## Распределение молекул О2 по колебательным уровням на выходе генератора синглетного кислорода

В.Н.Азязов, С.Ю.Пичугин, В.С.Сафонов, Н.И.Уфимцев

Получены простые формулы для нахождения населенностей колебательных уровней синглетного кислорода, генерируемого химическом способом в газожидкостном генераторе. Скорость убыли колебательной энергии кислорода лимитируется обменом между его первым колебательным уровнем и изгибной модой молекулы воды. Показано, что населенности молекул синглетного кислорода на втором и третьем колебательных уровнях сравнимы с населенностью кислорода в электронно-возбужденном состоянии  $b^{1}\Sigma_{g}^{+}$ . Обоснована возможность образования электронно-возбужденного иода в реакции  $O_{2}(a^{1}\Delta_{g}, v = 2) + I_{2}(X) \rightarrow O_{2}(X^{3}\Sigma_{g}^{-}) + I_{2}(A^{3}\Pi_{Iu})$ , который может являться промежуточным состоянием в процессе диссоциации иода в среде синглетного кислорода.

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

В работе [1] регистрировались спектры излучения димоля кислорода на выходе химического генератора синглетного кислорода (ГСК). Сравнение интенсивностей полос излучения на длинах волн  $\lambda = 579$  и 634 нм показало, что населенность кислорода на первом колебательном уровне существенно неравновесна. Колебательно-возбужденный синглетный кислород (СК) может играть важную роль в формировании активной среды кислородно-иодного лазера, в особенности в процессе диссоциации I<sub>2</sub> [2, 3], механизм которой остается до конца не ясен. В последних публикациях [3, 4] приводится ряд доводов в пользу того, что промежуточным состоянием при диссоциации иода является его электронно-возбужденное состояние  $I_2(A' \ ^3\Pi_{2u})$ . В [3] предполагалось, что заселение данного состояния осуществляется в реакции

$$O_2(a, v = 1) + I_2(X) \to O_2(X) + I_2(A'),$$
 (1)

а в [4] – в реакции

$$O_2(a, v = O) + I_2(X, 10 < v < 20) \rightarrow O_2(X) + I_2(A').$$
 (2)

Здесь и далее  $O_2(X), O_2(a), O_2(b)$  – молекула кислорода в электронных состояниях  $X^{3}\Sigma_{g}^{-}$ ,  $a^{1}\Delta_{g}$  и  $b^{1}\Sigma_{g}^{+}$ ;  $I_{2}(X)$ ;  $I_{2}(A')$ ,  $I_2(A)$  – молекула иода в электронных состояниях  $X^{1}\Sigma_{\sigma}^+$ ,  $A' {}^{3}\Pi_{2u}, A {}^{3}\Pi_{1u}.$ 

Колебательно-возбужденный СК с v > 1 также может быть вовлечен в диссоциацию I2. Например, в [5] предполагается, что иод распадается в процессе

$$O_2(a, v \ge 3) + I_2(X) \to O_2(X) + 2I.$$
 (3)

Обратим внимание на то, что энергии возбуждения состояний  $O_2(a, v = 2)$  и  $I_2(A)$  практически равны – 10823

Самарский филиал Физического института им П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: asu@fian.smr.ru; web site: http://www.fian.smr.ru

Поступила в редакцию 7 мая 2001 г.

и 10847 см<sup>-1</sup> соответственно. Можно предположить, что между этими состояниями происходит резонансный ЕЕобмен энергией в процессе

$$O_2(a, v = 2) + I_2(X) \leftrightarrow O_2(X) + I_2(A).$$

$$\tag{4}$$

Присутствие  $I_2(A)$  в ходе диссоциации иода наблюдалось в [6]. Данное электронно-возбужденное состояние также может являться промежуточным состоянием при диссоциации иода в среде СК.

