

Возбужденные состояния в активных средах кислородно-иодных лазеров

В.Н.Азязов

Дан обзор исследований кинетических процессов в активных средах кислородно-иодных лазеров (КИЛ), проведенных за последнее десятилетие. Рассмотрены механизмы образования и тушения электронно- и колебательно-возбужденных молекул O₂ и I₂. проанализированы механизмы диссоциации I₂ в активной среде КИЛ. Описаны методы определения концентраций возбужденных частиц в кислородно-иодной среде. Рекомендованы значения кинетических констант процессов, протекающих в активных средах КИЛ.

Ключевые слова: кислородно-иодный лазер, синглетный кислород, диссоциация I₂, колебательно-возбужденный кислород, I(²P_{1/2}), O(³P), O(¹D), O₂(a¹Δ_g), O₂(b¹Σ_g⁺), I₂(A', A), I₂(B), N₂O, NO₂, N₂O₄, O₃.

Содержание

1. Введение.	989
2. Особенности кинетических процессов в активной среде ХКИЛ	990
2.1. Регистрация колебательно-возбужденных молекул O ₂	
2.2. Образование и релаксация I ₂ (v)	
2.3. Кинетика электронно-возбужденных молекул I ₂ (A', A, B)	
2.4. Каналы диссоциации I ₂ в активной среде КИЛ	
3. Кинетика образования и гибели O ₂ (a) и I* в активных средах ЭКИЛ и ФКИЛ.	999
3.1. Тушение O ₂ (a) в смеси O(³ P) – O ₂ (X) – O ₂ (a)	
3.2. Квантовый выход O ₂ (a) в реакциях O(¹ D) с N ₂ O и O(³ P, ¹ D) с NO ₂	
3.3. Тушение I* молекулами O(³ P), O ₃ , NO ₂ , N ₂ O ₄ и N ₂ O	
4. Заключение.	1004
5. Литература.	1005

1. Введение

Лазерные системы, работающие на атомарном иоде, подразделяются по способу возбуждения спин-орбитального перехода I(²P_{1/2}) → I(²P_{3/2}). Инверсия населенностей на переходе I* → I достигалась различными способами: фотодиссоциацией иодсодержащих молекул; диссоциацией молекул алкилиодидов электронным ударом; передачей электронной энергии от метастабильных состояний молекул. В 1964 г. Каспер и Пиментел [1] впервые получили инверсную населенность на переходе I* → I при импульсном УФ фотолизе алкил- и перфторалкилиодидов CX₃I (X = H, F). Квантовый выход возбужденных атомов I* при УФ фотолизе некоторых иодидов превышает 90 % [2–4], что и предопределило, в основном, бурное развитие фотодиссоциационного иодного лазера. Кинетике первичных и вторичных процессов в активной среде этого лазера посвящено большое число работ. Наборы рекомендованных кинетических констант процес-

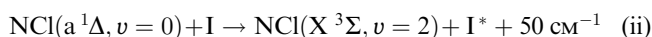
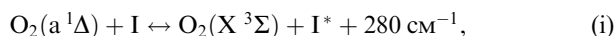
сов приведены в [5–7]. (Далее по тексту: I, I* – атомы иода в состояниях ²P_{3/2} и ²P_{1/2} (E = 7603 см⁻¹); O₂(X), O₂(a), O₂(b) – молекулы кислорода в электронных состояниях X³Σ_g⁻, a¹Δ_g (7882 см⁻¹), b¹Σ_g⁺ (13121 см⁻¹); I₂(X), I₂(A'), I₂(A), I₂(B) – молекулы иода в состояниях X¹Σ_g⁺, A'³Π_{2u} (10047 см⁻¹), A³Π_{1u} (10847 см⁻¹), B³Π₀ (15725 см⁻¹)).

Метод получения атомов I* диссоциацией молекул алкилиодидов электронным ударом не нашел широкого применения в первую очередь потому, что квантовый выход I* в этом процессе составляет около 50 % [5]. Кроме того, серьезной проблемой являлось получение стабильного разряда в средах, содержащих алкилиодиды.

