенностей молекул  $I_2(X, v)$  ( $0 \leq v \leq 45$ ) [9] в расчетах можно использовать только уравнение для общей концентрации  $I_2$  и уравнения (9) – (10) для суммарных населенностей  $N_1$  и  $N_2$  молекул йода, находящихся соответственно на колебательных уровнях с  $11 \leq v \leq 24$  и  $25 \leq v \leq 45$ .

В настоящей работе проведены расчеты эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  при столкновении с молекулами  $N_2$  и  $O_2$  в среде, характерной для химического КИЛ:  $O_2(a):O_2:N_2 = 0.5:0.5:1$  мм рт.ст.,  $T = 300$  К. Предполагалось, что газовый поток на входе в лазерный реактор состоит из молекулярного кислорода в электронных состояниях  $X^3\Sigma$ ,  $a^1\Delta$ ,  $b^1\Sigma$ , паров воды, молекулярного йода в основном электронном состоянии  $I_2(X)$  и буферного газа  $N_2$ . Основные процессы в среде химического КИЛ, учитывающиеся в рас-

**Таблица 1.** Расчетные эффективные константы скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  в среде химического КИЛ при различных значениях  $K_2$

$K_2, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{1 \rightarrow 0}^{N_2}, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{1 \rightarrow 0}^{O_2}, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{2 \rightarrow 1}^{N_2}, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{2 \rightarrow 1}^{O_2}, \text{см}^3/\text{с}$
$10^{-12}$	$2.4 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-12}$	$2.5 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-13}$
$3 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-12}$	$1.8 \times 10^{-12}$	$3.3 \times 10^{-13}$	$2.6 \times 10^{-13}$
$6 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-12}$	$1.6 \times 10^{-12}$	$4.1 \times 10^{-13}$	$3.2 \times 10^{-13}$
$10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-12}$	$1.35 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-13}$	$4 \times 10^{-13}$

четах, и константы их скоростей приведены в табл. 1. работы [10]. Константы скорости VT-релаксации молекул  $I_2(X)$  с учетом линейной зависимости от номера колебательного уровня были взяты из работы [18]. Значения эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  при столкновении с молекулами  $N_2$  и  $O_2$  были рассчитаны по формулам (7) – (8). При этом решалась система уравнений для концентраций компонент среды химического КИЛ, населенностей молекул  $I_2(X, v)$  ( $0 \leq v \leq 45$ ) и температуры газового потока [9]. В результате находились концентрации молекул  $I_2(X, v)$  на уровнях с  $v = 10, 11$  и с  $v = 24, 25$  на различных расстояниях по потоку  $x$ . Подставляя значения этих концентраций в (7) – (8) находились величины  $K_{1 \rightarrow 0}^M$  и  $K_{2 \rightarrow 1}^M$  для  $M = N_2, O_2$ . Выяснилось, что найденные значения эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  практически не зависят от расстояния  $x$ . При этом в основном они зависели от используемых в расчетах значений констант скоростей процессов (2) и (3). Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными ранее было найдено, что  $K_2 \approx (10^{-12} - 10^{-11}) \text{см}^3/\text{с}$  [10] а для  $K_3$  можно взять значение  $3 \cdot 10^{-11} \text{см}^3/\text{с}$  [11]. Результаты расчетов  $K_{1 \rightarrow 0}^M$  и  $K_{2 \rightarrow 1}^M$  при различных величинах  $K_2$  приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1 расчетные значения эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  при столкновениях с молекулами  $N_2$  и  $O_2$  незначительно уменьшаются с ростом  $K_2$  от  $10^{-12} \text{см}^3/\text{с}$  до  $10^{-11} \text{см}^3/\text{с}$ , в то время как значения  $K_{1 \rightarrow 0}^{N_2}$  и  $K_{2 \rightarrow 1}^{O_2}$  при этом увеличиваются в два раза.

