

Диссоциация I_2 и колебательная кинетика в кислородно-иодной среде

В.Н.Аязов, В.С.Сафонов, Н.И.Уфимцев

Проведен сравнительный анализ механизмов диссоциации молекулярного иода в кислородно-иодной среде. Показано, что скорость релаксации колебательно-возбужденного кислорода в $O_2 - I_2 - H_2O$ -среде лимитируется VV -обменом энергией между кислородом и молекулами воды, а доля колебательно-возбужденного $O_2(v=1)$ в активной среде кислородно-иодного лазера может достигать нескольких десятков процентов. Обращается внимание на то, что EE -обмен в реакции $O_2(^1\Delta, v=1) + I(^2P_{3/2}) \leftrightarrow O_2(^3\Sigma, v=1) + I(^2P_{1/2})$ может играть важную роль в кинетике формирования активной среды кислородно-иодного лазера.

Ключевые слова: синглетный кислород, диссоциация иода, колебательная кинетика.

Введение

Релаксация запасенной в синглетном кислороде (СК) электронной энергии в активной среде химического кислородно-иодного лазера (КИЛ) вызывает неравновесное заселение колебательных уровней молекул O_2 , I_2 , и H_2O . Эта энергия может существенно влиять на кинетику процессов в активной среде КИЛ, в особенности процессов, связанных с диссоциацией молекулярного иода. Хотя диссоциация I_2 в СК до конца не изучена, хорошо известно, что она осуществляется по цепному и двухступенчатому механизмам. Молекула I_2 не может диссоциировать за одно столкновение с электронно-возбужденным кислородом $O_2(^1\Delta)$ или атомарным иодом $I(^2P_{1/2})$, т. к. энергии их возбуждения намного меньше энергии диссоциации. Для диссоциации I_2 требуются как минимум два кванта энергии электронного возбуждения $O_2(^1\Delta)$. Экспериментально установлено [1, 2], что увеличение концентрации I_2 в смеси с фиксированным содержанием СК приводит к уменьшению времени диссоциации. Это указывает на цепной механизм процесса диссоциации. Следовательно, любая рассматриваемая модель диссоциации иода должна включать в себя инициирующую и цепную стадии.

В работе [3] было обнаружено, что молекулярный иод быстро диссоциирует в присутствии СК. В этой работе были предложены две возможные модели диссоциации иода. В первой модели (модель I, табл.1), где активную роль играет электронно-возбужденный кислород $O_2(^1\Delta)$, иод диссоциирует в соответствии с реакциями 1–4 (табл.1). На инициирующей стадии $O_2(^1\Delta)$ нарабатывается в реакции 1. На цепной стадии, после наработки определенного количества атомарного иода, $O_2(^1\Delta)$ нарабатывается в реакции 4. Во второй модели (модель II) молекула иода диссоциирует после двух последователь-

ных столкновений с $O_2(^1\Delta)$ в реакциях 5а и 6а. Авторы [4–6] на основе анализа своих экспериментальных данных пришли к выводу, что диссоциация иода осуществляется по модели I. Удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными результатами обеспечивалось в том случае, если константа скорости реакции 2 $K_2 = 2 \cdot 10^{-10}$ см³/с. В работе [7] было проведено прямое измерение константы скорости реакции 2, которая оказалась значительно меньше предполагаемой. Модель II не нашла широкого применения, поскольку в ней не был учтен цепной механизм диссоциации.

Анализ экспериментальных данных по диссоциации иода показывает, что из всех известных протекающих в кислородно-иодной среде реакций только реакции 4 и 7 потенциально могут обеспечить необходимые темпы диссоциации на цепной стадии. На инициирующей стадии скорость реакции 1 наиболее высока, но и она не обеспечивает требуемой скорости диссоциации.

Наиболее широко в настоящее время используется модель диссоциации, предложенная в [1] (модель III). В данной модели на цепной стадии в реакции 7 происходит заселение промежуточного состояния диссоциации I_2^* . Данное состояние не конкретизируется. Полагалось, что это может быть или электронно-возбужденный молекулярный иод $I_2(A'^3\pi_{2u})$ или колебательно-возбужденное основное электронное состояние иода $I_2(X, 30 \leq v \leq 40)$ (рис.1).

Релаксация промежуточного состояния иода происходит в соответствии с реакциями 8–10. В реакции 6б, аналогичной реакции 6а из модели II, происходит заселение диссоциативных термов иода с промежуточного состояния I_2^* . В работах [20–22] исследовалась населенность колебательных уровней $I_2(X)$ в среде СК. Показано, что колебательные уровни иода с $v = 30 - 45$ заселены существенно неравновесно. На этом основании авторы данных работ предположили, что колебательно-возбужденный иод в основном электронном состоянии $I_2(X, 30 \leq v \leq 40)$ может являться промежуточным состоянием I_2^* в диссоциации иода.

Для того чтобы объяснить наблюдаемые темпы диссоциации на инициирующей стадии процесса диссоциа-

Табл.1. Константы скорости реакций в кислородно-иодной среде.