Спин-орбитальный переход атомарного иода I* → I может быть инвертирован также путем передачи энергии атомам I от метастабильных электронно-возбужденных молекул или атомов. Поисковые работы по получению лазерной генерации на переходе I* → I, инвертируемом в ходе передачи энергии, увенчались успехом только для двух энергонесущих молекул – O₂(a¹Δ) [8] и NCl(a¹Δ) [9, 10]. Данные молекулы в синглетном состоянии являются метастабильными – их переход в основное состояние X³Σ запрещен по правилам отбора. Скорости столкновительной дезактивации этих молекул относительно малы, в особенности для гомоядерной молекулы кислорода. Однако они эффективно передают свою энергию возбуждения атомарному иоду в процессах

В.Н.Азязов. Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: azyazov@fian.smr.ru

Поступил в редакцию 28 ноября 2008 г., после доработки – 3 июля 2009 г.



с константами скоростей $K_i = 7.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [11] и $K_{ii} = 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [12, 13] (v – колебательное квантовое число). Использование процесса (ii) для инвертирования лазерного перехода встретило серьезные трудности, основная из которых заключается в сложности и низкой производительности генераторов электронно-возбужденных молекул $\text{NCl}(a^1\Delta)$.

Одним из перспективных способов инвертирования лазерного перехода $\text{I}^* \rightarrow \text{I}$ является передача энергии атомарному иоду от метастабильного электронно-возбужденного состояния кислорода $\text{O}_2(a)$ (процесс (i)). Константа равновесия реакции (i) $K_{\text{eq}} = K_i^+/K_i^- = 0.75 \times \exp(402/T)$ [14] определяет пороговое относительное содержание электронно-возбужденных молекул синглетного кислорода $\eta_\Delta = [\text{O}_2(a)]/[\text{O}_2]$, при превышении которого газовая среда, содержащая синглетный кислород и иод, способна усилить свет: $\eta_\Delta^{\text{th}} = (1 + 2K_{\text{eq}})^{-1}$. Здесь K_i^+ , K_i^- – константы скорости реакции (i) в прямом и обратном направлениях соответственно; $[\text{O}_2] = [\text{O}_2(a)] + [\text{O}_2(X)]$; $[\text{O}_2(a)]$ – концентрация кислорода в основном и синглетном электронных состояниях соответственно. Пороговое содержание $\text{O}_2(a)$ при температуре газовой смеси $T = 300 \text{ К}$ составляет 15%. Впечатляющий прогресс в развитии кислородно-иодных лазеров обусловлен в первую очередь наличием высокопроизводительных генераторов синглетного кислорода (ГСК). Существует множество способов получения синглетного кислорода [15, 16]. Отметим только те из них, которые нашли применение в действующих кислородно-иодных лазерах (КИЛ), – фотолизный, электроразрядный и химический. В зависимости от типа используемого генератора в литературе закрепились следующие названия кислородно-иодных лазеров: ФКИЛ (фотолизный генератор), ЭКИЛ (электроразрядный) и ХКИЛ (химический).

Наибольший прогресс был достигнут в развитии ХКИЛ, где $\text{O}_2(a)$ нарабатывается в ходе хлорирования щелочного раствора перекиси водорода. Однако существуют и другие многообещающие направления развития КИЛ, которые не могут быть реализованы в ХКИЛ. В частности, в схеме ХКИЛ весьма сложно организовать замкнутый цикл. Выброс отработанных газов в атмосферу сопровождается значительными энергозатратами, что снижает общий КПД системы. Токсичные реагенты (Cl_2 , I_2 , КОН) делают ХКИЛ малопривлекательным для широкого использования.

В настоящее время повышенный интерес проявляется к ЭКИЛ, в которых $\text{O}_2(a)$ нарабатывается в плазмохимических процессах в смесях, содержащих кислород. В ЭКИЛ реализация замкнутого цикла выглядит выполнимой задачей. Предполагается, что кислород и буферный газ непрерывно циркулируют в замкнутом контуре, а молекулярный иод и тепло отбираются соответственно в ловушке и теплообменнике. Невысокое давление O_2 на выходе электроразрядного ГСК (до 10 Тор) при низком относительном содержании возбужденных молекул синглетного кислорода ($\eta_\Delta \approx 15\% - 20\%$) пока не позволяет ЭКИЛ успешно конкурировать с ХКИЛ.

