

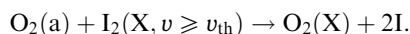
Скорость дезактивации молекул $I_2(X, v \geq 30)$ в среде химического кислородно-иодного лазера

С.Ю.Пичугин

Рассчитаны эффективные константы скорости дезактивации молекул $I_2(X)$, находящихся на колебательных уровнях с номерами $v \geq 30$, при столкновениях с молекулами N_2 и O_2 в среде химического кислородно-иодного лазера. Полученные значения этих констант (4×10^{-12} см³/с и 3×10^{-12} см³/с) в два с лишним раза меньше соответствующих констант, найденных ранее в работе М.Хэвена с сопр., где диссоциация I_2 в расчетах не учитывалась.

Ключевые слова: химический кислородно-иодный лазер, колебательно-возбужденные молекулы иода.

Релаксация электронной энергии в активной среде химического кислородно-иодного лазера (ХКЛ), работающего на переходе $I(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ атома иода, приводит к неравновесной населенности колебательных уровней молекул кислорода и иода [1–11]. Энергия, запасенная в колебательных уровнях молекул O_2 и I_2 , может быть вовлечена в процесс диссоциации молекулярного иода. В работах [4, 6, 12] описан механизм диссоциации, в котором промежуточными состояниями служат электронно-возбужденные состояния $I_2(A', A)$, заселяемые при столкновениях с колебательно-возбужденным синглетным кислородом. Энергия возбуждения синглетного кислорода, находящегося на третьем колебательном уровне, достаточна для диссоциации молекулы I_2 за одно столкновение [9]. В модели Хайднера [13] промежуточными состояниями в процессе диссоциации являются колебательно возбужденные молекулы $I_2(X)$. Известно, что атомы иода в состоянии $^2P_{1/2}$, обозначаемые далее I^* , с большой скоростью тушатся молекулами $I_2(X)$: $I^* + I_2(X) \rightarrow I + I_2^*$. Вероятность колебательного возбуждения молекул $I_2(X)$ на уровни с $v \leq 45$ в этой реакции весьма велика [14]. Поэтому естественно ожидать, что в среде ХКЛ молекулы иода будут колебательно возбуждены в достаточно большой степени. В работах [2, 3] экспериментально исследована населенность колебательных уровней $I_2(X)$ в смесях, содержащих кислород в состоянии $a^1\Delta$, обозначаемый далее $O_2(a)$. Было установлено, что колебательные уровни молекул иода в таких средах заселены существенно неравновесно. При этом молекулы $I_2(X, v)$, находящиеся на колебательных уровнях не ниже некоторого порогового значения v_{th} , могут диссоциировать при столкновениях с молекулами синглетного кислорода $O_2(a)$:



Минимальное значение v , при котором сумма колебательной и электронной энергий молекул $I_2(X, v)$ и $O_2(a)$

превышает энергию диссоциации $I_2(X)$, равно 23. Часто полагается, что $v_{th} = 30$, в этом случае молекулы $I_2(X, v \geq v_{th})$ при столкновениях с молекулами синглетного кислорода попадают сразу на разлетный терм I_2 . Таким образом, при нахождении скорости диссоциации иода в среде ХКЛ актуальным является определение скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq v_{th})$ в данной среде. Целью настоящей работы является расчет эффективных констант скорости дезактивации $I_2(X, v \geq v_{th})$ в среде ХКЛ с учетом процессов колебательного возбуждения, релаксации и диссоциации молекул иода.

Обозначим как $N_{I_2}^+$ суммарную концентрацию молекул $I_2(X, v)$ с $v \geq v_{th}$. Очевидно, что скорость изменения $N_{I_2}^+$ в результате VT-обмена при столкновениях молекул иода с молекулами компонента М среды ХКЛ будет определяться скоростью изменения концентрации $I_2(X, v_{th})$ за счет обмена колебательными квантами с молекулами I_2 , находящимися на колебательном уровне $v_{th} - 1$,

$$\begin{aligned} \frac{dN_{I_2}^+}{dt} = \sum_M [K_M(v_{th} - 1 \rightarrow v_{th})N_{I_2}(v_{th} - 1) \\ - K_M(v_{th} \rightarrow v_{th} - 1)N_{I_2}(v_{th})]N_M. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $K_M(v \rightarrow w)$ – константа скорости процесса $I_2(X, v) + M \rightarrow I_2(X, w) + M$. Обозначим как K_M^+ эффективную константу скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq v_{th})$ при столкновении с молекулами М:

$$\frac{dN_{I_2}^+}{dt} = -K_M^+ N_{I_2}^+ N_M.$$

Учитывая выражение (1), находим

$$K_M^+ = \frac{K_M(v_{th} \rightarrow v_{th} - 1)N_{I_2}(v_{th}) - K_M(v_{th} - 1 \rightarrow v_{th})N_{I_2}(v_{th} - 1)}{N_{I_2}^+}. \quad (2)$$

Так как

$$K_M(v_{th} - 1 \rightarrow v_{th}) = K_M(v_{th} \rightarrow v_{th} - 1) \exp\left(-\frac{\Delta E_{th}}{kT}\right),$$

С.Ю.Пичугин. Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: theor@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 18 апреля 2007 г., после доработки – 24 августа 2007 г.

