

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕАКТИВАЦИИ $O_2(a^1\Delta)$

© 2015 А.П. Торбин^{1,2}, А.А. Першин^{1,2}, В.Н. Аязов^{1,2}

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

² Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева

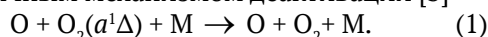
Поступила в редакцию 05.02.2015

Для повышения производительности электроразрядного кислородно-йодного лазера необходимо увеличивать давление O_2 на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$. Механизм деактивации $O_2(a^1\Delta)$ при повышенных давлениях кислорода до конца не изучен. В данной работе показано, что колебательно-возбужденный озон $O_3(v)$, образованный в трехчастичном процессе рекомбинации $O + O_2 + M \rightarrow O_3(v) + M$, играет важную роль в деактивации синглетного кислорода в смесях $O-O_2-O_3$. В послеразрядной зоне главным каналом деактивации $O_2(a^1\Delta)$ является процесс $O_3(v \geq 2) + O_2(a^1\Delta) \rightarrow 2O_2 + O$. Если не принимать никаких мер по снижению концентрации атомов кислорода, то вклад этого процесса в общую скорость удаления синглетного кислорода будет значительным даже в разрядной зоне.

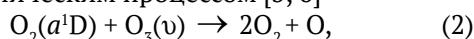
Ключевые слова: синглетный кислород, атомы кислорода, лазерный фотолиз, деактивация, колебательно-возбужденный озон.

ВВЕДЕНИЕ

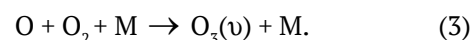
Низкий коэффициент усиления активной среды электроразрядного кислородно-йодного лазера (ЭКИЛ) [1] не позволяет осуществлять эффективный съем запасенной в синглетном кислороде $O_2(a^1\Delta)$ энергии [2]. Для повышения коэффициента усиления необходимо увеличивать концентрации как атомов йода, так и молекул $O_2(a^1\Delta)$. Обнаружено [3], что скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода (ЭГСК) растет с увеличением концентраций атомов кислорода [O], молекул кислорода [O_2], а также буферного газа [M]. Темп убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК удовлетворительно объясняется феноменологическим трехчастичным механизмом деактивации [3]



В [4-6] также наблюдали аномально высокую скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ в смесях $O-O_2-Ar-He-CO_2$ в послефотолизной зоне. При этом добавление Ar не сказывалось на скорости деактивации, а добавление He и CO_2 даже уменьшало темп деактивации $O_2(a^1\Delta)$ [6], что находится в противоречии с механизмом (1). Темп убыли $O_2(a^1\Delta)$ в послефотолизной зоне хорошо объясняется химическим процессом [5, 6]



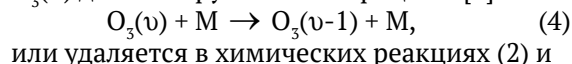
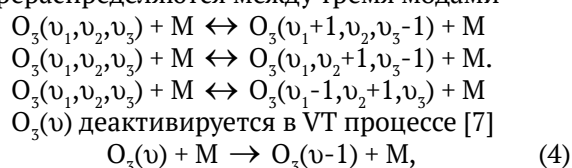
где колебательно-возбужденная молекула озона $O_3(v)$ образуется в процессе трехчастичной рекомбинации [7]



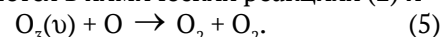
Здесь $v=v_1+v_2+v_3$ – суммарное число квантов на деформационной $v_2=701 \text{ см}^{-1}$, симметричной $v_1=1103 \text{ см}^{-1}$ и антисимметричной $v_3=1042 \text{ см}^{-1}$ валентных модах молекулы озона [7]. В ряде работ [7-10] также отмечается, что $O_3(v)$ эффективно реагирует с $O_2(a^1\Delta)$. Несмотря на это, процесс (2) ранее не привлекался для объяснения высокого темпа убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК. Целью данной работы является определение влияния процесса (2) на динамику $O_2(a^1\Delta)$ в ЭКИЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