Таким образом, процессы с участием колебательновозбужденного СК могут оказаться доминирующими при распаде молекулярного иода, поэтому представляет несомненный интерес нахождение населенностей колебательных состояний O<sub>2</sub>(a, v) в процессе формирования среды кислородно-иодного лазера. Данная работа посвящена исследованию распределения молекул кислорода по колебательным уровням на выходе ГСК.

Газовая смесь на выходе ГСК состоит из кислорода, непрореагировавшего в генераторе хлора Cl<sub>2</sub>, буферного газа (N<sub>2</sub>, Ar или He), паров воды H<sub>2</sub>O и перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Колебательная кинетика в данной газовой среде определяется, в основном, процессами с участием молекул O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [3]. Будем предполагать, что из ГСК выходит смесь только двух газов - кислорода и паров воды с характерными концентрациями  $N_{
m O} \approx 10^{17} - 10^{18}$ см<sup>-3</sup> и  $N_{\rm w} \approx 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Кислород может находиться в одном из электронных состояний  $X^{3}\Sigma_{g}^{-}$ ,  $a^{1}\varDelta_{g}$  и  $b^{1}\Sigma_{g}^{+}$  с концентрациями  $N_{X}$ ,  $N_{a}$ ,  $N_{b}$ , причем доля электронно-возбужденного синглетного кислорода  $O_2(a)$  во всей массе кислорода может быть существенной:  $\eta_A = N_a/N_{\rm O} \approx 0.4 - 1$ , где  $N_{\rm O} = N_X + N_a + N_b$ . Релаксация СК в реакции пуллинга

$$O_2(a) + O_2(a) \to O_2(b, v) + O_2(X, v')$$
 (5)

происходит с характерным временем  $\tau_A = (K_5 N_a)^{-1} \approx$ 0.01 - 0.1 с, где  $K_5$  – константа скорости реакции (5). Такое время жизни позволяет транспортировать СК с незначительными потерями на относительно большие

Табл.1. Константы скоростей реакций в О2 – Н2О-среде.

Константа скорости $K_i$ (см $^3$ /с)	Литература
$K_5 = 2 \cdot 10^{-17}$	[7]
$K_6 = 6.7 \cdot 10^{-12}$	[8]
$K_7 = 10^{-12}$	[9, 10]
$K_8 = 1.7 \cdot 10^{-11}$	[11]
$K_9^{ m O} = 2 \cdot 10^{-18}$	[12]
$K_9^{ m w} = 10^{-16}$	[13]
$K_{10} = 3 \cdot 10^{-13}$	[3, 14]
$K_{11} = 5 \cdot 10^{-11}$	[15]

расстояния. Численные значения используемых констант скоростей реакций приведены в табл.1.

Образующийся в реакции (5) электронно-возбужденный кислород  $O_2(b)$  тушится при столкновениях с молекулами воды:

$$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2(a, v) + H_2O(v');$$
(6)

характерное время тушения  $\tau_6 = (K_6 N_w)^{-1} \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ с. За это же время устанавливается его стационарная концентрация  $N_b$  в газовом потоке. Доля  $O_2(b)$  в общей массе кислорода  $\eta_b = N_b/N_0$  незначительна и с хорошей точностью находится из баланса скоростей его наработки в реакции (5) и убыли в реакции (6):  $\eta_b = K_5 \eta_A^2/(K_6 \eta_w) \approx 10^{-5} - 10^{-4}$  (см. табл.1 и рис.1), где  $\eta_w = N_w/N_0$ .

Заселение колебательных уровней кислорода на выходе ГСК осуществляется в процессах дезактивации электронной энергии (5) и (6). В реакции (5) кислород образуется, в основном, на втором колебательном уровне [16]. О распределении колебательной энергии в продуктах реакции (6) известно мало. В [17] приведена вероятность колебательного возбуждения  $H_2O$  (001), равная 0,1. По-видимому, основная часть выделяющейся в реакции энергии поступает на возбуждение колебательных уровней кислорода вплоть до v = 3.

