

# Измерение вероятности перехода $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g)$ методом внутррезонаторной лазерной спектроскопии

Н.П.Вагин, А.А.Ионин, И.В.Кочетов, А.П.Напартович, Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов, Н.Н.Юрышев

*Методом внутррезонаторной лазерной спектроскопии с использованием  $Co : MgF_2$ -лазера зарегистрированы спектры поглощения первого возбужденного состояния  $a^1\Delta_g$  газообразного молекулярного кислорода на переходе  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  в окрестности длины волны 1.91 мкм. Газовый поток с известным содержанием синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  подавался в резонатор  $Co : MgF_2$ -лазера из химического генератора синглетного кислорода. Для пяти спектральных линий Q-ветви колебательной полосы 0–0 перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  измерены интенсивности линий поглощения. Определенная по этим данным вероятность перехода  $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g)$  составила  $(1.20 \pm 0.25) \times 10^{-3} c^{-1}$ .*

**Ключевые слова:** внутррезонаторная лазерная спектроскопия,  $Co : MgF_2$ -лазер, синглетный кислород, кислородно-иодный лазер.

## 1. Введение

Молекулярный кислород в первом электронном возбужденном состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$ , называемый синглетным кислородом (СК), является важным компонентом верхней атмосферы Земли. Например, СК участвует в фотохимических реакциях, определяющих содержание в атмосфере озона, защищающего животных и растительный мир от воздействия жесткого УФ излучения Солнца. Находясь в возбужденном состоянии, молекула кислорода обладает высокой реакционной способностью, что крайне важно для понимания роли СК в химических превращениях, связанных с проблемой загрязнения атмосферы, в частности в процессах образования двуокиси азота [1]. СК играет также важную роль в широком круге явлений биологического и медицинского характера [2, 3]. Кроме того, он является одним из основных компонентов активной среды химического кислородно-иодного лазера [4]. Понимание процессов, проходящих с участием СК, невозможно без точного знания его концентрации. В связи с этим представляют несомненный интерес методы его регистрации и количественного измерения.

Среди методов определения концентрации СК, к которым относятся электронный парамагнитный резонанс [5], абсорбционная спектроскопия в вакуумной УФ области спектра [6, 7] и др., наиболее простым с технической точки зрения является метод, основанный на измерении интенсивности излучения на переходе  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  на длине волны 1.27 мкм [8, 9] с помощью калиброванного фотоприемника, снабженного соответствующим спектральным селектором (например, интерференцион-

ным светофильтром). Однако абсолютная калибровка фотоприемника, являясь достаточно сложной задачей, существенным образом зависит от геометрии измерений и может стать источником значительных погрешностей. Помимо этого низкая интенсивность излучения на длине волны 1.27 мкм, обусловленная малой вероятностью перехода  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  (радиационное время жизни в газовой фазе 72 мин [10]), значительно затрудняет такие измерения при наличии фоновых засветок, в частности при исследовании электрического разряда в газе.

Указанные трудности могут быть преодолены с помощью абсорбционной спектроскопии. Например, авторы [6, 7] измеряли концентрацию СК в газовой фазе по его поглощению в вакуумной УФ области спектра. К сожалению, при таком подходе возникает необходимость учета поглощения, обусловленного молекулами кислорода, находящимися в основном состоянии  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , поскольку спектры поглощения СК и невозбужденного кислорода в вакуумной УФ области спектра перекрываются. Это сильно затрудняет измерения, если доля молекул СК в кислороде невелика.

Альтернативным абсорбционным способом регистрации СК может служить измерение поглощения на линиях перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  в окрестности длины волны 1.91 мкм. Впервые этот переход наблюдался Ноксоном в спектре излучения электрического разряда в смеси кислорода с гелием [11]. Переход является электрическим квадрупольным [11, 12] и в газовой фазе его вероятность мала ( $2.5 \times 10^{-3} c^{-1}$  [11],  $1.7 \times 10^{-3} c^{-1}$  [13]). Поэтому для измерения поглощения на этом переходе необходимо использовать высокочувствительный метод.

Метод внутррезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [14, 15] является одним из таких высокочувствительных абсорбционных методов. Принципиальная возможность применения метода ВРЛС для регистрации СК по поглощению на линиях перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  впервые была экспериментально продемонстрирована в [16]. Для измерений были использованы линии Q-ветви колебательной полосы 0–0 перехода  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+)$ . Оценка чувствительности использовавшейся в [16] уста-

Н.П.Вагин, А.А.Ионин, Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов, Н.Н.Юрышев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: frolovmp@x4u.lebedev.ru  
И.В.Кочетов, А.П.Напартович. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142092 Троицк, Московская обл.

Поступила в редакцию 15 октября 2004 г., после доработки – 4 февраля 2005 г.

новки показала, что предложенный подход позволяет обнаруживать СК на уровне концентраций  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Одновременная регистрация сразу нескольких линий поглощения облегчает отождествление исследуемого спектра и позволяет измерить температуру газовой среды.

Отметим здесь еще одно преимущество предлагаемого подхода по сравнению с методом, основанным на измерении интенсивности излучения на переходе  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Известно [17,18], что интенсивность излучения на переходах  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$  и  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  может сильно возрастать в результате взаимодействия соответственно  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$  с молекулами окружающего газа. При этом наряду с линейчатым спектром, обусловленным колебательно-вращательной структурой уровней, в излучении возникает также диффузная полоса, вызванная межмолекулярным взаимодействием. Если разрешение используемого спектрального прибора недостаточно для выделения линейчатого спектра радиационного перехода, то при высоких давлениях измерение концентрации СК по интенсивности излучения может давать завышенные результаты. Принципиальной отличительной особенностью метода ВРЛС является возможность регистрации именно линейчатых спектров поглощения, что исключает погрешности, связанные с межмолекулярными взаимодействиями.