Модель диссоциации	Номер реакции <i>j</i>	Реакция	Константа скорости <i>K_j</i> (см ³ /с)	Литература
I [3]	1	$O_2(^1A) + O_2(^1A) \rightarrow O_2(^1\Sigma, v) + O_2(^3\Sigma)$	$9.5 \cdot 10^{-28} T^{3.8} \exp(700/T)$	[8]
	2	$O_2(^1\Sigma) + I_2 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I(^2P_{3/2})$	$4 \cdot 10^{-12}$	[7]
	2a	$O_2(^1\Sigma, v=2) + I_2 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I(^2P_{3/2})$	$2 \cdot 10^{-10}$	
	3	$O_2(^1A) + I(^2P_{3/2}) \leftrightarrow O_2(^3\Sigma) + I(^2P_{1/2})$	$K_{eq} 0.75 \exp(402/T)^*$	[9]
II [3]	4	$I(^2P_{1/2}) + O_2(^1A) \rightarrow I(^2P_{3/2}) + O_2(^1\Sigma, v)$	$4 \cdot 10^{-24} T^{3.8} \exp(700/T)$	[8]
	5a	$O_2(^1A) + I_2(X) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + I_2(A'^3\pi_{2u})$		
III [1]	6a	$O_2(^1A) + I_2(A'^3\pi_{2u}) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I(^2P_{3/2})$		
	5б	$O_2(^1A) + I_2(X) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + I_2^*$	$7 \cdot 10^{-15}$	[1]
IV [11]	6б	$O_2(^1A) + I_2^* \rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I(^2P_{3/2})$	$3 \cdot 10^{-11}$	[1]
	7	$I(^2P_{1/2}) + I_2(X) \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I_2^*$	$3 \cdot 10^{-11}$	[10]
	8	$I_2^* + O_2(^3\Sigma) \rightarrow I_2(X) + O_2(^3\Sigma)$	$5 \cdot 10^{-12}$	[1]
	9	$I_2^* + Ar \rightarrow I_2(X) + Ar$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	[20]
IV [11]	10	$I_2^* + H_2O \rightarrow I_2(X) + H_2O$	$3 \cdot 10^{-10}$	[1]
	5в	$O_2(^1A, v=1) + I_2(X) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + I_2(A'^3\pi_{2u})$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	
	11	$O_2(^1\Sigma) + H_2O \rightarrow O_2(^1A, v) + H_2O(v)$	$6.7 \cdot 10^{-12}$	[12]
	12	$O_2(^1A, v) + O_2(v') \leftrightarrow O_2(^1A, v-1) + O_2(v'+1)$	$\sim 10^{-12}$	[13, 14]
	13	$O_2(v=1) + H_2O(000) \leftrightarrow O_2(v=0) + H_2O(010)$	$\sim 3 \cdot 10^{-13}$	
	14	$O_2(v=1) + O_2 \rightarrow O_2(v=0) + O_2$	10^{-18}	[15]
	15	$O_2(v=1) + Ar \rightarrow O_2(v=0) + Ar$	$2 \cdot 10^{-21}$	[16]
	16	$O_2(v=1) + H_2O \rightarrow O_2(v=0) + H_2O$	10^{-16}	[16]
	17	$H_2O(010) + H_2O \rightarrow H_2O(000) + H_2O$	$5 \cdot 10^{-11}$	[17]
	18	$O_2(^3\Sigma) + I(^2P_{1/2}) \rightarrow O_2(^3\Sigma, v) + I(^2P_{3/2})$	$3 \cdot 10^{-14}$	[18]
	19	$H_2O + I(^2P_{1/2}) \rightarrow H_2O(v) + I(^2P_{3/2})$	$2.3 \cdot 10^{-12}$	[19]
20	$O_2(^1\Sigma, v=2) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.7 \cdot 10^{-12}$	[14]	
21	$O_2(^1A, v=1) + I(^2P_{3/2}) \leftrightarrow O_2(^3\Sigma, v=1) + I(^2P_{1/2})$?		

Примечание. *T* измеряется в кельвинах; *K_{eq}* – константа равновесия реакции (3).

ции, в модель III введена реакция 5б. Остается неясным, какое энергетическое состояние иода является промежуточным на инициирующей стадии. Все известные константы скорости дезактивации $O_2(^1A)$ на молекулах [23]

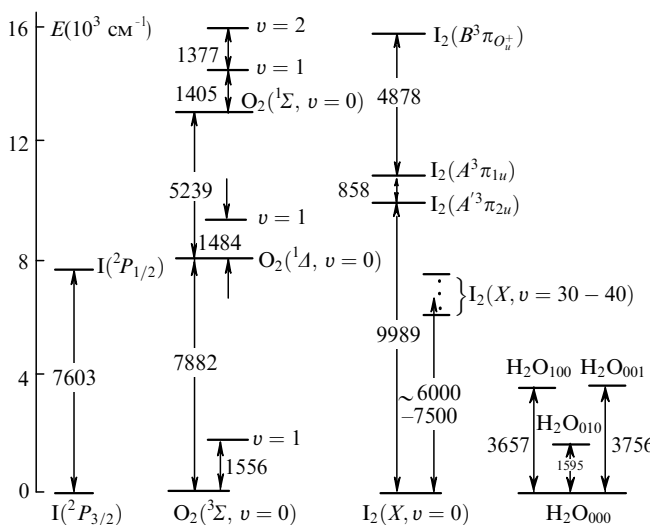


Рис.1. Некоторые энергетические уровни атома I и молекул O₂, I₂, H₂O.