Перераспределение колебательных квантов между колебательными уровнями СК происходит в ходе VV-обмена,

$$O_2(a, v) + O_2(a, v') \leftrightarrow O_2(a, v-1) + O_2(a, v'+1),$$
 (7)

а между электронными состояниями – в ходе VV'-обмена,

$$O_2(a, v) + O_2(X, v') \leftrightarrow O_2(a, v-1) + O_2(X, v'+1),$$

и в ходе ЕЕ-обмена,

$$O_2(a, v) + O_2(X, v') \leftrightarrow O_2(X, v) + O_2(a, v').$$
(8)

Характерное время установления колебательного распределения в кислороде  $\tau_{\rm VV} = (K_7 N_{\rm O})^{-1} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  с, что намного меньше характерного времени релаксации СК.

Отличительной особенностью кислородной среды является низкая скорость VT-релаксации (см. табл.1)

$$O_2(v) + M \rightarrow O_2(v-1) + M, \quad M = O_2, H_2O,$$
 (9)

с характерным временем  $\tau_{\rm VT} = (K_9^{\rm w}N_{\rm w} + K_9^{\rm O}N_{\rm O})^{-1} \approx 0.1 - 1$  с. Передача колебательной энергии O<sub>2</sub> в тепловую осуществляется преимущественно следующим обра-

зом [3]. На первом этапе кислород передает колебательные кванты молекулам воды в процессе

$$O_2(v) + H_2O(000) \rightarrow O_2(v-1) + H_2O(010).$$
 (10)

На втором этапе колебательная энергия передается в поступательные степени свободы в процессе

$$H_2O(010) + H_2O \rightarrow H_2O(000) + H_2O.$$
 (11)

Экспериментально установлено [2], что доля колебательно-возбужденного кислорода на первом колебательном уровне на выходе ГСК не превышает нескольких процентов. Населенность кислорода на уровнях  $v \ge 2$  еще меньше, чем на первом уровне, т.е.  $\eta_i = N_i/N_0 \ll 1$  (i = 1, 2, ...), где  $N_i$  – концентрация кислорода на *i*-м колебательном уровне. Учтем также, что  $\tau_{\rm VT} \gg \tau_{\rm VV}$ ,  $\eta_{\rm w} \ll \eta_0$ . Тогда в процессе VV- и VV'-обмена колебательный уровень кислорода практически без потерь. Поскольку концентрация кислорода на первышает концентрацию на вышестоящих уровнях, то процесс (10) дает существенный вклад в убыль колебательных квантов кислорода только для первого уровня.

В квазиравновесных условиях концентрации молекул кислорода на первом колебательном уровне и молекул  $H_2O(010)$  можно найти из баланса скоростей образования и исчезновения этих молекул в предположении быстрого установления распределения колебательной энергии для всех трех электронных состояний кислорода:

$$nK_{5}N_{a}^{2} - K_{10}N_{1}N_{w} + K_{10}N_{w1}N_{O}\exp(\Delta E/kT) - N_{1}(K_{9}^{O}N_{O}$$
(12)
$$+ K_{9}^{w}N_{w}) + (K_{9}^{O}N_{O}^{2} + K_{9}^{w}N_{O}N_{w})\exp(-E_{1}/kT) = 0,$$

$$K_{10}N_{1}N_{w} - K_{10}N_{w1}N_{O}\exp(\Delta E/kT) + mK_{5}N_{a}^{2}$$
(13)
$$- K_{11}N_{w}N_{w1} + K_{11}N_{w}^{2}\exp(-E_{w}/kT) = 0.$$

Здесь  $N_{w1}$  – концентрация молекул H<sub>2</sub>O (010);  $\Delta E = E_w - E_1$ ;  $E_w$  и  $E_1$  – энергии колебательного уровня H<sub>2</sub>O (010) и первого уровня O<sub>2</sub>; *n* – суммарное число колебательных квантов O<sub>2</sub>, образующихся в реакциях (5), (6); *m* – среднее число колебательных квантов на изгибной моде молекулы воды, возбуждаемых в реакции (6);  $K_9^{M}$ и  $K_{10}$  – константы скоростей процессов (9) и (10) для v = 1. Так как  $\tau_A \gg \tau_6$ , скорость дезактивации электронной энергии лимитируется процессом (5). В уравнении (13) учтено, что VV-обмен между валентными и изгибной модами H<sub>2</sub>O происходит намного быстрее VT-релаксации валентных мод [3, 15].