Кинетическая схема процессов с участием колебательно-возбужденного озона приведена в [6]. Отсутствие измеренных значений вероятностей возбуждения колебательных мод молекулы O_3 в процессе (3) и констант скоростей процесса (2) для конкретных наборов значений v_1 , v_2 и v_3 осложняет моделирование колебательной кинетики озона. В [5] показано, что упрощенная модель колебательной кинетики озона с объединенной модой v , адекватно описывает экспериментальные результаты, полученные в [4-6]. В процессе (3) образуется молекула озона с $v \geq 2$ [5, 7]. В столкновениях с частицами среды колебательные кванты перераспределяются между тремя модами



или удаляются в химических реакциях (2) и



Скорости реакций (2) и (5) с $v < 2$ медленные и не оказывают существенного влияния на кинети-

Торбин Алексей Петрович, инженер.

E-mail: torbinalex@gmail.com.

Першин Андрей Александрович, студент.

E-mail: anchizh93@gmail.com.

Аязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник СГАУ.

E-mail: azyazov@fian.smr.ru.

ку $O_3(v)$ [5]. Для $v \geq 2$ в [5] приводятся следующие значения констант скоростей реакций: $k_2 = 4,1 \times 10^{11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $k_5 = 1,2 \times 10^{11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Квазистационарная концентрация $O_3(v \geq 2)$ может быть найдена из баланса его образования в процессе (3) и убыли в процессах (2), (4) и (5):

$$[O_3(v \geq 2)] = \frac{\sum_M k_3^M [O][O_2][M]}{k_2 [O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5 [O]} \quad (6)$$

Покажем, что процесс (2) обеспечивает такие же скорости убыли $O_2(a^1\Delta)$ как и процесс (1) для условий экспериментов работы [3], где впервые был предложен трехчастичный процесс деактивации. Для этого рассмотрим отношение скоростей этих процессов с учетом (6):

$$Q_{2/1} = \frac{k_2 [O_3(v \geq 2)] [O_2(a)]}{\sum_M k_1^M [O][O_2(a)][M]} = \frac{k_2 [O_2] \sum_M k_3^M [M]}{\sum_M k_1^M \left(k_2 [O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5 [O] \right)}$$

Для условий экспериментов [3]: Ar:O₂=99:1, давление смеси 100 Торр, концентрация молекул синглетного кислорода $[O_2(a)] = 1,5 \times 10^{15} \text{ см}^3$, $[O] = 2 \times 10^{15} \text{ см}^3$, температура смеси $T=300 \text{ К}$ при $k_1^{Ar} = 0,62 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [3], $k_1^{O_2} = 1 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [3], $k_3^{O_2} = 6 \times 10^{-34} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [3], $k_3^{Ar} = 0,62 \times k_3^{O_2}$ [3], $k_4^{O_2} = 3 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [7], $k_4^{Ar} = 5,9 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [7] отношение $Q_{2/1}$ близко к единице. Следовательно, процесс (2) обеспечивает темпы убыли $O_2(a^1\Delta)$ на выходе ЭГСК.

Скорость процесса (2) с учетом (6) может быть представлена в виде:

$$R_2 = k_2 [O_3(v \geq 2)] [O_2(a)] = \frac{k_2 [O_2(a)] \sum_M k_3^M [O][O_2][M]}{k_2 [O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_5 [O]}$$

Для типичных условий в послеразрядной зоне ЭГСК [1]: $[He] = 9 \times 10^{17} \text{ см}^3$, $[O_2] = 2,5 \times 10^{17} \text{ см}^3$, $[O] = 5 \times 10^{15} \text{ см}^3$, $[O_2(a)] = 3 \times 10^{16} \text{ см}^3$, $T=550 \text{ К}$ слагаемые в знаменателе удовлетворяют условию $k_2 [O_2(a)] \gg \sum_M k_4^M [M] + k_5 [O]$. В этом случае

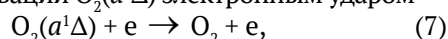
$$R_2 \approx \sum_M k_3^M [O][O_2][M] \text{ и скорость процесса}$$

(2) лимитируется скоростью образования $O_3(v)$ в процессе трехчастичной рекомбинации (3). Это явилось причиной, почему в [3] склонились в пользу трехчастичной деактивации $O_2(a^1\Delta)$.