Чтобы определить концентрацию вещества по спектрам поглощения, необходимо знать сечения поглощения линий изучаемых переходов. Для отдельных линий Q-ветви они могут быть рассчитаны из вероятности перехода  $b \rightarrow a$ . Однако известные данные о вероятности этого перехода базируются на результатах единственной экспериментальной работы [11] (приведенное в [11] значение  $2.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  получено с точностью до коэффициента 2, а значение  $1.7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  [13] также является результатом повторной оценки данных [11]). Поэтому в настоящей работе были проведены эксперименты, позво-

лившие независимым способом измерить интенсивности линий поглощения Q-ветви колебательной полосы  $0-0$  перехода  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+)$  и на основании полученных данных определить его вероятность.

Для этой цели спектры поглощения СК регистрировались методом ВРЛС с помощью широкополосного  $Co:MgF_2$ -лазера, в резонатор которого подавался СК известной концентрации, нарабатываемый в химическом генераторе синглетного кислорода (ГСК).

## 2. Экспериментальная установка и методика обработки результатов

Эксперименты проводились на подробно описанной в [16] установке, которая была модифицирована для работы с химическим ГСК. Схема установки представлена на рис. 1. Кристалл  $Co:MgF_2$  накачивался вдоль оптической оси излучением  $Nd:YAlO_3$ -лазера, работавшего в режиме свободной генерации на длине волны 1.34 мкм. Излучение накачки фокусировалось линзой Л1 в центр кристалла. Длительность импульса генерации  $Co:MgF_2$ -лазера составляла 80–110 мкс. Резонатор  $Co:MgF_2$ -лазера длиной  $L_c = 66 \text{ см}$  был образован плоским глухим зеркалом 31 и сферическим выходным зеркалом 32 ( $R = 100 \text{ см}$ ). Для перестройки спектра генерации  $Co:MgF_2$ -лазера в резонаторе была установлена дисперсионная призма из  $CaF_2$ . При работе с СК центр спектра генерации настраивался на длину волны 1.91 мкм. Ширина спектра в конце импульса генерации составляла  $\sim 5 \text{ нм}$ .

Кристалл  $Co:MgF_2$  размещался внутри герметичной металлической камеры, одним окном которой служило глухое зеркало 31. Выходное зеркало 32 крепилось на выносном фланце, изготовленном из оргстекла и соединенном с камерой с помощью кварцевой трубки с внутренним диаметром 26 мм. Поток кислорода из химиче-

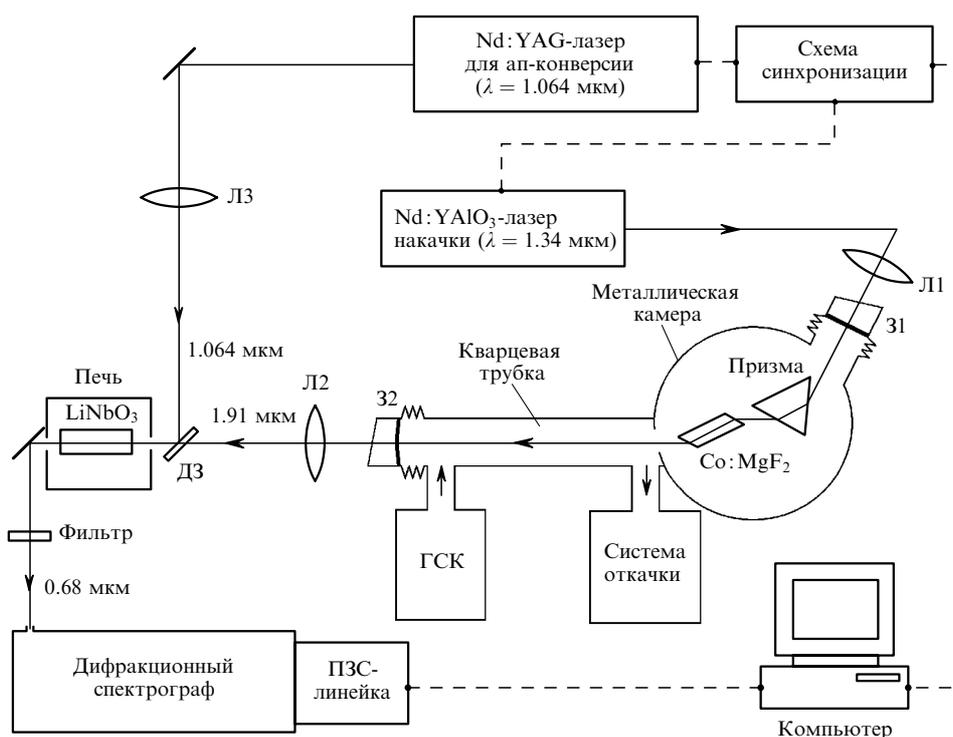


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

Л1, Л2, Л3 – линзы; 31, 32 – глухое и выходное зеркала; ДЗ – дихроичное зеркало.

ского ГСК проходил по кварцевой трубе и поступал в систему откачки, скорость газового потока в трубе составляла 26 м/с. Благодаря малой вероятности гибели СК на поверхности оргстекла и кварца, а также высокой скорости прокачки потери СК при его транспортировке были сведены к минимуму. Толщина поглощающего слоя СК в лазерном резонаторе  $L_a$  составляла 30 см.