При дезактивации электронной энергии в реакции (6) могут непосредственно возникать колебательно-возбужденные молекулы СК на колебательном уровне вплоть до v = 3. Оценки показывают, что колебательно-возбужденный кислород с v = 2, 3 может принимать активное участие в формировании активной среды кислородноиодного лазера, если его доля в общей массе кислорода  $\eta_i \ge 10^{-5}$ . Концентрацию молекул кислорода на упомянутых уровнях найдем из балансных уравнений, аналогичных (12) и (13):

$$\gamma_2 K_5 N_a^2 + K_{1,1} N_1^2 + K_{3,0} N_3 N_0$$
$$-K_{2,0} N_2 N_0 - K_{2,1} N_2 N_1 = 0, \qquad (14)$$

$$\gamma_3 K_5 N_a^2 + K_{2,1} N_2 N_1 - K_{3,0} N_3 N_0 = 0, \tag{15}$$

где  $\gamma_i$  – сумма вероятностей возбуждения *i*-го колебательного уровня O<sub>2</sub> в процессах (5) и (6);  $K_{i,j}$  – константы скоростей VV-обмена [18]. Первые члены в уравнениях (14), (15) описывают скорость накачки соответствующего уровня в процессах (5) и (6), остальные – одноквантовые обмены между колебательными уровнями кислорода. В уравнениях (14), (15) учтены только наиболее существенные процессы. Если скорость накачки *i*-го уровня в процессах (5) и (6) намного меньше скорости VV-обмена (первый член в уравнениях (14), (15) много меньше остальных), устанавливается хорошо известное триноровское распределение молекул кислорода по колебательным уровням [18]:

$$N_n = N_0 \exp(-\theta n) \exp(-E_n/kT), \qquad (16)$$

где  $E_n$  – энергия *n*-го колебательного уровня молекулы O<sub>2</sub>; параметр  $\theta$  не зависит от номера уровня и может быть выражен через населенность первого колебательного уровня:  $\theta = \ln(N_O/N_1) - E_1/kT$ . Населенность первого уровня  $N_1$  находится из уравнений (12) и (13).

Рассмотрим характерные параметры газовой среды, которые реализуются на выходе ГСК, а именно:  $\eta_A = 0.4 - 1$  и  $\eta_w = 0.01 - 0.1$ . Случай  $\eta_w \ll 0.01$  рассмотрен в [5]. Прямых измерений константы скорости процесса (10) не проводилось. Оценки, выполненные в [3], дали  $K_{10} \approx 3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с, что совпадает с расчетным значением, приведенным в [14]. При  $K_{10} \ge 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с последним и предпоследним членами в уравнении (12) можно пренебречь. Переходя к долям компонентов, находим из (12), (13)

$$\eta_1 = n \frac{K_5 \eta_A^2}{K_{10} \eta_{\rm w}} + (n+m) \frac{K_5 \eta_A^2}{K_{11} \eta_{\rm w}^2} \exp(\Delta E/kT) + \exp(-E_1/kT),$$
(17)

$$\eta_{\rm w1} = (n+m)\frac{K_5\eta_A^2}{K_{11}\eta_{\rm w}} + \eta_{\rm w}\exp(-E_{\rm w}/kT),\tag{18}$$

где  $\eta_{w1} = N_{w1}/N_{O}$ .