Многолетние исследования кинетики активных сред кислородно-иодных лазеров способствовали созданию

непрерывного лазера с мощностью излучения несколько мегаватт [17]. Однако потенциал КИЛ далеко не исчерпан. Недавние исследования кинетики возбужденных состояний частиц в активной среде КИЛ открывают новые направления их дальнейшего развития. Рост интереса к исследованию свойств возбужденных состояний в кислородсодержащих средах обусловлен также потребностями физики атмосферы [18, 19], лазерной физики [20], физики плазмы [21, 22], физики горения и взрыва [23], биологии [24] и медицины [25].

Кинетике процессов в среде КИЛ посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ [11, 14, 21, 22, 26–84]. Поскольку ХКИЛ долгое время являлся фаворитом среди остальных типов КИЛ, то более активно изучалась кинетика химических лазеров. Анализ скоростей процессов в активной среде ХКИЛ и методов их измерения проведен в [54]. В [11] представлена наиболее полная кинетическая схема процессов в среде химического лазера, получившая название стандартный кинетический пакет (СКП) для ХКИЛ, который использовался в моделировании кинетики лазерной среды более десяти лет. За это время были получены новые кинетические данные, существенно изменившие представления о некоторых механизмах образования и дезактивации возбужденных состояний в среде ХКИЛ. Накоплены также обширные кинетические данные по процессам, протекающим в активных средах ФКИЛ и ЭКИЛ. В настоящем обзоре приводятся новые кинетические данные, а также анализируются механизмы образования и тушения электронно- и колебательно-возбужденных состояний в кислородно-иодной среде.

2. Особенности кинетических процессов в активной среде ХКИЛ

Инверсия на лазерном переходе $\text{I}^* \rightarrow \text{I}$, создаваемая в ходе передачи электронной энергии от синглетного кислорода атомарному иоду, впервые была получена с использованием химического ГСК, где $\text{O}_2(a)$ генерировался при взаимодействии ClSO_3F со щелочным раствором перекиси водорода [43]. Первый КИЛ (мощность излучения 4 мВт) был запущен с газоожидкостным генератором, в котором газообразный Cl_2 барботировался через слой раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH}$ [8]. Способ получения $\text{O}_2(a)$ путем хлорирования щелочного раствора перекиси водорода оказался самым производительным и используется в большинстве действующих ХКИЛ.

При контакте поверхности раствора с газом молекулы Cl_2 проникают через межфазную поверхность в глубь раствора, где в узком приповерхностном слое взаимодействуют с ионами HO_2^- :



Выход $\text{O}_2(a)$ в данной реакции по некоторым данным [44, 45, 85, 86] близок к 100%. Константа скорости жидкофазной реакции наиболее надежно измерена в реакторе с одиночной ламинарной струей [42]. Образовавшийся в жидкости $\text{O}_2(a)$ диффундирует к поверхности и десорбируется в газовую фазу. Для наработки кислорода с высокой степенью электронного возбуждения необходимо, чтобы, во-первых, время пребывания $\text{O}_2(a)$ в растворе было много меньше времени его жизни в растворе, равного $2 \times 10^{-6} \text{ с}$ [15, 87], и, во-вторых, чтобы выработка

хлора происходила на временах, меньших времени тушения $O_2(a)$ в газофазной реакции пулинга $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$.

Приведенные два условия эффективной работы химического ГСК можно реализовать в ряде газожидкостных аппаратов, широко используемых в химической технологии. В первых КИЛ, в основном, применялся барботажный ГСК [8, 88 – 91], что было обусловлено его простотой и довольно высокой производительностью. На выходе этого генератора высокая степень возбуждения кислорода ($\eta_{\Delta} \geq 0.5$) сохраняется вплоть до давлений в несколько торр. В пленочных газожидкостных генераторах газ и жидкость соприкасаются на смоченной жидкостью поверхности (поверхность насадки), представляющей собой трубы или пластины [92]. На основе дискового пленочного генератора $O_2(a)$ был создан ХКИЛ с мощностью излучения 35 кВт [93].