На рис. 1 представлены временные профили концентраций O , $O_2(a^1\Delta)$ и O_3 на выходе несамостоятельного разряда для условий эксперимента из [3]: состав газовой смеси Ar:O₂ = 99:1, общее давление $P = 100 \text{ Торр}$. Символами обозначены экспериментальные значения концентрации $O_2(a^1\Delta)$ из [3]. Сплошными линиями на рисунке показаны расчетные значения концентраций согласно двухчастичному (процесс (2)), а пунктирными – трехчастичному (процесс (1)) механизму деактивации синглетного кислорода.

Из рис. 1 очевидно, что предложенная кинетическая модель двухчастичной деактивации синглетного кислорода обеспечивает лучшее согласование с экспериментально полученными значениями концентрации $O_2(a^1\Delta)$, чем трехчастичная. Более того, предложенная модель предсказывает более низкие скорости удаления атомарного кислорода и наработки O_3 вследствие регенерации атомов O в процессе (2). В результате согласно двухчастичному механизму деактивации $O_2(a^1\Delta)$ концентрация атомов кислорода падает всего в два раза за 0,1 с, в то же время как в трехчастичной кинетической модели она снижается практически до нуля за такой же промежуток времени.

Реакция (2) может вносить заметный вклад в скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ также в разрядной зоне ЭГСК. Рассмотрим отношение скорости данной реакции к скорости самого быстрого процесса в разрядной зоне - деактивации $O_2(a^1\Delta)$ электронным ударом



константа скорости которой $k_7 = 1,02 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [11].

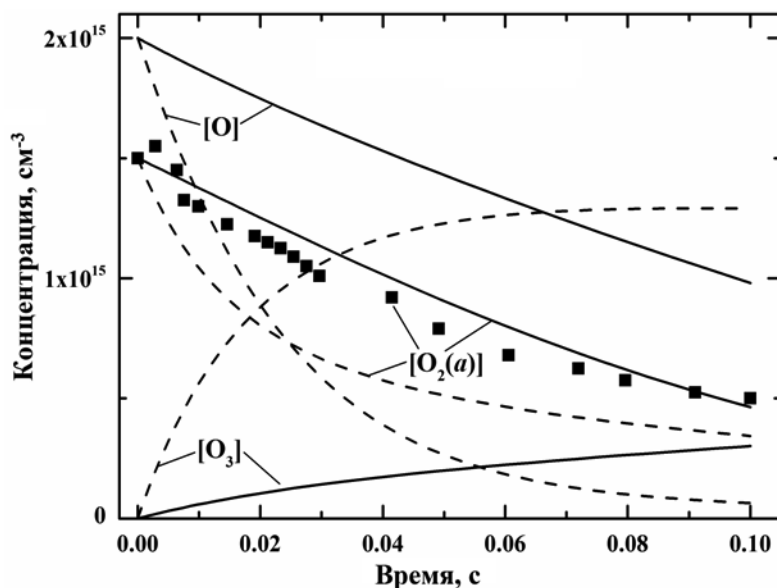


Рис. 1. Временные профили концентраций O , $O_2(a^1\Delta)$ и O_3 в послеразрядной зоне

Отношение скоростей процессов (2) и (7) определяется по формуле:

$$Q_{2/7} = \frac{k_2[O_3(v \geq 2)][O_2(a)]}{k_7[e][O_2(a)]} = \frac{k_2 \sum_M k_3^M [O][O_2][M]}{k_7[e] \left(k_2[O_2(a)] + \sum_M k_4^M [M] + k_3[O] \right)}$$