Учитывая, что  $K_{1,1} \cong K_{2,0}$  и  $K_{2,1} \cong K_{3,0}$ , находим из (14), (15) относительную населенность молекул кислорода на втором и третьем колебательных уровнях:

$$\eta_2 = \eta_1^2 + (\gamma_2 + \gamma_3) K_5 \eta_d^2 / K_{1,1}, \ \eta_3 = \eta_1 \eta_2 + \gamma_3 K_5 \eta_d^2 / K_{2,1}. \ (19)$$

Нас интересует прежде всего колебательная населенность СК. Относительную населенность СК на *i*-м колебательном уровне  $\eta_{Ai} = N_{Ai}/N_0$  можно найти из общей относительной населенности  $\eta_i$  в предположении быстрого EE-обмена в процессе (8):

$$\eta_{\Delta i} = \frac{\eta_i}{(1/\eta_A - 1)\exp(-\Delta E_i/kT) + 1},$$
(20)

где  $\Delta E_i$  – разность энергий *i*-го колебательного уровня молекулы О<sub>2</sub> в состояниях <sup>3</sup>  $\Sigma$  и <sup>1</sup> $\Delta$ .

Как следует из выражения (17), при рассматриваемых здесь составах среды и  $K_{10} \gg 3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с передача энергии из колебательного резервуара в тепловой будет лимитироваться процессом (11) и колебательная населенность кислорода несколько уменьшится. С другой стороны, если  $K_{10} \leq 3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с, дезактивация колебательной энергии лимитируется процессом (10). Из (17)-(20) следует, что относительная населенность колебательных уровней кислорода определяется только составом среды и константами скоростей процессов и не зависит от давления среды. Доля колебательно-возбужденного кислорода на первом уровне на выходе ГСК достигает нескольких процентов. Так, например, для  $\eta_A = 0.8$ ,  $\eta_{\rm w} = 0.01, K_{10} = 3 \cdot 10^{-13} \,{\rm см}^3/{\rm c}$  и  $T = 300 \,{\rm K} \,(n = 4, m = 0.2)$ доля колебательно-возбужденного кислорода  $\eta_1 = 4.5$  %, а для  $K_{10} = 3.10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с  $\eta_1 = 2.6$  %. Хотя константа скорости  $K_{10}$  во втором случае увеличена на порядок,  $\eta_1$ уменьшилась только в 1.7 раза.

В состоянии <sup>1</sup> $\Sigma$  доля кислорода  $\eta_b = N_b/N_0$  в газовой среде незначительна и с хорошей точностью определяется из условия стационарности протекания процессов (5) и (6) (см. рис.1). Долгое время считалось, что I<sub>2</sub> диссоциирует при столкновении с электронно-возбужденным кислородом O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Sigma$ ) в процессе с константой, близкой к константе газокинетического процесса (2·10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>/с) [19]:

$$\mathcal{O}_2(b) + \mathcal{I}_2 \to \mathcal{O}_2(X) + 2\mathcal{I}.$$

Прямые измерения константы скорости показали, что она значительно ниже, чем 4·10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>/с [20]. Несмотря на это данный процесс с газокинетической константой довольно хорошо описывает некоторые наблюдаемые экспериментально темпы диссоциации в кислородноиодном лазере. Авторы работы [6] считают это случайным совпадением.

К настоящему времени продолжают обсуждаться несколько механизмов диссоциации I2 [3, 4]. Каждый из рассматриваемых в литературе каналов вносит свой вклад в процесс диссоциации. Основная проблема в том, какой из этих каналов является доминирующим. Мы предлагаем к рассмотрению еще один возможный канал диссоциации иода и попытаемся его обосновать. Предполагается, что промежуточным состоянием в процессе диссоциации является электронно-возбужденное состояние иода  $I_2(A)$ , которое заселяется при столкновениях с колебательновозбужденным синглетным кислородом  $O_2(a, v = 2)$ , – процесс (4). Скорость ЕЕ-обмена сильно зависит от дефекта энергий возбуждения сталкивающихся партнеров [21, 22]. В данном случае дефект энергии составляет всего 24 см $^{-1}$ , поэтому процесс заселения  $I_2(A)$  может быть достаточно быстрым. Перенос электронной энергии между рассматриваемыми молекулами разрешен только при условии сохранения полного спина системы (правило Вигнера). Действительно, процесс (4) проходит с сохранением суммарного спина электронов по следующей схеме [22]:

$$O_2(a)[\uparrow\downarrow] + I_2(X)[\uparrow\downarrow] \leftrightarrow O_2(X)[\uparrow][\uparrow] + I_2(A)[\downarrow][\downarrow],$$