на несколько порядков ниже, чем скорость реакции 5б. Скорее всего, скорость EV-передачи энергии между $O_2(^1A)$ и I_2 не может обеспечить нужного темпа диссоциации иода на инициирующей стадии. Более вероятно, что между ними происходит ЕЕ-обмен. Ближайшим к $O_2(^1A)$ электронно-возбужденным состоянием молекулярного иода в энергетической диаграмме (рис.1) является состояние ($A'^3\pi_{2u}$) с энергией возбуждения 9989 см^{-1} . Разность энергий этих состояний $\Delta E = 2107 \text{ см}^{-1}$. Если молекула $O_2(^1A)$ находится на первом колебательном уровне, то в реакции 5а ΔE значительно меньше (623 см^{-1}).

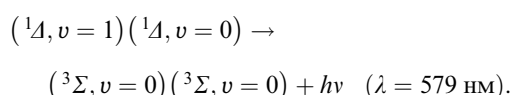
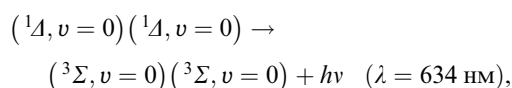
В работе [11] показано, что релаксация электронной энергии в активной среде КИЛ вызывает существенно неравновесное заселение колебательных уровней молекул кислорода. В [11] был предложен механизм диссоциации иода, в котором активную роль играет колебательно-возбужденный кислород $O_2(^1A, v=1)$ (модель IV). Промежуточным состоянием иода I_2^* в модели IV, как и в модели II, является электронно-возбужденное состояние молекулярного иода $A'^3\pi_{2u}$. Заселение этого состояния и на инициирующей и на цепной стадиях осуществляется согласно реакции 5с, аналогичной реакциям 5а и 5б. Отличительной особенностью модели IV является то, что процесс диссоциации на всех стадиях описывается одними и теми же процессами, тогда как в модели III – разны-

ми. Модель IV удовлетворительно объясняет наблюдаемые в экспериментах темпы диссоциации иода [11]. В работе [24] предложен механизм диссоциации иода с участием колебательно-возбужденного СК с $v \geq 3$. Данный механизм может иметь место в смесях, не содержащих паров воды.

В настоящей работе сравниваются предложенные ранее модели диссоциации иода в среде СК и определяется колебательная населенность кислорода на выходе химического струйно-капельного генератора СК и в активной среде КИЛ.

Эксперимент

Измерение колебательной населенности в активной среде КИЛ представляет собой сложную задачу [24]. В работе [25] предложен метод определения колебательной населенности кислорода с $v = 1$ в среде с электронно-возбужденными молекулами кислорода из анализа спектров излучения димолей кислорода (ДК) на длинах волн $\lambda = 634$ и 579 нм. Кооперативные акты излучения электронно-возбужденных молекул кислорода в полосах с центрами при этих длинах волн описываются процессами



На длине волны $\lambda = 579$ нм излучает ДК, образованный из двух молекул СК, одна из которых колебательно возбуждена с $v = 1$. В работе [26] приведены отношения констант скоростей данных процессов $K_{579}/K_{634} = 0.93$. Из отношения скоростей испускания квантов света в этих процессах и экспериментально измеренных интенсивностей излучения I_{579} и I_{634} на указанных длинах волн можно определить относительную населенность кислорода на уровне $v = 1$, воспользовавшись соотношением [27]

$$\frac{[O_2({}^1\Delta, v = 1)]}{[O_2({}^1\Delta, v = 0)]} = \frac{I_{579} K_{634}}{I_{634} K_{579}}, \quad (1)$$

где $[O_2({}^1\Delta, v = 0)]$, $[O_2({}^1\Delta, v = 1)]$ – концентрации СК с колебательными квантовыми числами $v = 0$ и 1 соответственно.

Регистрация спектров люминесценции ДК на выходе струйно-капельного генератора СК проводилась на установке, подробно описанной в работе [27]. Реакционная зона генератора СК представляла собой цилиндрическую полость диаметром 12 мм и высотой 10 см, просверленную в блоке из органического стекла. Использовался противоточный режим работы газожидкостного генератора. Газообразный Cl₂ вводился в нижнюю часть реакционной зоны генератора, а щелочной раствор перекиси водорода – в реакционную зону в верхней части генератора. Инжектор для раствора состоял из 85 трубочек из нержавеющей стали с внутренними диаметрами 0.3 мм и длиной 25 мм. Скорость струй в реакторе составляла ~20 м/с, расход хлора – 10 ммоль/с. Доля O₂(¹Δ) в газовом потоке на выходе генератора СК была равна ~65 %, а степень утилизации хлора при данных условиях эксперимента превышала 90 %.

Непосредственно к блоку генератора пристыковывалась измерительная ячейка, изготовленная из органического стекла с просверленным в нем цилиндрическим каналом диаметром 10 мм. Давление и скорость газа в измерительной ячейке составляли 70 Тор и 30 м/с соответственно. Между генератором и измерительной ячейкой располагался инжектор для ввода в кислородный поток газообразного азота и паров иода. По торцам измерительной ячейки располагались кварцевые окна для вывода излучения. Световой поток, прошедший через окно, попадал на щель монохроматора МДР-6, сигнал на выходе монохроматора регистрировался фотоприемником (ФЭУ-69Б). Сигналы фотоприемника усиливались с помощью универсального прецизионного усилителя постоянного тока У7-1 с полосой пропускания от нуля до 10 Гц.