Спектральное распределение излучения  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера регистрировалось с помощью дифракционного спектрографа (теоретическое спектральное разрешение  $0.018 \text{ см}^{-1}$ ) с оптическим многоканальным анализатором на базе ПЗС-линейки, связанным с компьютером. Широкополосное ИК излучение  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера предварительно преобразовывалось в видимый диапазон ( $\lambda \sim 0.68 \text{ мкм}$ ), для чего смешивалось с монохроматическим излучением  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера ( $\lambda = 1.064 \text{ мкм}$ , ширина линии  $0.017 \text{ см}^{-1}$ , длительность импульса 5 мкс, энергия 1 мДж) в нелинейном кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , нагреваемом с помощью печи до приблизительно  $450^\circ\text{C}$  для достижения 90-градусного синхронизма. Дихроичное зеркало ДЗ и линзы Л2 и Л3 использовались для совмещения и фокусировки двух лазерных пучков внутри нелинейного кристалла. Излучение суммарной частоты проходило через фильтр, отсекавший длины волн 1.91 и 1.064 мкм, и попадало на входную щель спектрографа. Чтобы уменьшить влияние случайных флуктуаций в спектре лазера, в каждом измерении производилось усреднение по 100 лазерным импульсам.

Суть метода ВРЛС сводится к следующему. Исследуемое вещество с линейчатым спектром поглощения помещают внутрь резонатора широкополосного лазера, полоса генерации которого захватывает интересующий спектр поглощения. Если ширина линий поглощения мала по сравнению с однородной шириной контура усиления активной среды лазера, то такой лазер работает аналогично многоходовой оптической кювете с эффективной длиной поглощения, равной длине пути, которую свет успевает пройти в исследуемом веществе за время лазерного импульса. Поэтому в спектре генерации широкополосного лазера на частотах линий поглощения с течением времени генерации развиваются провалы, которые описываются модифицированным законом Бугера – Ламберта – Бера [15]

$$\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = \exp \left[ - \frac{k(\omega)ctL_a}{L_c} \right], \quad (1)$$

где  $I(\omega)$  – спектральное распределение интенсивности генерации в зависимости от частоты  $\omega$  в момент времени  $t$ ;  $I_0(\omega)$  – огибающая этого спектрального распределения;  $k(\omega)$  – коэффициент поглощения;  $c$  – скорость света;  $L_a/L_c$  – коэффициент заполнения резонатора поглощающим веществом. Измеряя в заданный момент времени отношение  $I(\omega)/I_0(\omega)$  на частоте линии поглощения, можно определить коэффициент поглощения этой линии. Если населенность верхнего уровня поглощающего перехода мала, то коэффициент поглощения связан с интенсивностью линии  $S$  и с концентрацией поглощающих молекул  $N$  выражением

$$k(\omega) = SF(\omega)N, \quad (2)$$

где  $F(\omega)$  – нормированный на единицу контур линии

поглощения. Следовательно, зная интенсивность линии, нетрудно определить и концентрацию.

Чтобы использовать выражение (1) для определения концентрации молекул, необходимо записать спектральное распределение излучения генерации широкополосного лазера в конкретный момент времени генерации. Для этой цели обычно используют оптический затвор, позволяющий выделить из импульса генерации лазера интересующий временной интервал и зарегистрировать соответствующее спектральное распределение. В данной работе мы воспользовались тем обстоятельством, что длительность импульса  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера, с помощью которого ИК излучение преобразовывалось в видимую область, была мала по сравнению с длительностью импульса  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера. Схема синхронизации позволяла задерживать импульс  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера на любое заданное время относительно переднего фронта импульса генерации  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера, что давало возможность регистрировать спектральное распределение излучения генерации в любой момент времени.

Ширина аппаратного контура схемы регистрации в наших экспериментах была больше ширины исследуемых линий поглощения кислорода, обусловленной доплеровским уширением и при комнатной температуре составлявшей  $0.0113 \text{ см}^{-1}$ . Это приводило к искажению истинного контура линий поглощения при регистрации и не позволяло напрямую использовать выражение (1) для обработки экспериментальных спектров. Поэтому для извлечения количественной информации проводилось численное моделирование спектров поглощения для концентраций поглощающих газов и эффективной поглощающей длины, соответствующих экспериментальным условиям. При моделировании предполагалось, что форма линий поглощения описывается доплеровским контуром, а аппаратная функция схемы регистрации аппроксимировалась дифракционным контуром с шириной  $0.03 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, учитывалось поглощение атмосферного воздуха, находящегося вне резонатора  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера, т.к. излучение лазера проходило в атмосфере расстояние 70 см между выходным зеркалом и нелинейным кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ .

Варьируя в расчетах значения интенсивностей изучаемых линий поглощения СК и сравнивая модельные и экспериментальные спектры, мы добивались наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных результатов. Экспериментальным спектрам приписывались значения интенсивностей линий, для которых достигалось это совпадение.

### 3. Апробация методики

Вышеописанная методика обработки экспериментальных результатов была апробирована в предварительных экспериментах, в которых измерялись спектры поглощения углекислого газа в окрестности длины волны 2.003 мкм (здесь расположены достаточно сильные известные линии  $\text{CO}_2$  [19]). Для этой цели резонатор  $\text{Co}:\text{MgF}_2$ -лазера заполнялся предварительно приготовленной смесью воздуха и  $\text{CO}_2$  (содержание  $\text{CO}_2$  в смеси составляло 1%), после чего записывались внутрирезонаторные спектры поглощения. В этих экспериментах коэффициент заполнения резонатора  $L_a/L_c = 0.93$ . Полное давление смеси в резонаторе  $p_{\text{mix}}$  варьировалось в пределах 1–15 Тор.