где квадратные скобки обозначают орбиты: спаренные электроны изображены двумя противоположно направленными стрелками, а неспаренные – одной стрелкой. Передача энергии возбуждения обусловлена в данном



Рис.1. Зависимости долей колебательно-возбужденного СК на втором уровне  $\eta_{A2}$  (1, 2) и на третьем уровне  $\eta_{A3}$  (3), а также электронновозбужденного кислорода  $O_2(b) \eta_b$  (4) от доли воды  $\eta_w$ ; 1, 3 – расчет по формулам (17)–(20) при  $\eta_A = 0.75$ ,  $\gamma_2 + \gamma_3 = 2$  и T = 300 К, 2 – расчет по триноровскому распределению.

процессе электронно-обменным переносом. Таким образом, незначительная разница в энергиях возбуждения молекул кислорода и иода и сохранение полного спина электронов могут обусловить высокую скорость обмена энергией в процессе (4). Результаты экспериментальных работ [4, 6, 23] также свидетельствуют о быстром обмене электронной энергией.

Используя соотношения (16)–(20), найдем населенности СК на втором и третьем уровнях и сравним их с населенностью электронно-возбужденного состояния  $O_2(b) \eta_b$  при  $\eta_A = 0.75$ ,  $\gamma_2 + \gamma_3 = 2$  и T = 300 К. На рис.1 представлены зависимости долей колебательно-возбужденного кислорода  $O_2(a, v = 2)$  и электронно-возбужденного кислорода  $O_2(b)$  от  $\eta_w$ . Видно, что на выходе ГСК населенности этих двух компонент имеют один порядок. При таких концентрациях  $O_2(a, v = 2)$  процесс (4) с константой скорости  $K_4 > 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с может обеспечить наблюдаемые в экспериментах темпы диссоциации иода.

При доле воды в кислороде  $\eta_w < 0.04$  доли колебательно-возбужденного СК на v = 2, найденные из триноровского распределения (рис.1, кривая 2) и из формул (17)–(20) (кривая 1), совпадают. Таким образом, при данных составах среды накачка не влияет на вид стационарного колебательного распределения, которое с хорошей точностью описывается триноровским распределением.

Если возбуждение на третий колебательный уровень молекул кислорода в процессах (5) и (6) осуществляется соответственно с вероятностями 0 и 1 ( $\gamma_2 = 1, \gamma_3 = 1$ ), то для рассматриваемых здесь составов среды накачка всегда превалирует над поступлением колебательных квантов с нижележащих уровней. В этом случае, как видно из рис.1, доля молекул СК на уровне v = 3 (кривая 3) намного меньше, чем на уровне v = 2, и для  $\eta_w > 0.03$ она практически не зависит от доли воды в кислороде. Если же константа скорости процесса (3) близка к газокинетической, то влияние этого процесса на диссоциацию иода может оказаться существенным, особенно при  $\eta_{\rm w} \leqslant$ 0.01 [5]. Отметим, что концентрация кислорода на уровнях v > 3 существенно ниже, чем на рассмотренных здесь уровнях, поэтому их вклад в формирование активной среды можно не учитывать.

Таким образом, населенность кислорода на выходе ГСК является существенно неравновесной. Убыль энергии из колебательного резервуара происходит в ходе VVобмена с молекулами воды, а поскольку концентрация кислорода на первом колебательном уровне существенно превышает концентрацию на более высоких уровнях, то процесс (10) дает существенный вклад в убыль колебательных квантов из кислорода только для первого уровня.