Регистрация спектров излучения ДК проводилась в двух режимах. В первом режиме через измерительную ячейку подавался газ с выхода генератора СК. Газовый тракт, соединяющий выход генератора со входом измерительной ячейки, представлял собой цилиндрическую полость диаметром 9 мм и длиной 45 мм. Во втором режиме в поток газа, вышедшего из генератора, на расстоянии 25 мм от входа в измерительную ячейку инжектировались пары иода. Экспериментально найденное отношение интенсивностей полос излучения в первом режиме с центрами на длинах волн 634 и 579 нм составило $I_{579}/I_{634} \approx 0.02$. Подставляя найденную величину в (1), находим относительную колебательную населенность СК на выходе струйно-капельного генератора:

$$\frac{[O_2({}^1\Delta, v = 1)]}{[O_2({}^1\Delta, v = 0)]} \approx 0.02.$$

Таким образом, около 2 % молекул кислорода на выходе генератора колебательно возбуждены. Температура газа в измерительной ячейке в данных экспериментах равнялась 350 К [27]. При этой температуре равновесная концентрация колебательно-возбужденного кислорода на порядок ниже измеренной. Колебательные уровни кислорода на выходе генератора СК заселяются в реакции 1. В реакции 12 VV-обмена (см. табл. 1) происходит перераспределение колебательных квантов между всеми электронными состояниями кислорода и накопление их на колебательном уровне $v = 1$. Скорости VT-релаксации колебательной энергии, запасенной в кислороде, весьма малы (реакции 14–16), поэтому передача энергии из колебательного резервуара в тепловой происходит следующим образом.

На первом этапе в реакции 13 молекулы кислорода обмениваются колебательными квантами с молекулами воды. На втором этапе в быстрой реакции 17 колебательная энергия переводится в поступательные степени свободы частиц газовой смеси. Скорость реакции 13 намного меньше скорости реакции 17, поэтому она лимитирует скорость релаксации колебательной энергии. Оценим константу скорости данного процесса, приравняв скорость наработки колебательных квантов n_v в реакции 1 к скорости реакции 13:

$$n_v K_1 [O_2({}^1\Delta)] [O_2({}^1\Delta)] = K_{13} [O_2({}^1\Delta, v = 1)] [H_2O].$$

Концентрация паров воды в газовом потоке равна концентрации насыщенных паров при температуре раст-

вора (-10°C), и в условиях данного эксперимента $[\text{H}_2\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В реакции 1 совместно с быстрой реакцией 11 могут в итоге образоваться 4 или 5 колебательных квантов кислорода [24, 28]. Полагая $n_v = 4$, $[\text{O}_2(^1\Delta)] \approx 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $K_1(T = 350 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$, оцениваем константу скорости: $K_{13} \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$.

По вышеописанной методике была предпринята попытка измерить колебательную населенность O_2 в кислородно-иодной среде. Для этого в кислородный поток на выходе генератора СК инжесировались пары молекулярного иода, доля которого в кислороде варьировалась в пределах 0.1–1%. Излучение молекулярного иода вблизи $\lambda = 579 \text{ нм}$ перекрывало излучение димольа кислорода на этой длине волны. Нам не удалось отделить полосу излучения димольа кислорода от фона, создаваемого излучением иода. Основные константы скоростей процессов, описывающих колебательную кинетику в кислородно-иодной среде, известны (см. табл.1), поэтому колебательная населенность O_2 может быть определена расчетным путем.

Расчет

Рассмотрим течение кислородно-иодной среды в канале постоянного сечения с дозвуковой скоростью с числом Маха $M^2 \ll 1$ в предположении мгновенного смешения. Поток СК $g = N_A U$ вдоль координаты по потоку x меняется по закону

$$\frac{d(N_A U)}{dx} = -2K_1 N_A N_{\Delta} - 2K_4 N_A N_1^* - K_{6a} N_A N_{I_2}^* - K_7 N_1^* N_{I_2} - K_{5c} N_A^v N_{I_2} + K_{11} N_{I_3} N_w - K_{18} N_{3s} N_1^* - K_{19} N_w N_1^*.$$

Здесь индексы при переменных обозначают: Δ , $1s$, $3s$ – кислород в электронных состояниях $^1\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ соответственно; I_1 , I_2 – атомарный и молекулярный иод соответственно; w – пары воды; * и v – электронное и колебательное возбуждения соответственно. Правая часть уравнения составлена из однотипных слагаемых, описывающих скорости бимолекулярных реакций. В этом случае целесообразно перейти к другой координате $\tau = x p_{\text{ox}} / U_0$, где p_{ox} – парциальное давление кислорода в торрах; U_0 – начальная скорость газа.

Перейдем от концентраций компонентов N_i к их долям $\eta_i = g_i / g_{\text{ox}}$, где $g_i = N_i U$ – расход i -го компонента; U – скорость газа; $g_{\text{ox}} = N_{\text{ox}}^0 U_0 = \text{const}$ – суммарный расход кислорода. В дозвуковых режимах течения газа при $M^2 \ll 1$ справедливо соотношение $U/U_0 = T/T_0$, где T , T_0 – текущая и начальная температуры газа соответственно. После преобразований получим следующее уравнение для доли СК:

$$\frac{d\eta_{\Delta}}{d\tau} = \left(-2k_1 \eta_{\Delta} \eta_{\Delta} - 2k_4 \eta_{\Delta} \eta_1^* - k_{6a} \eta_{\Delta} \eta_{I_2}^* - k_7 \eta_1^* \eta_{I_2} - k_{5c} \eta_{\Delta}^v \eta_{I_2} + k_{11} \eta_{I_3} \eta_w - k_{18} \eta_{3s} \eta_1^* - k_{19} \eta_w \eta_1^* \right) / t^2, \quad (2)$$