где ΔE_{th} – разность энергий молекул I₂(X, v), находящихся на уровнях v_{th} и v_{th} – 1, а T – температура газовой среды, получаем

$$K_M^+ = \frac{K_M(v_{th} \rightarrow v_{th} - 1)[N_{I_2}(v_{th}) - \exp(-\Delta E_{th}/kT)N_{I_2}(v_{th} - 1)]}{N_{I_2}^+}$$

В частности при v_{th} = 30 и T = 300 К имеем

$$K_M^+ = \frac{K_M(30 \rightarrow 29)[N_{I_2}(30) - 0.42N_{I_2}(29)]}{N_{I_2}^+} \quad (3)$$

Основные процессы в среде ХКЛ, учитывающиеся в расчетах в настоящей работе, и константы их скоростей K_j (j = 1 – 9) взяты из работы [7] (табл.1). Предполагалось, что газовый поток на входе в лазерный реактор состоит из молекулярного кислорода в электронных состояниях X³Σ, a¹Δ, b¹Σ с концентрациями N_X, N_a, N_b, паров воды с концентрацией N_w и молекулярного иода в основном электронном состоянии I₂(X) с концентрацией N_{I₂}. Рассматриваем поток с постоянным поперечным сечением в предположении мгновенного смешения. Уравнения, описывающие изменение относительных концентраций η компонентов (концентраций, деленных на концентрацию кислорода) и температуры T в зависимости от расстояния x вдоль потока, имеют следующий вид:

$$\frac{d\eta_a}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (-2K_1\eta_a^2 - K_2\eta_a\eta_{I^*} - K_3\eta_a\eta_I$$

$$+ K_4\eta_X\eta_{I^*} + K_5\eta_b\eta_w + K_9\eta_b\eta_{I_2} - K_d\eta_{I_2}^+\eta_a),$$

$$\frac{d\eta_b}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (K_1\eta_a^2 + K_2\eta_a\eta_{I^*} - K_5\eta_b\eta_w$$

$$- K_8\eta_b\eta_{I_2} - K_9\eta_b\eta_{I_2}),$$

$$\frac{d\eta_{I^*}}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (-K_2\eta_a\eta_{I^*} + K_3\eta_a\eta_I - K_4\eta_X\eta_{I^*}$$

$$- K_6\eta_{I_2}\eta_{I^*} - K_7\eta_w\eta_{I^*}),$$

$$\frac{d\eta_{I_2}}{dx} = -\frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (K_8\eta_b\eta_{I_2} + K_d\eta_{I_2}^+\eta_a),$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{(C_p^{O_2} + C_p^M\eta_M)U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (q_1K_1\eta_a^2 + q_2K_2\eta_a\eta_{I^*} +$$

$$+ q_5K_5\eta_b\eta_w + q_6K_6\eta_{I_2}\eta_{I^*} + q_7K_7\eta_w\eta_{I^*} + q_9K_9\eta_b\eta_{I_2}).$$

Здесь K_d – константа скорости процесса O₂(a) + I₂(X, v ≥ v_{th}) → O₂(X) + 2I; индексы I*, I обозначают атомы иода в электронных состояниях ²P_{1/2} и ²P_{3/2}, M обозначает N₂ либо He, 0 – начальные значения соответствующих параметров; N_{ox} – суммарная концентрация молекул кислорода; U₀ – скорость газового потока; q_j – энергетический эффект j-й реакции; C_p^{O₂}, C_p^M – молярные теплоемкости O₂ и буферного газа M.

Уравнения для относительных населенностей η_v молекул иода, находящихся на v-м колебательном уровне, имеют следующий вид:

для 1 ≤ v < v_{th}

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left\{ \gamma_v K_6 \eta_{I_2} \eta_{I^*} + \sum_M [K_M(v+1 \rightarrow v) \eta_{v+1} + K_M(v-1 \rightarrow v) \eta_{v-1} - K_M(v \rightarrow v-1) \eta_v - K_M(v \rightarrow v+1) \eta_v] \eta_M \right\}, \quad (4)$$

для v ≥ v_{th}

$$\frac{d\eta_v}{dx} = \frac{(N_{ox})_0}{U_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left\{ \gamma_v K_6 \eta_{I_2} \eta_{I^*} + \sum_M [K_M(v+1 \rightarrow v) \eta_{v+1} + K_M(v-1 \rightarrow v) \eta_{v-1} - K_M(v \rightarrow v-1) \eta_v - K_M(v \rightarrow v+1) \eta_v] \eta_M - K_d \eta_v \eta_a \right\}. \quad (5)$$

Здесь γ_v – вероятность образования в реакции I* + I₂(X) → I + I₂ колебательно-возбужденных молекул иода I₂(X, v).