В левой части рис.2 в качестве примера представлены спектральные распределения излучения генерации  $Co : MgF_2$ -лазера, полученные при длительности генерации 80 мкс и  $p_{mix} = 0.9, 1.9$  и  $3.8$  Тор. Наблюдающиеся в спектрах генерации лазера провалы обусловлены линиями паров воды (отмечены квадратами) и  $CO_2$  [19].

В правой части рис.2 приведены результаты численного моделирования спектрального распределения излучения, прошедшего слой обогащенного углекислым газом атмосферного воздуха, при тех же давлениях и толщине поглощающего слоя 22.3 км (эффективная длина пути). Моделирование было проведено с учетом аппаратной функции схемы регистрации и с использованием частот и интенсивностей линий  $CO_2$  и  $H_2O$ , взятых из базы данных HITRAN 2004 [19]. Предполагалось, что исходный спектр излучения описывается огибающей соответствующего экспериментального спектра излучения лазера. При моделировании считалось, что содержание  $CO_2$  составляет 1 %. Что касается паров  $H_2O$ , то, как показали наши измерения, в резонаторе всегда присутствовал некоторый фоновый уровень водяного пара, однако регулировать его содержание в наших экспериментах не представлялось возможным. Поэтому при моделировании подбирались такие парциальные давления паров воды, при которых достигалось наилучшее соответствие экспериментальных и модельных спектров. Приведенные на рис.2 модельные спектры получены при давлении водяного пара 0.007 Тор.

Как показал анализ полученных результатов, между экспериментальными и расчетными спектрами поглощения  $CO_2$  во всех случаях имеется хорошее соответствие, что, на наш взгляд, является достаточным основанием для использования описанной выше процедуры обработки спектров.

#### 4. Измерение интенсивностей линий поглощения СК

Для измерения интенсивностей линий поглощения  $Q$ -ветви колебательной полосы  $0-0$  перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  молекулярного кислорода мы провели несколько серий экспериментов, в которых методом ВРЛС были записаны спектры поглощения газовой смеси, поступавшей в резонатор  $Co : MgF_2$ -лазера из химического ГСК барботажного типа и содержащей СК с известными парциальными давлениями.

Генератор подобного типа диаметром 150 мм ранее использовался в программе исследования импульсного кислородно-иодного лазера (КИЛ) [20]. В рамках этой работы были выполнены детальные исследования зависимости выхода СК от рабочих параметров генератора. При этом для определения выхода СК использовался «пороговый метод». Суть метода состоит в разбавлении исследуемого потока, содержащего СК, невозбужденным кислородом до достижения срыва генерации импульсного КИЛ. Как следует из принципа работы КИЛ, содержание СК в точке срыва  $Y = [O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2]$  равно пороговому содержанию  $Y_{th} = [1 + 1.5 \exp(402/T)]^{-1}$ , где  $[O_2(a^1\Delta_g)]$  – концентрация СК;  $[O_2]$  – полная концентрация кислорода;  $T$  – температура газового потока в кельвинах. При комнатной температуре  $Y_{th} = 15\%$ . Зная температуру потока и расходы исследуемого потока и добавленного кислорода, нетрудно найти содержание СК в исследуемом потоке и, следовательно, концентрацию СК. Проведенные измерения показали, что при давлении кислорода в лазерной кювете 1 Тор и скорости откачки  $\sim 100$  л/с содержание СК равно 50 %. Относительная погрешность определения содержания СК составила 15 %.