где $k_i = K_i n_{\text{ox}}$; $t = T/T_0$; n_{ox} – концентрация O_2 при $p_{\text{ox}} = 1 \text{ Тор}$ и $T = T_0$. Аналогичным образом составляются уравнения для других компонентов среды:

$$\frac{d\eta_i}{d\tau} = \frac{\sum_j k_j \eta_j \eta_j}{t^2}. \quad (3)$$

Доли электронно-возбужденных молекул кислорода в состоянии $^1\Sigma$ и колебательно-возбужденных молекул H_2O (010) находятся с хорошей точностью из стационарных уравнений. В данной модели учтено, что VV-обмен энергией между валентными и изгибными модами H_2O происходит намного быстрее, чем VT-релаксация валентных мод [17]. Аналогичным образом VV-обмен между колебательными уровнями молекулы кислорода происходит быстрее, чем VT-релаксация с них. В связи с этим колебательные кванты энергии накапливаются преимущественно на нижнем возбужденном колебательном уровне кислорода $\text{O}_2(v = 1)$ и на изгибной моде молекул воды H_2O (010). Доля электронно-возбужденного атомарного иода $I(^2P_{1/2})$ в потоке определяется из условия равновесия прямой и обратной реакции 3 (табл.1)

$$\eta_1^* = 2(\eta_{I_2}^0 - \eta_{I_2}) \left(1 - \frac{1 - \eta_{\Delta}}{K_{\text{eq}} \eta_{\Delta}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где K_{eq} – константа равновесия реакции 3.

Температура газового потока описывается уравнением

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_i q_i k_i \eta_i \eta_j}{c_p t^2 (1 + h)}, \quad (5)$$

где q_i – энерговыделение в i -й реакции; c_p – молярная теплоемкость газовой смеси; h – степень разбавления буферным газом.

Коэффициент усиления среды α_p на электронном переходе атома иода $^2P_{1/2}(F = 3) \rightarrow ^2P_{3/2}(F = 4)$, приведенный к давлению кислорода, равному 1 Тор, дается выражением

$$\alpha_p = \frac{\alpha}{p_{\text{ox}}} = \frac{7}{24} \sigma n_{\text{ox}} \frac{3\eta_1^* - 2(\eta_{I_2}^0 - \eta_{I_2})}{t^{1.5}}, \quad (6)$$

где σ – сечение индуцированного излучения для центра линии данного перехода.

Для решения системы (2)–(6) достаточно задать в начальный момент состав среды $\text{O}_2:\text{O}_2(^1\Delta):\text{H}_2\text{O}:I_2:N_2 = k:l:m:n:s$ и ее температуру (O_2 – кислород во всех энергетических состояниях). Давление и начальная скорость газа входят в выражение, связывающее x с τ . Начальные доли компонентов среды определяются из выбранного состава смеси: синглетного кислорода – $\eta_{\Delta}^0 = l/k$, молекулярного иода – $\eta_{I_2}^0 = n/k$, паров воды – $\eta_w = m/k$. Начальные доли колебательно-возбужденных молекул кислорода и воды соответствуют равновесным населенностям этих компонентов при начальной температуре газа T_0 . Степень разбавления кислорода буферным газом h в уравнении (5) определяется также из выбранного состава смеси: $h = s/k$.

На рис.2 приведены рассчитанные зависимости коэффициента усиления и доли молекулярного иода $\varphi = \eta_{I_2}/\eta_{I_2}^0$ в кислородно-иодной среде от координаты τ для состава среды $\text{O}_2:\text{O}_2(^1\Delta):\text{H}_2\text{O}:I_2:N_2 = 1000:700:50:10:0$ при начальной температуре газовой смеси $T_0 = 300 \text{ K}$. Данный состав типичен для активной среды кислородно-иодного лазера. Расчетные параметры среды приведены для трех моделей диссоциации.

Как видно из рис.2, молекулярный иод диссоциирует с одинаковой скоростью в моделях III и IV. В модели I с константой скорости реакции 2, равной $2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [5], темп диссоциации ниже на иницирующей стадии про-

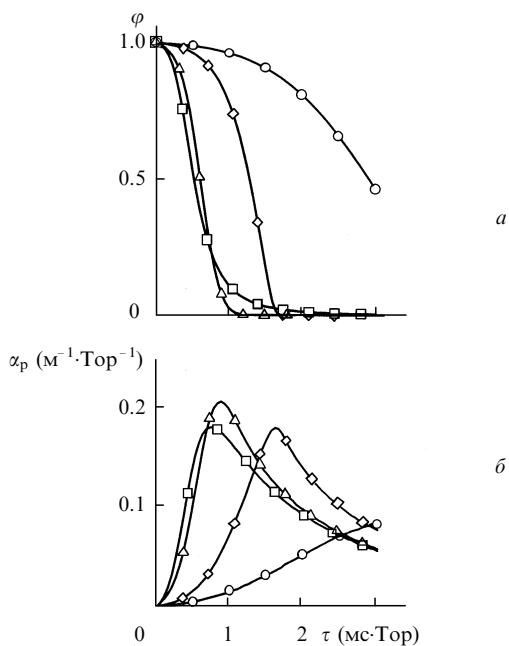


Рис.2. Зависимости доли молекулярного иода (а) и коэффициента усиления среды (б) от координаты τ при $T_0 = 300$ К для среды состава $O_2:O_2(^1\Delta):H_2O:I_2:N_2 = 1000:700:50:10:0$, рассчитанные по моделям диссоциации из табл.1: Δ – модель IV, \square – модель III, \diamond – модель I, \circ – модель I с реакциями 2а, 11 и 20.