Для экспериментальных условий [12] отношение скоростей процессов (2) и (7) составляет $Q_{2/7} \approx 0,2$, в случае когда атомы О не удалялись из системы. В экспериментах с уменьшенной концентрации атомов О за счет добавления NO и покрытия стенок камеры окисью ртути отношение намного меньше $Q_{2/7} \approx 0,03$. Следовательно, процесс (2) дает заметный вклад в скорость убыли $O_2(a^1\Delta)$ также в разрядной зоне ЭГСК в случаях когда имеется избыток атомов О. В [12] за счет удаления избытка атомов О получена рекордная плотность $O_2(a^1\Delta)$ в ЭГСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, процесс (2) предсказывает наблюдаемые скорости деактивации $O_2(a^1\Delta)$ как в послеразрядной [3], так и в послефотолитической [5] зонах. Процессы (2)-(5) также необходимо включать в кинетическую схему процессов разрядной зоны ЭГСК. В ряде работ [4-9] приведены экспериментальные факты в пользу процесса (2), тогда как процесс (1) феноменологический и он не объясняет темпы убыли $O_2(a^1\Delta)$ в послефотолитической зоне [4, 5]. Скорость деактивации $O_2(a^1\Delta)$ может быть уменьшена удалением избытка атомов О, например, добавлением в смесь NO [1] или покрытием стенок камеры окисью ртути [12], а также добавлением в смесь на выходе ЭГСК тушителей $O_3(v)$, таких как CO_2 , SF_6 , SiF_4 и т.д.

Работы в СГАУ поддержаны Минобрнауки РФ в рамках программы повышения конкурентоспособности СГАУ на 2013-2020 гг. и Государственного задания вузам и научным организациям в сфере научной деятельности, (гос. задание № 3.161.2014/К), а в СФ ФИАН поддержаны РФФИ (грант № 14-05-97013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benavides G.F., Woodard B.S., Zimmerman J.W., Palla A.D., Day M.T., King D.M., Carroll D.L., Verdeyen J.T., Solomon W.C. IEEE J. Quantum Electr. 48, 741 (2012).
2. Mezhenin A.V., Azyazov V.N., IEEE J. Quantum Electr., 49, 739 (2013).
3. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 2455 (2004).
4. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Postell D., Heaven M.C. Chem. Phys. Lett. 482, 56 (2009).
5. Azyazov V.N., Heaven M.C. Int. Jour. Chem. Kinet. (2014) в печати.
6. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Heaven M.C. Proc. SPIE 7751, 77510E (2010).
7. Steinfield J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 911 (1987).
8. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A., Freund S.M., Wayne R.P. J. Photochem. 3, 71 (1974).
9. Rawlins W.T., Caledonia G.E., Armstrong R.A. J. Chem. Phys. 87, 5209 (1987).
10. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопав Д.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. Физика плазмы 18, 1606 (1992).
11. Zimmerman, J.W. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign
12. Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Vasilieva A.N. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 6571 (2008).

KINETICS DEACTIVATION MODEL OF $O_2(a^1\Delta)$

© 2015 A.P. Torbin^{1,2}, A.A. Pershin^{1,2}, V.N. Azyazov^{1,2}

¹P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Samara Branch

²Samara State Aerospace University named after Academician S.P. Korolyov
(National Research University)

To improve the performance of electric oxygen-iodine laser it is necessary to increase the pressure of the O_2 in the output of electric singlet oxygen $O_2(a^1\Delta)$ generator. The mechanism of $O_2(a^1\Delta)$ deactivation under high oxygen pressures is not entirely clear. In this paper it is shown that vibrationally-excited ozone $O_3(v)$, formed in the three-body recombination process $O + O_2 + M \rightarrow O_3(v) + M$, plays an important role in deactivation of singlet oxygen in $O-O_2-O_3$ gas mixtures. The main channel of $O_2(a^1\Delta)$ deactivation in post-discharge zone is process $O_3(v \geq 2) + O_2(a^1\Delta) \rightarrow 2O_2 + O$. If no action is taken to reduce the concentration of oxygen atoms, the contribution of this process to the overall removal rate of singlet oxygen will be significant even in the discharge zone.

Key words: vibrationally excited ozone, singlet oxygen, oxygen atoms, laser photolysis, ozone regeneration, atmosphere.

Torbin Aleksei, Engineer. E-mail: torbinalex@gmail.com.

Pershin Andrey, Student. E-mail: anchizh93@gmail.com.

Azyazov Valeriy, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher of SSAU. E-mail: azyazov@fian.smr.ru