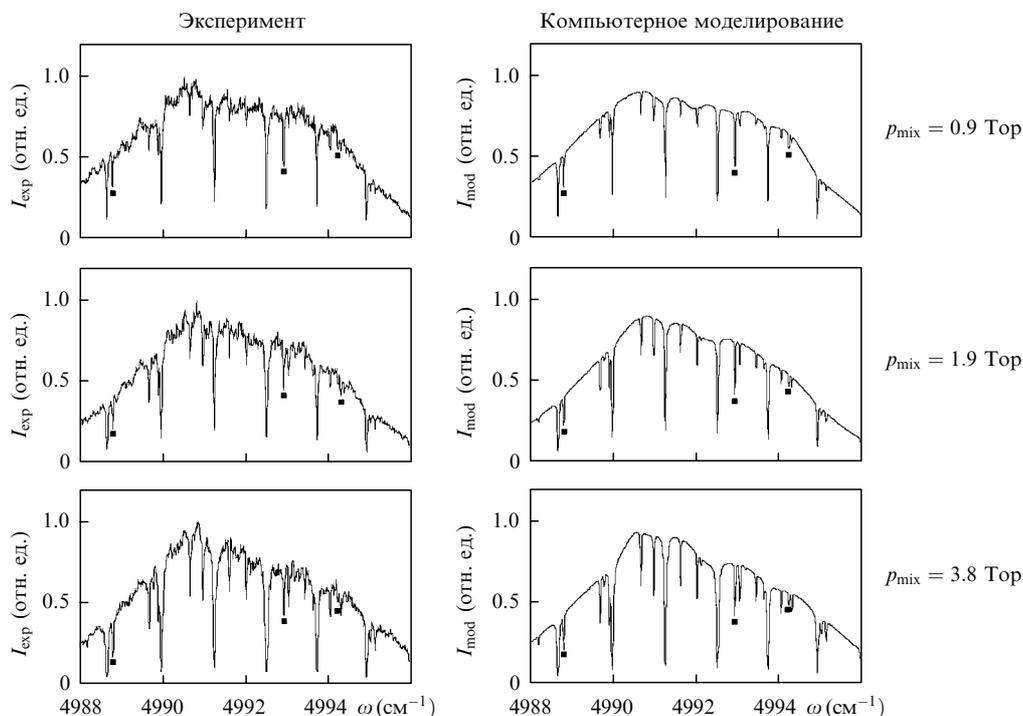


Рис.2. Спектральные распределения излучения  $Co : MgF_2$ -лазера, записанные при заполнении резонатора воздухом, обогащенным углекислым газом до содержания 1 % (слева), и соответствующие им результаты численного моделирования спектрального распределения излучения, прошедшего слой обогащенного углекислым газом атмосферного воздуха, при тех же давлениях и толщине поглощающего слоя 22.3 км с учетом аппаратной функции схемы регистрации и экспериментальной огибающей спектра генерации лазера (справа). Квадратами отмечены линии паров воды.

Поскольку в настоящих экспериментах скорость откачки была 14 л/с, а диаметр ГСК составлял 100 мм, то определение концентрации СК осуществлялось путем измерения сигнала люминесценции на переходе  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  на длине волны 1.27 мкм в специально изготовленной измерительной секции, предварительно прокаленной на ГСК диаметром 150 мм. Для снижения в выходящем из ГСК потоке содержания водяных паров, обусловленных использованием водных растворов реагентов, в газовом тракте ниже по потоку от ГСК устанавливалась низкотемпературная ловушка, охлаждаемая спиртом до температуры  $-70^\circ\text{C}$ . Для поддержания постоянства скорости откачки при вариации давления СК в поток добавлялся буферный газ (воздух).

Вышеописанная методика позволяла подавать в резонатор газовый поток, содержащий СК при парциальных давлениях до 0.5 Тор. При этом погрешность в определении концентрации СК не превышала 15 %.

Было проведено пять серий опытов, в каждом из которых были зарегистрированы спектры поглощения продуктов химического ГСК при парциальных давлениях СК в резонаторе  $p_{SO}$  соответственно 0.14, 0.20, 0.26, 0.35 и 0.42 Тор. В каждой серии спектр поглощения был получен в результате усреднения по 100 измерениям. В левой части рис.3 показаны некоторые из эксперименталь-

ных спектров пропускания  $T_{\text{exp}}$  газового потока, выходящего из химического ГСК (парциальные давления СК указаны справа). Нижний спектр получен в отсутствие СК в газовом потоке (продувка ГСК воздухом). Каждый из приведенных спектров получен в результате деления зарегистрированного спектрального распределения излучения лазера на огибающую этого спектра. Суммарное давление кислорода с буферным газом в резонаторе составляло 2.2–3.3 Тор. При таком давлении преобладает доплеровское уширение линий. Длительность генерации  $Co : MgF_2$  лазера была равна 90 мкс.

Для отождествления линий СК нами использовались данные [12]. В спектральную область, приведенную на рис.3, попадают семь линий СК в полосе 0–0 с вращательными числами  $J$ , принимающими четные значения от 2 до 14. Помимо линий СК в спектре также наблюдается значительное число линий паров воды [19], часть которых имеет сильное перекрытие с линиями синглетного кислорода  $Q(2)$  и  $Q(8)$ . Это делает невозможным использование последних для обработки результатов. Остальные пять линий СК практически не перекрываются с линиями воды и могут быть использованы для измерений. На рис.3 эти линии отмечены кружками, а их частоты приведены ниже в табл.1.