Таким образом, в настоящей работе разработана эквивалентная двухуровневая модель колебательного возбуждения и релаксации молекул иода в среде КИЛ с учетом процессов (1) – (3). В этой модели система большого числа уравнений для населенностей молекул  $I_2$ , находящихся на колебательных уровнях с 0 по 45, сведена к уравнению для концентрации  $I_2$  и уравнениям для суммарных населенностей молекул иода, находящихся соответственно на колебательных уровнях с 11 по 24 и свыше 24. С учетом усло-

вий, характерных для среды химического КИЛ, найдены эффективные константы скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$  при столкновении с молекулами  $N_2$  и  $O_2$ . Выявлена зависимость расчетных значений данных констант от величины константы скорости процесса (2). В частности, при  $K_2 = 10^{-11} \text{см}^3/\text{с}$  расчеты приводят к следующим значениям эффективных констант скорости дезактивации молекул  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  и  $I_2(X, v \geq 25)$ :  $K_{1 \rightarrow 0}^{N_2} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{см}^3/\text{с}$ ,  $K_{1 \rightarrow 0}^{O_2} = 1,35 \cdot 10^{-12} \text{см}^3/\text{с}$ ,  $K_{2 \rightarrow 1}^{N_2} = 5 \cdot 10^{-13} \text{см}^3/\text{с}$ ,  $K_{2 \rightarrow 1}^{O_2} = 4 \cdot 10^{-13} \text{см}^3/\text{с}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lilenfeld H.V.* Oxygen-Iodine Laser Kinetics // Final report of McDonnell Douglas Research Laboratories. 1983. AFWL-TR-83-1.
2. *Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I.* Experimental and theoretical study of distribution of  $O_2$  molecules over vibrational levels in  $O_2(a^1D_g)$ -I mixture // J. Chem. Phys. 2003, V. 119.
3. *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.
4. *Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И.* Регистрация колебательно-возбужденного  $O_2$  в активной среде химического кислородно-йодного лазера // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 9.
5. *Hall G.E., Marinelli W.J., Houston P.L.* Electronic-to-vibrational energy transfer from  $I^*(5^2P_{1/2})$  to  $I_2$  ( $25 < v < 43$ ) // J. Phys. Chem. 1983, V. 87.
6. *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.
7. *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.
8. *Azyazov V.N., Heaven M.C.* Investigation of the role of electronically excited  $I_2$  in the COIL dissociation process // AIAA Journal. 2006, V. 44.
9. *Azyazov V.N., Heaven M.C., Pichugin S.Yu.* Multipathway  $I_2$  dissociation model for COIL // Proc. SPIE. 2008, V. 6874.
10. *Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Heaven M.C.* On the dissociation of  $I_2$  by  $O_2(a^1\Delta)$ : Pathways involving the excited species  $I_2(A^3P_{2u}, A^3P_{1u})$ ,  $I_2(X^1\Sigma, x)$ , and  $O_2(a^1\Delta, x)$  // J. Chem. Phys. 2009, V. 130.

11. Аязов В.Н., Пичугин С.Ю. Вероятности образования колебательно возбужденных молекул йода в процессе  $I(^2P_{1/2}) + I_2(X) \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I_2(X, v \rightarrow 10)$  // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 12.
12. Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Хэвен М. Механизмы образования и тушения возбужденных частиц в кислородно-йодной лазерной среде // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 3.
13. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. Chain-reaction mechanism for  $I_2$  dissociation in the  $O_2(^1\Delta)$ -I atom laser // J. Phys. Chem. 1983. V. 87.
14. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. Влияние колебательно-возбужденных молекул  $O_2(^1D_g)$  на характеристики активной среды кислородно-йодного лазера // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 12.
15. Waichman K., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. Kinetic-fluid dynamics modeling of  $I_2$  dissociation in supersonic chemical oxygen-iodine laser // J. Appl. Phys. 2009. V.106.
16. Аязов В.Н. Возбужденные состояния в активных средах кислородно-йодных лазеров // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 11.
17. Пичугин С.Ю. Скорость дезактивации молекул  $I_2(X, v \geq 30)$  в среде химического кислородно-йодного лазера // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 8.
18. 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.

## TWO-LEVEL MODEL OF $I_2$ MOLECULE VIBRATIONAL EXCITATION AND RELAXATION IN THE OXYGEN-IODINE LASER MEDIUM

© 2010 S.Yu. Pichugin

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

The equivalent two-level model of iodine molecule vibrational excitation and relaxation in the oxygen-iodine laser medium taking into account the  $I_2$  dissociation is carried out. In this model the system of equations for populations of  $I_2(X, v)$  molecules on vibrational levels  $v=0 - 45$  is reduced to two equations for total populations of iodine molecules on vibrational levels  $v=11 - 24$  and  $v > 24$ . The effective deactivation rate constants for  $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$  and  $I_2(X, v \geq 25)$  molecules at collisions with  $N_2$  and  $O_2$  molecules taking into account the conditions of chemical oxygen-iodine laser medium are found.

Key words: oxygen-iodine laser,  $I_2$  molecules vibrational excitation and relaxation.