цесса. Это объясняется тем, что скорость инициирующего процесса в моделях III, IV превышает скорость реакции 1, которую можно считать инициирующей в модели I. Соответственно максимальный коэффициент усиления среды в модели I достигается при почти вдвое большей координате τ , хотя сами коэффициенты α_p различаются незначительно.

Как было показано прямыми измерениями в работе [7], константа скорости реакции 2, в которой происходит диссоциация I₂ при столкновении его с электронно-возбужденным кислородом $O_2(^1\Sigma, v = 0)$, на несколько порядков меньше, чем предполагалось в [5]. Ситуацию могло бы спасти то обстоятельство, что в реакции 1 образуется преимущественно колебательно-возбужденный кислород $O_2(^1\Sigma, v = 2)$ [28]. Как видно из рис.1, энергия этого состояния кислорода практически равна энергии электронно-возбужденного состояния молекулярного иода $I_2(B^3\pi_{o+})$. В связи с этим можно предположить, что в реакции 2а диссоциация иода может протекать с константой скорости, близкой к газокинетической.

На рис.2 приведены также расчеты доли молекулярного иода и коэффициента усиления среды, в которых диссоциация I₂ описывалась реакцией 2а, а релаксация состояния кислорода $^1\Sigma, v = 2$ – реакциями 11 и 20. Видно, что темп диссоциации в этом случае намного меньше, чем в других рассматриваемых моделях диссоциации иода. Таким образом, предпринятая здесь попытка реанимирования модели I оказалась неудачной. Дальнейшему рассмотрению подлежат только модели III и IV.

Второй ступенью процесса диссоциации в модели IV является реакция 6а. Заселение колебательных уровней кислорода в кислородно-иодной среде осуществляется согласно реакциям 1, 4, 11 и 18. Реакции 14–16 описывают VT-обмен между колебательным и тепловым резервуарами энергии. Перераспределение колебательных квантов энергии между состояниями кислорода $^3\Sigma, ^1\Delta, ^1\Sigma$

Табл.2. Параметры активной среды кислородно-иодного лазера в поперечном сечении газового потока, в котором коэффициент усиления среды максимален, рассчитанные по модели IV при $T_0 = 300$ К и составе среды $O_2:O_2(^1\Delta):H_2O:I_2:N_2 = 1000:700:m:n:0$.

m	n	α_p^{max} ($M^{-1}\cdot Torr^{-1}$)	τ^{max} (мс·Торр)	η_A^{max}	ϕ^{max}	l^{max}
0	1	0.041	2.20	0.69	0.00	1.03
	2	0.080	1.60	0.68	0.00	1.04
	5	0.180	1.13	0.67	0.00	1.09
	10	0.291	0.90	0.66	0.01	1.21
	20	0.366	0.72	0.63	0.03	1.48
10	40	0.316	0.57	0.58	0.16	2.00
	1	0.038	2.00	0.69	0.01	1.08
	2	0.072	1.50	0.69	0.01	1.10
	5	0.154	1.07	0.68	0.03	1.19
	10	0.244	0.85	0.67	0.04	1.33
20	20	0.308	0.68	0.65	0.09	1.61
	40	0.285	0.50	0.61	0.31	2.01
	1	0.035	2.00	0.69	0.02	1.12
	2	0.064	1.50	0.69	0.04	1.16
	5	0.133	1.07	0.68	0.06	1.26
50	10	0.205	0.85	0.66	0.08	1.42
	20	0.263	0.64	0.64	0.18	1.65
	40	0.255	0.50	0.61	0.36	2.05
	1	0.031	2.20	0.68	0.03	1.19
	2	0.056	1.50	0.68	0.08	1.21
100	5	0.113	1.07	0.67	0.10	1.33
	10	0.174	0.80	0.66	0.17	1.46
	20	0.225	0.64	0.64	0.24	1.72
	40	0.229	0.47	0.62	0.45	2.00
	1	0.025	2.20	0.68	0.10	1.27
200	2	0.044	1.60	0.67	0.13	1.32
	5	0.087	1.07	0.66	0.20	1.43
	10	0.133	0.80	0.65	0.27	1.56
	20	0.176	0.60	0.64	0.38	1.75
	40	0.192	0.47	0.61	0.51	2.06

осуществляется в квазирезонансной реакции 12, причем пары воды играют в колебательной кинетике кислородно-иодной среды значительную роль. В реакции 13 молекулы воды и кислорода обмениваются колебательной энергией, а в быстрой реакции 17 наиболее эффективно происходит передача энергии из колебательного резервуара смеси в тепловой.

В потоке кислорода до инъекции паров иода концентрация колебательно-возбужденного кислорода определяется реакциями 1, 11, 13, 17. В обычных условиях для КИЛ, когда давление кислорода не превышает нескольких торр, соотношение между скоростями заселения и релаксации колебательных уровней таково, что концентрация $O_2(^1\Delta, v = 1)$ близка к равновесной. Константа скорости реакции 5с в этих условиях выбиралась таким образом, чтобы скорости реакций 5б и 5с на инициирующей стадии процесса диссоциации в моделях III и IV совпадали. С увеличением числа атомов иода в кислородно-иодной среде растет скорость заселения колебательных уровней кислорода в реакциях 4, 11 и 18. Соответственно будет расти скорость заселения иода в состояние $A' ^3\pi_{2u}$. Начиная с некоторого момента, диссоциация из стадии инициирования перейдет в цепную.