В правой части рис.3 представлены модельные спек-

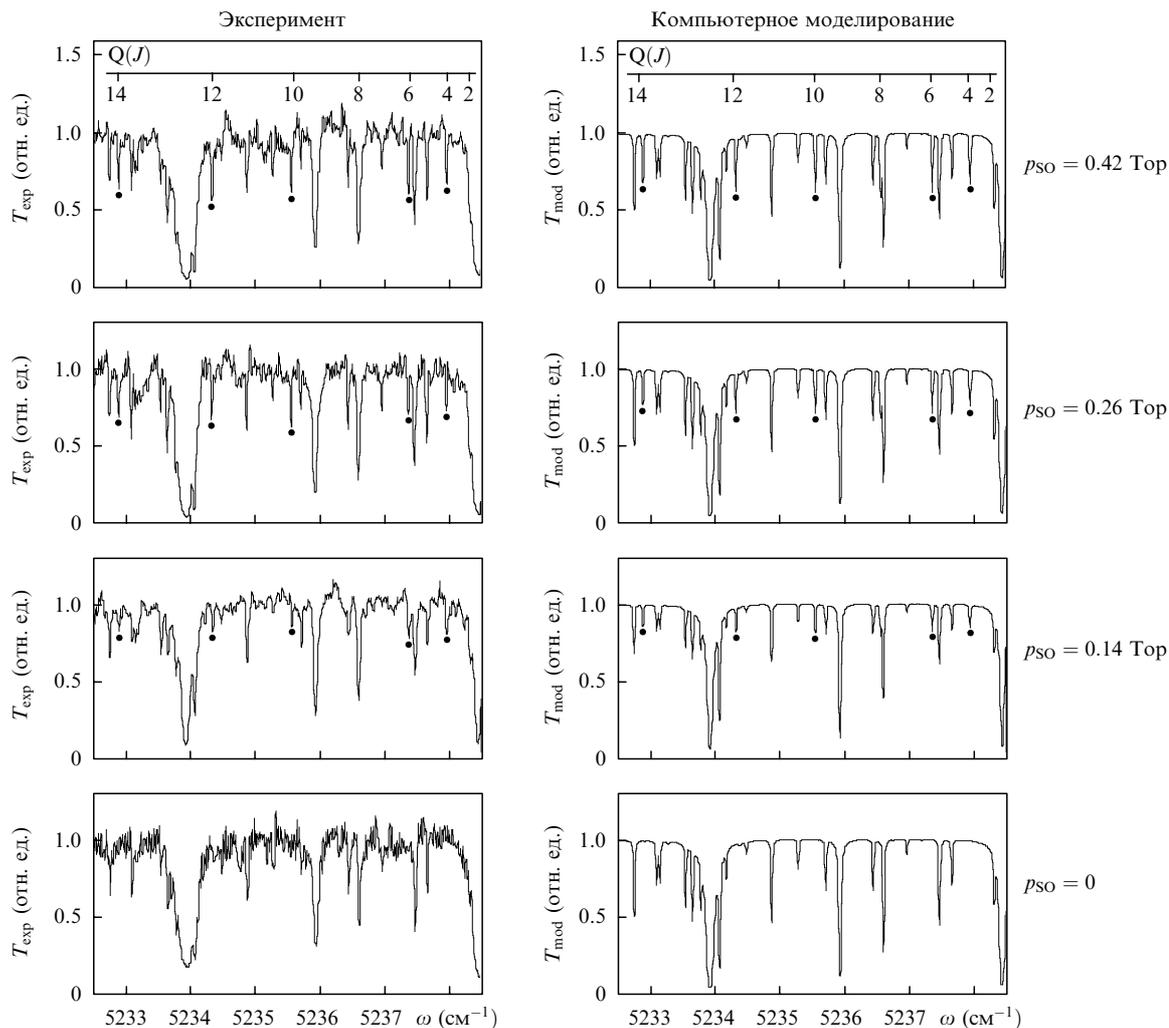
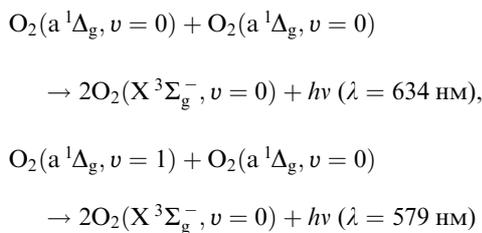


Рис.3. Экспериментальные спектры пропускания продуктов химического ГСК (слева) и соответствующие им модельные спектры пропускания СК и паров воды (справа), полученные при различных парциальных давлениях СК. Линии СК, использованные для измерений, отмечены кружками.

тры пропускания  $T_{\text{mod}}$  продуктов химического ГСК при толщине поглощающего слоя 12.3 км (расстояние, проходимое светом за 90 мкс при коэффициенте заполнения резонатора  $L_a/L_c = 30/66$ ). При моделировании предполагалось, что поглощение обусловлено СК и сопутствующими парами воды. К сожалению, приведенные в базе HITRAN 2004 данные по слабым линиям поглощения  $H_2O$  в рассматриваемом спектральном интервале являются, вероятно, неполными и не вполне точными. Кроме того, не исключена возможность, что в газовом потоке на выходе химического ГСК помимо паров воды также может содержаться поглощающая примесь, данные о которой в HITRAN отсутствуют. Поэтому мы использовали данные HITRAN, дополненные результатами наших собственных измерений. Это позволило получать модельные спектры поглощения, согласующиеся с экспериментальными. Парциальное давление паров воды в расчетах составляло 0.1–0.2 Тор. Более детальное изучение спектров поглощения паров воды и других примесей выходит за рамки данной работы.

Как показали оценки, основанные на проведенных нами измерениях интенсивности излучения кислорода на переходе  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  в окрестности длины волны 760 нм, населенность состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  во всех наших опытах не превышала  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , что пренебрежимо мало по сравнению с населенностью состояния  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Поэтому при моделировании населенность уровня  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  полагалась равной нулю.

Предполагалось также, что все молекулы в состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$  находятся на нулевом колебательном уровне. Обоснованность такого предположения следует, например, из работы [21], в которой показано, что колебательная населенность СК на выходе химического струйно-капельного ГСК составляет 2%. Наши собственные измерения интенсивностей димольного излучения в процессах



также показали, что в барботажном ГСК доля колебательно-возбужденного СК не превышает нескольких процентов. Результаты обработки полученных данных приведены в табл. 1.

Табл. 1.

$J$	$\omega$ (см <sup>-1</sup> ) [12]	$p_{\text{so}} = 0.14$ Тор, $p = 2.15$ Тор		$p_{\text{so}} = 0.20$ Тор, $p = 2.29$ Тор		$p_{\text{so}} = 0.26$ Тор, $p = 3.24$ Тор		$p_{\text{so}} = 0.35$ Тор, $p = 2.68$ Тор		$p_{\text{so}} = 0.42$ Тор, $p = 3.30$ Тор	
		$S_J$ (10 <sup>-24</sup> см)	$A_{b \rightarrow a}$ (10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup> )	$S_J$ (10 <sup>-24</sup> см)	$A_{b \rightarrow a}$ (10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup> )	$S_J$ (10 <sup>-24</sup> см)	$A_{b \rightarrow a}$ (10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup> )	$S_J$ (10 <sup>-24</sup> см)	$A_{b \rightarrow a}$ (10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup> )	$S_J$ (10 <sup>-24</sup> см)	$A_{b \rightarrow a}$ (10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup> )
4	5237.944	1.00	1.04	1.10	1.25	1.20	1.39	1.10	1.19	1.10	1.18
6	5237.359	1.50	1.25	1.45	1.30	1.30	1.19	1.10	0.95	1.30	1.11
10	5235.550	1.20	0.98	1.35	1.14	1.70	1.44	1.15	0.95	1.20	0.99
12	5234.325	1.30	1.22	1.40	1.31	1.50	1.41	1.20	1.12	1.20	1.12
14	5232.885	1.00	1.16	1.20	1.34	1.20	1.34	1.00	1.14	1.00	1.15
$A_{b \rightarrow a}^{(m)}$ (с <sup>-1</sup> )		$1.13 \times 10^{-3}$		$1.27 \times 10^{-3}$		$1.35 \times 10^{-3}$		$1.07 \times 10^{-3}$		$1.11 \times 10^{-3}$	
$T$ (К)		$302 \pm 33$		$335 \pm 28$		$343 \pm 33$		$317 \pm 45$		$312 \pm 21$	