Предполагалось, что в процессе тушения I* на I₂(X) молекулы I₂(X, v) образуются только на уровнях с v > 23 [14], а заселение более низких уровней происходит в ходе колебательной релаксации. При этом вероятности образования в реакции I* + I₂(X) → I + I₂ колебательно-возбужденных молекул иода I₂(X, v) полагались равными γ_v = a_vγ, где γ – суммарная вероятность образования молекул I₂(X, v > 23) в данной реакции, а значения коэффициента a_v находились из рис.7 работы [14]. По разным оценкам значение γ может составлять 0.05–0.2, однако заметим, что вычисляемые в данной работе значения K_M⁺ практически не зависели от величины γ, используемой в расчетах.

С помощью полученных выше соотношений (2), (3) были рассчитаны эффективные константы скорости дезактивации молекул I₂(X, v ≥ 30) при столкновениях с молекулами O₂ и N₂ в характерной для ХКЛ среде: O₂:N₂ = 1:1 мм рт. ст., η_{a0} = 0.6, η_{I₂0} = 0.01, η_w = 0.03, T₀ = 300 К. С этой целью проведено численное решение приведенных выше уравнений для относительных концентраций компонентов среды ХКЛ совместно с уравнениями (4), (5). Константы скорости VT-релаксации I₂(X) на молекулах O₂ и N₂ брались из работы [14]. В результате были найдены населенности молекул иода на различных колебательных уровнях, в том числе на уровнях с v = 29 и 30, и суммарная концентрация молекул I₂(X, v) с v ≥ 30 на расстояниях x, где молекулярный иод начинает достаточно быстро диссоциировать. С помощью выражения (3) были получены следующие значения констант: K_{O₂}⁺ ≈ 3 × 10⁻¹² см³/с и K_{N₂}⁺ ≈ 4 × 10⁻¹² см³/с. Они в 2.2

Табл.1.

№	Реакция	Константа скорости K _j (см ³ /с)
1	O ₂ (a) + O ₂ (a) → O ₂ (b) + O ₂ (X)	9.5 × 10 ⁻²⁸ T ^{3.8} exp(700/T)
2	O ₂ (a) + I* → O ₂ (b) + I	4 × 10 ⁻²⁴ T ^{3.8} exp(700/T)
3	O ₂ (a) + I → O ₂ (X) + I*	7.8 × 10 ⁻¹¹
4	O ₂ (X) + I* → O ₂ (a) + I	2.7 × 10 ⁻¹¹
5	O ₂ (b) + H ₂ O → O ₂ (a) + H ₂ O	6.7 × 10 ⁻¹²
6	I* + I ₂ (X) → I + I ₂ *	3.5 × 10 ⁻¹¹
7	I* + H ₂ O → I + H ₂ O	2.3 × 10 ⁻¹²
8	O ₂ (b) + I ₂ (X) → O ₂ (X) + 2I	3.3 × 10 ⁻¹¹
9	O ₂ (b) + I ₂ (X) → O ₂ (X) + I ₂ *	2.5 × 10 ⁻¹¹

раза меньше аналогичных констант, рассчитанных в работе [14]. Заметим, что значения $K_{O_2}^+$ и $K_{N_2}^+$ зависят от используемой в расчетах константы скорости диссоциации K_d (в наших расчетах K_d полагалась равной 3×10^{-11} см³/с). В частности, если положить $K_d = 0$, $K_{O_2}^+$ и $K_{N_2}^+$ вырастут в 1.6 раза.

Таким образом, в настоящей работе получены выражения для эффективных констант скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq v_{th})$ в среде ХКЛ и рассчитаны значения данных констант при $v_{th} = 30$ в ходе столкновений молекул иода с молекулами O_2 и N_2 . Найденные константы ($K_{N_2}^+ \approx 4 \times 10^{-12}$ см³/с и $K_{O_2}^+ \approx 3 \times 10^{-12}$ см³/с) в 2.2 раза меньше эффективных констант скорости дезактивации молекул $I_2(X, v \geq 30)$, рассчитанных ранее в [14]. Такое расхождение в значениях констант в основном обусловлено тем, что в работе [14] при вычислении K_M^+ не учитывалась диссоциация I_2 .

1. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N.I. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 168 (2003).
2. Van Benthem M.H., Davis S.J. *J. Phys. Chem.*, **90**, 902 (1986).
3. Barnault B., Bouvier A.J., Pigache D., Bacis R. *J. Phys. IV*, **1**, C7-647 (1991).
4. Азязов В.Н., Куприянов Н.Л., Игошин В.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 1–2, 24 (1992).
5. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10638 (2003).
6. Азязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **28**, 212 (1999).
7. Азязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **30**, 687 (2000).
8. Азязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **31**, 794 (2001).
9. Бирюков А.С., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **13**, 510 (1986).
10. Азязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **33**, 811 (2003).
11. Азязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **34**, 1116 (2004).
12. Azyazov V.N., Heaven M.C. *AIAA J.*, **44**, 1593 (2006).
13. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
14. Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **106**, 127 (1997).