Табл.3. Параметры активной среды кислородно-иодного лазера в поперечном сечении газового потока, в котором коэффициент усиления среды максимален, рассчитанные по модели III при $T_0 = 300$ К и составе среды $O_2:O_2(^1\Delta):H_2O:I_2:N_2 = 1000:700:m:n:0$.

m	n	α_p^{\max} ($m^{-1}\cdot\text{Тор}^{-1}$)	τ^{\max} (мс·Тор)	η_A^{\max}	φ^{\max}	t^{\max}
0	1	0.035	4.00	0.69	0.04	1.11
	2	0.068	2.30	0.69	0.04	1.12
	5	0.158	1.13	0.68	0.04	1.15
	10	0.280	0.65	0.66	0.05	1.21
	20	0.446	0.40	0.63	0.05	1.34
	40	0.578	0.23	0.59	0.09	1.56
10	1	0.033	4.00	0.69	0.06	1.13
	2	0.063	2.40	0.68	0.06	1.14
	5	0.146	1.20	0.67	0.06	1.19
	10	0.258	0.70	0.66	0.06	1.25
	20	0.404	0.40	0.63	0.09	1.37
	40	0.518	0.23	0.59	0.16	1.59
50	1	0.026	4.20	0.68	0.15	1.20
	2	0.049	2.70	0.68	0.15	1.24
	5	0.110	1.40	0.67	0.16	1.30
	10	0.188	0.80	0.65	0.20	1.36
	20	0.286	0.48	0.63	0.23	1.50
	40	0.362	0.27	0.60	0.36	1.68
100	1	0.021	4.40	0.67	0.24	1.27
	2	0.038	2.80	0.67	0.28	1.30
	5	0.081	1.53	0.66	0.30	1.38
	10	0.135	0.95	0.65	0.33	1.47
	20	0.202	0.52	0.63	0.43	1.54
	40	0.260	0.30	0.61	0.54	1.70
200	1	0.015	4.00	0.67	0.42	1.31
	2	0.025	2.80	0.67	0.47	1.37
	5	0.050	1.60	0.66	0.53	1.44
	10	0.082	1.00	0.65	0.58	1.50
	20	0.123	0.60	0.64	0.65	1.59
	40	0.163	0.33	0.63	0.73	1.66

В табл.2 и 3 приведены параметры кислородно-иодной среды при значениях τ , соответствующих максимальному коэффициенту усиления среды α_p^{\max} для большого набора составов среды, рассчитанных по модели IV (табл.2) и по модели III (табл.3). Так, например, при начальной скорости газового потока $U_0 = 50$ м/с, начальной температуре $T_0 = 300$ К, давлении кислорода $p_{ox} = 2$ Тор и среде состава $O_2:O_2(^1\Delta):H_2O:I_2:N_2 = 1000:700:100:10:0$ из табл.2 находим, что максимальное усиление $\alpha = \alpha_p^{\max} p_{ox} = 0.348$ м⁻¹ достигается при $x = \tau^{\max} U_0 / p_{ox} = 2$ см. На этой длине доля СК $\eta_A = 0.66$, доля иода $\varphi = 0.17$, температура газа $T = \tau T_0 = 438$ К.

Модели III и IV практически одинаково описывают процесс диссоциации в широком диапазоне изменений составов среды. Преимуществом модели IV перед моделью III, является то, что диссоциация в ней описывается одними и теми же процессами как на иницирующей, так и на цепной стадии.

Колебательные процессы в кислородно-иодной среде могут играть важную роль не только при диссоциации, но и в процессах, формирующих инверсную населенность

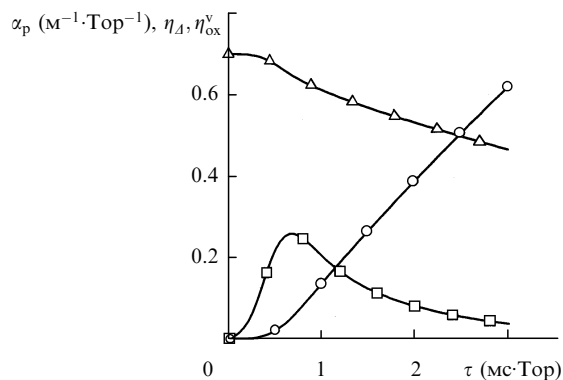


Рис.3. Зависимости коэффициента усиления среды α_p (□), доли СК η_A (Δ) и доли $O_2(v=1)$ η_{ox}^v (○) от τ при $T_0 = 300$ К для среды состава $O_2:O_2(^1\Delta):H_2O:I_2:N_2 = 1000:700:50:20:0$, рассчитанные по модели диссоциации IV.

на переходах атома иода. На рис.3 приведен пример расчета населенности первого колебательного уровня молекулы кислорода при типичных для КИЛ условиях. Видно, что с течением времени происходит накопление колебательных квантов на первом колебательном уровне кислорода. В данном конкретном примере колебательная населенность кислорода при $\tau = 2$ мс·Тор достигает 38%. Одним из условий применения в КИЛ резонаторных схем, обеспечивающих высокую направленность излучения, является наличие достаточно протяженной по потоку зоны существования инверсии. В этом случае на выходе из резонатора КИЛ несколько десятков процентов молекул кислорода могут быть колебательно заселены.