Примечание:  $S_J$  – интенсивность линии поглощения,  $A_{b \rightarrow a}^{(m)}$  – средние значения коэффициентов Эйнштейна для перехода  $b \rightarrow a$ .

## 5. Определение вероятности перехода $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g)$

Выражение для интегрального коэффициента поглощения ( $K \equiv \int k(\omega)d\omega$ ) для изолированной линии Q-ветви колебательной полосы 0–0 перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  при равновесном распределении по вращательным уровням имеет следующий вид [22–24]:

$$K_J = \frac{\lambda^2}{8\pi c} A_{JJ} \frac{g_b}{g_a} N_{a,J}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – длина волны перехода;  $A_{JJ}$  – вероятность спонтанного излучения из  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0, J)$  в  $O_2(a^1\Delta_g, v=0, J)$ ;  $g_a = 2, g_b = 1$  – факторы вырождения электронных состояний  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ ;  $N_{a,J}$  – населенность на уровне  $O_2(a^1\Delta_g, v=0, J)$  (населенность верхнего состояния  $b^1\Sigma_g^+$  пренебрежимо мала).

Поскольку фактор Франка–Кондона для изучаемой полосы близок к единице ( $q_{00} = 0.977$  [13]), вклад остальных колебательных полос далее можно не учитывать. Зависимость  $A_{JJ}$  от  $J$  описывается фактором Хёнля–Лондона  $S_{JJ}$ . Для рассматриваемой Q-ветви колебательной полосы 0–0 электрического квадрупольного перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  выражение для фактора Хёнля–Лондона было выведено в [25] (см. также [26]):

$$S_{JJ} = \frac{2(2J+1)(J+2)(J-1)}{(2J-1)(2J+3)}.$$

Для  $J > 2$  оно с хорошей точностью может быть аппроксимировано выражением  $S_{JJ} \approx (2J+1)/2$ . Нормировка (сумма) факторов Хёнля–Лондона для квадрупольного перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  приведена в [27] и равна  $(4/3)(2J+1)$ . Коэффициент Эйнштейна  $A_{b \rightarrow a}$  (вероятность перехода  $b^1\Delta_g \rightarrow a^1\Sigma_g^+$ ) определяется вкладом пяти ветвей (O, P, Q, R и S), соотношение интенсивностей которых было теоретически найдено в [25] и экспериментально подтверждено в [12]. Для  $J > 2$  доля интересующей нас Q-ветви составляет 3/8. Таким образом, соотношение (3) может быть переписано с использованием коэффициента Эйнштейна  $A_{b \rightarrow a}$  в следующем виде:

$$K_J = \frac{\lambda^2}{8\pi c} (3/8) A_{b \rightarrow a} \frac{g_a}{g_b} N_{a,J}. \quad (4)$$

Для состояния  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  населенность вращательных уровней [23, 24]

$$N_{a,J} = \frac{g_I^{a,s}(2J+1)}{Q_I Q_r} N_a \exp\left[-\frac{B_a}{T} J(J+1)\right], \quad (5)$$

где  $g_I^{a,s}$  – ядерный статистический вес соответственно для антисимметричного и симметричного состояний;  $Q_I$  – ядерная статистическая сумма;  $Q_r$  – вращательная статистическая сумма;  $N_a$  – полная населенность уровня  $a^1\Delta_g$ ;  $B_a = 1.4178402 \text{ см}^{-1}$  [12] – вращательная постоянная;  $T$  – абсолютная температура в  $\text{см}^{-1}$ . Для гомоядерной молекулы  $^{16}\text{O}_2$  вследствие равенства нулю спина ядра О имеем  $g_I^a = 0$  (антисимметричное состояние) и  $g_I^s = 1$  (симметричное состояние), однако в состоянии  $a^1\Delta_g$  ядерные статистические веса для вращательных уровней с чётным и нечётным  $J$  одинаковы, т. к. из-за  $\Lambda$ -удвоения для каждого  $J \geq \Lambda = 2$  существует симметричная волновая функция,  $Q_I = 1/2$ . Вращательная статистическая сумма  $Q_r = \sum (2J+1) \exp[-B_a J(J+1)/T] \approx T/B_a$ .