Скорость колебательно-поступательного VT-обмена с компонентами среды намного меньше характерных скоростей остальных процессов и не влияет на стационарное распределение колебательной энергии по уровням. Скорость накачки колебательных уровней кислорода при дезактивации электронной энергии в некоторых случаях выше, чем скорость их заселения с нижележащих уровней. В этом случае относительные населенности нижних колебательных уровней СК  $\eta_{Ai}$  находятся из формулы

$$\eta_{\Delta i} = \frac{\eta_i}{(1/\eta_{\Delta} - 1) \exp(-\Delta E_i/kT) + 1}, \ i = 1, 2, 3,$$

где

$$\begin{split} \eta_1 &= n \frac{K_5 \eta_A^2}{K_{10} \eta_w} + (n+m) \frac{K_5 \eta_A^2}{K_{11} \eta_w^2} \exp \frac{\Delta E}{kT} + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right);\\ \eta_2 &= \eta_1^2 + \frac{(\gamma_2 + \gamma_3) K_5 \eta_A^2}{K_{1,1}};\\ \eta_3 &= \eta_1 \eta_2 + \frac{\gamma_3 K_5 \eta_A^2}{K_{2,1}}. \end{split}$$

Если накачка осуществляется на уровни с  $v \leq 2$ , то при доле воды в газовом потоке  $\eta_w < 0.04$  населенности уровней с хорошей точностью находятся из триноровского распределения.

Концентрация СК с v = 2 соизмерима с концентрацией электронно-возбужденного кислорода  $O_2(b)$ , который долгое время рассматривался в качестве кандидата на роль «партнера», вызывающего диссоциацию иода. Электронно-возбужденное состояние иода  $A^3\Pi_{1u}$  может являться промежуточным состоянием при диссоциации I<sub>2</sub>. Процесс (4) может обеспечить наблюдаемые в экспериментах темпы диссоциации иода, если константа его скорости  $K_4 > 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

- Азязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. Квантовая электроника, 28, 212 (1999).
- Азязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. Кр. сообщ. физ. ФИАН, № 1-2, 24 (1992).
- Азязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Квантовая электроника, 30, 687 (2000).
- Komissarov A.V., Goncharov V., Heaven M.C. Proc. SPIE, 4184, 7 (2001).
- 5. Бирюков А.С., Щеглов В.А. Квантовая электроника, 13, 510 (1986).
- Heidner R.F. III, Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. J.Phys.Chem., 87, 2348 (1983).
- 7. Derwent R.G., Thrush B.A. Trans.Farad.Soc., 67, 2036 (1971).
- Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl.Phys.Letts*, 37, 358 (1980).
- 9. Collins R.J., Husain D. J. Photochem., 1, 481(1972).
- Bloemink H.I., Copeland R.A., Slander T.G. J.Chem. Phys., 109, 4237 (1998).
- 11. Jones I.T.N, Bayes K.D. J.Chem. Phys., 57, 1003 (1972).
- 12. Parker J.G., Ritke D.N. J.Chem. Phys., 59, 3713(1973).
- 13. Британ А.Б., Старик А.М. ЖПМТФ, **4**, 41(1980).

- 14. Teylor R.L., Bitterman S. Rev. Mod. Phys., 41, 26 (1969).
- 15. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Hess P., Moore C.B. J.Chem. *Phys.*, **67**, 4053 (1977).
- 16. Schurath U. J. Photochem., 4, 215 (1975).
- Frimer A.A. Singlet O<sub>2</sub> (Florida, Boca Raton, CRC Press Inc., 1985, v.1, p.175).
- Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры (М., Наука, 1980, с.512).
- 19. Derwent R.G., Thrush B.A. J. Chem. Sos. Far. Trans. II, 68, 720 (1972).
- Muller D.F., Young R.H., Houston P.L., Wiesenfeld J.R. *Appl. Phys.Chem.*, 38, 404 (1981).
- Бамфорд К., Типпер К. Возбужденные частицы в химической кинетике (М., Мир, 1973).
- 22. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей (Л., Наука, 1967).
- Bohling R., Becker A.C., Minaev B.F., Seranski K., Schurath U. Chem.Phys., 142, 445 (1990).