Колебательно-возбужденный СК будет участвовать в кинетике формирования инверсной населенности на атомах иода в реакции 21, аналогичной реакции 3 (см. табл. 1). Как следует из расчетов, доля колебательно-возбужденного кислорода в смеси существенна, поэтому данный процесс должен учитываться при моделировании КИЛ.

Заключение

Таким образом, анализ моделей диссоциации I_2 в кислородно-иодной среде показал, что модели III и IV дают приблизительно одинаковые темпы диссоциации иода в широком диапазоне составов кислородно-иодной среды. Диссоциация иода на иницирующей стадии протекает с равными скоростями в реакциях 5б (модель III) и 5с (модель IV). В модели IV диссоциация на иницирующей и цепной стадиях описывается одними и теми же реакциями, что является ее преимуществом перед моделью III. Скорость уменьшения колебательной энергии, накапливаемой вследствие релаксации электронной энергии в кислороде, лимитируется скоростью VV-обмена энергией между молекулами кислорода и воды. Оцененная нами константа скорости данного процесса $K_{13} \approx 3 \cdot 10^{-13}$ см³/с.

Около 2% молекул кислорода на выходе струйно-капельного генератора СК находятся на первом колебательном возбужденном уровне. Колебательная населенность кислорода в активной среде КИЛ может достигать нескольких десятков процентов. В связи с этим колебательные процессы будут вносить существенный вклад в формирование инверсии на переходе атома иода и их необходимо учитывать при моделировании КИЛ.

1. Heidner III R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J.Phys.Chem.*, **87**, 2348 (1983).
2. Heidner III R.F., Gardner C.E., El-Sayed G.I., Segal T.M. *Chem. Phys.Letts*, **81**, 142 (1981).
3. Arnold S.J., Finlayson N., Ogruzlo E.A. *J.Chem.Phys.*, **44**, 2529 (1966).
4. Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans.Farad.Soc.*, **67**, 2036 (1971).
5. Derwent R.G., Thrush B.A. *J.Chem.Soc.Far.Trans. II*, **68**, 720 (1972).
6. Derwent R.G., Thrush B.A. *Far.Dicuss.Chem.Soc.*, **53**, 162 (1972).
7. Muller D.F., Young R.H., Houston P.L., Wiesenfeld J.R. *Appl. Phys.Chem.*, **38**, 404 (1981).
8. Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *AIAA J.*, **34**, 2569 (1996).
9. Marter T., Heaven M.C., Plummer D. *Chem.Phys.Letts*, **260**, 201 (1996).
10. Cline J.I., Leone S.R. *J.Phys.Chem.*, **95**, 2917 (1991).
11. Азязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. *Кр.сообщ.физ. ФИАН*, № 1–2, 24 (1992).
12. Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl.Phys.Letts*, **37**, 358 (1980).
13. Collins R.J., Husain D. *J. Photochem.*, **1**, 481 (1972).
14. Bloemink H.I., Copeland R.A., Slander T.G. *J.Chem.Phys.*, **109**, 4237 (1998).
15. Parker J.G., Ritke D.N. *J.Chem. Phys.*, **59**, 3713 (1973).
16. Бригган А.Б., Старик А.М. *ЖПМТФ*, № 4, 41 (1980).
17. Finzi J., Hovis F.E. *J.Chem.Phys.*, **67**, 4053 (1977).
18. Fisk G.A. Hays G.N. *J.Chem. Phys.*, **77**, 4985 (1982).
19. Burde D.H., McFarlane R.A. *J.Chem. Phys.*, **64**, 1850 (1976).
20. Hall G.E., Marline W.J., Houston P.L. *J.Phys.Chem.*, **87**, 2153 (1983).
21. Van Bethem M.H., Davis S.J. *J.Phys.Chem.*, **90**, 902 (1986).
22. Barnault V., Bouvier A.J., Pigashe D., Bacis R. *Laser M2P* (Grenoble, 1991).
23. Дидюков А.И., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Н. *Квантовая электроника*, **16**, 892 (1989).
24. Бирюков А.С., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **13**, 511 (1986).
25. Borrell P.M., Borrell P., Grant K.R. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **76**, 923 (1980).
26. Woodaghians R., Borrell P.M., Borrell P., Grant K.R. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **78**, 1195 (1982).
27. Азязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **28**, 212 (1999).
28. Schurath U. *J.Photochem.*, **4**, 215 (1975).

V.N.Azyazov, V.S.Safonov, N.I.Ufimtsev. Dissociation of I₂ and vibrational kinetics in an oxygen-iodine medium.

Comparative analysis of the processes responsible for dissociation of molecular iodine in an oxygen-iodine medium is made. The rate of relaxation of vibrationally excited oxygen in the O₂-I₂-H₂O medium is shown to be limited by the VV energy exchange between oxygen and water molecules, and the proportion of vibrationally excited O₂ (v = 1) in the active medium of the oxygen-iodine laser can reach several tens of percent. It is noted that the EE exchange in the O₂(Δ, v = 1) + I(2P_{3/2}) ↔ O₂(³Σ, v = 1) + I(2P_{1/2}) reaction may be of considerable importance in the kinetics of formation of the active medium in the oxygen-iodine laser.