Из формулы (2) следует, что  $K_J = S_J N_a$ . С учетом этого из (4), (5) получаем выражение, связывающее интенсивности линий поглощения  $S_J$  с вероятностью перехода  $A_{b \rightarrow a}$ :

$$S_J = \frac{3\lambda^2}{64\pi c} A_{b \rightarrow a} \frac{B_a}{T} (2J+1) \exp\left[-\frac{B_a}{T} J(J+1)\right]. \quad (6)$$

В это выражение входит температура, поэтому для расчета вероятности перехода по измеренным интенсивностям линий необходимо знать температуру газового потока в резонаторе. Как уже отмечалось, мы могли проводить измерения сразу по пяти линиям поглощения СК. Из (6) следует, что  $\ln[S_J/(2J+1)] = -(B_a/T)[J(J+1)] + \text{const}$ , т. е. функция  $\ln[S_J/(2J+1)]$  в зависимости от  $J(J+1)$  имеет вид прямой линии, наклон которой определяется вращательной температурой. Построив соответствующие зависимости и предполагая равенство вращательной и поступательной температур, мы для каждой серии измерений определили значения температуры  $T$  газовой смеси в резонаторе (см. табл.1). Температура потока изменяется за счет охлаждения в низкотемпературной ловушке и последующего нагрева в результате теплообмена со стенками и тепловыделения, вызываемого релаксацией СК. Отсутствие заметной корреляции температуры с давлением СК позволяет считать доминирующим процесс термализации потока со стенками, т. е. полагать температуру потока равной комнатной.

Исходя из полученных значений интенсивностей линий и температуры и используя выражение (6), мы нашли вероятности перехода  $A_{b \rightarrow a}$  для каждой серии измерений (см. табл.1). Во второй снизу строке табл.1 приведены усредненные по каждой серии значения  $A_{b \rightarrow a}$ . Усредненное по совокупности всех данных значение  $A_{b \rightarrow a}$  составило  $(1.20 \pm 0.25) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

При измерении вероятности перехода в работе [11] предполагалось, что интенсивность Q-ветви составляет 1/5 полной интенсивности полосы 0–0. Между тем из более поздних данных [12, 25] следует, что доля интенсивности Q-ветви равна  $3/8 = 0.375$  полной интенсивности. Поэтому приведенное в [13] значение  $1.7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  следует умножить на коэффициент  $0.2/0.375$ , в результате чего получим  $0.91 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что находится в хорошем соответствии с нашими результатами. Теоретически рас-

считанное авторами [28] радиационное время жизни перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  составило 720 с, что соответствует вероятности перехода  $1.39 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Это значение также близко к измеренному нами.

## 6. Заключение

Таким образом, в настоящей работе были измерены интенсивности пяти линий Q-ветви колебательной полосы 0–0 перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  молекулярного кислорода и определена вероятность этого перехода, что дает возможность использовать метод ВРЛС для абсолютных количественных измерений концентраций СК, например при исследовании новых источников синглетного ксилорода.

Работа выполнена при поддержке AFRL, EOARD и МНТЦ (проект 2415P), а также гранта Президента РФ НШ-794.2003.2.

- Wayne P.R., in *Advances in Photochemistry* (New York–London–Sidney–Toronto: Interscience Publ., 1969, v. 7, p. 311).
- Захаров С.Д., Иванов А.В. *Квантовая электроника*, **29**, 192 (1999).
- Камалов В.Ф., Степанова Н.В. и др. *Квантовая электроника*, **12**, 1997 (1985).
- McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 469 (1978).
- Richardson J, Wiswall C.E., et al. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4962 (1981).
- Sharpless R.L., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7947 (1989).
- Coxon J.A., Roychowdhury U.K. *Appl. Spectrosc.*, **52**, 203 (1986).
- Красновский А.А. мл. *Буофизика*, **21**, 748 (1976).
- McDermott W.E., Pchelkin N.R. *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 794 (1978).
- Miller H.C., McCord J.E., Choy J., Hager G.D. *J. Quantum Spectr. Rad. Transfer*, **69**, 305 (2001).
- Noxon J.F. *Can. J. Phys.*, **39**, 1110 (1961).
- Fink E.H., Kruse H., Ramsay D.A., Vervloet M. *Can. J. Phys.*, **64**, 242 (1986).
- Krupenie P.H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 423 (1972).
- Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. *Письма в ЖЭТФ*, **12**, 60 (1970).
- Baev V.M., Latz T., Toschek P.E. *Appl. Phys. B.*, **69**, 171 (1999).
- Пазюк В.С., Подмарьков Ю.П., Распопов Н.А., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **31**, 363 (2001).
- Fink E.H., Setzer K., et al. *Int. J. Quantum Chem.*, **39**, 287 (1991).
- Wildt J., Fink E.H., Biggs P., Wayne R.P., Vilesov A.F. *Chem. Phys.*, **159**, 127 (1992).
- The HITRAN database, 2004 edition ([www.hitran.com](http://www.hitran.com)).
- Вагин Н.П., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **22**, 776 (1995).
- Аязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **28**, 212 (1999).
- Mitchell A.C., Zemansky W.M. *Resonance Radiation and Excited Atoms* (New York: Cambridge Univ. Press, 1961).
- Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. *Вероятности оптических переходов двухатомных молекул* (М.: Наука, 1980, гл. 2).
- Кузнецова Л.А., Суржиков С. Т. В кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. Вводный том 1. Под ред. В.Е.Фортюва (М.: Наука/Интерпериодика, 2000, с. 376).
- Chiu Y. N. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2671 (1965).
- Kovacs I. *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (London: Adam Hilger Ltd., 1969, p. 124).
- Whiting E. E., Paterson J. A., Kovacs I., Nichols R. W. *J. Mol. Spec.*, **47**, 84 (1973).
- Klotz R., Marian C.M., Peyerimhoff S.D. *Chem. Phys.*, **89**, 223 (1984).