Одной из актуальных задач при реализации мощных импульсных и непрерывных КИЛ является создание источников $O_2(a)$ высокого давления. В случае импульсного КИЛ это позволит увеличить удельный энергосъем с единицы объема активной среды [94 – 96]. Для непрерывного КИЛ со сверхзвуковым истечением активной среды рост исходного давления кислорода позволяет увеличить число Маха при сохранении высокой плотности $O_2(a)$ в резонаторе, а также упростить систему выхлопа отработанного газа в атмосферу [47, 97]. В КИЛ на основе химического ГСК высокого давления отпадает необходимость в ловушках паров воды [98, 99]. Струйный ГСК позволяет нарабатывать $O_2(a)$ с концентрациями вплоть до 10^{18} см^{-3} и относительным содержанием нарабатываемого кислорода более 50 % [100]. На основе струйного ГСК запущен КИЛ с выходной мощностью 12 кВт [101].

Недавно с использованием газожидкостного генератора, совмещающего в себе свойства струйного, аэрозольного и дискового генераторов, был запущен ХКИЛ с выходной мощностью излучения 50 кВт [102]. На основе струйно-капельного ГСК разрабатывается ХКИЛ мегаваттной мощности [17]. Совсем недавно [103, 104] был испытан ГСК с вращающимся барботажным слоем при центробежном ускорении около 400g. Данный генератор имеет два важных преимущества: высокий (1.34 ммоль/с) удельный расход хлора через единицу площади над барботажным слоем и низкий ($3.7 \text{ см}^3/\text{ммоль}$) объемный расход раствора на единицу расхода молекулярного хлора.

В импульсных КИЛ для генерации атомарного иода используют диссоциацию перфторалкилиодидов под действием УФ излучения [51, 94 – 96] или электрического разряда [105]. В непрерывных КИЛ преимущественно используется I_2 , пары которого подмешиваются в кислородсодержащий газовый поток [8]. Молекулярный иод быстро диссоциирует при взаимодействии с $O_2(a)$ [26 – 29]. Этот способ привлекателен тем, что не требует затрат внешней энергии. Эмпирически эффективность диссоциации I_2 в КИЛ обычно определяют числом молекул $O_2(a)$, затрачиваемых на диссоциацию одной молекулы I_2 . Этот параметр не является постоянным числом, а зависит от условий эксперимента, в основном из-за того, что процесс диссоциации включает в себя несколько стадий. Влияние диссоциации на энергетическую эффективность КИЛ продемонстрировано в недавних работах [52, 106]. В [106] энергетическая эффективность лазера была увеличена с 33 % до 40 % за счет уменьшения чис-

ла молекул $O_2(a)$, затрачиваемых на диссоциацию одной молекулы I_2 . В условиях экспериментов [106] на диссоциацию одной молекулы иода тратилось 4.2 молекулы $O_2(a)$ [52].

В зависимости от конструкции узла смешения на диссоциацию одной молекулы I_2 может расходоваться 4 – 16 молекул $O_2(a)$ [52, 107]. Во избежание потерь $O_2(a)$ на диссоциацию иода рассматриваются схемы КИЛ с внешней наработкой атомов иода химическим [108] или электро-разрядным [109 – 113] способами. Однако к настоящему времени не продемонстрировано действия КИЛ с заметно улучшенными выходными параметрами в схемах с внешней наработкой атомов иода.

Константы скоростей элементарных процессов, представленные в СКП [11], измерены с достаточной точностью за исключением констант процессов, ответственных за диссоциацию I_2 (процессы из СКП представлены в табл.1 обычным шрифтом). Ключевым во всех типах КИЛ является обмен электронной энергией между O_2 и I (процессы (40) и (41)). (Все рассматриваемые в разд.2 реакции и константы их скоростей представлены в табл.1.) Константа скорости процесса (41) измерялась различными методами в работах [56 – 61, 114]. Константа скорости K_{40} связана с K_{41} соотношением $K_{40} = 0.75K_{41} \times \exp(402/T)$ [14]. Температурная зависимость константы скорости передачи энергии от I^* к $O_2(X)$ изучалась в [56] с использованием импульсного лазерного фотолиза смеси $O_2 - I_2$ на длине волны 498 нм. Охлаждение газового потока осуществлялось при его адиабатическом расширении в сверхзвуковом сопле.

Табл.1. Кинетические процессы в активной среде ХКИЛ и их константы скоростей.

Номер реакции	Реакция	Константа скорости* ($T = 300 \text{ K}$)
1	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b, v) + O_2(X)^{**}$	2.5×10^{-17}
2	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	0
3	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow 2O_2(X, v)$	1.7×10^{-17}
4	$O_2(b) + O_2(X) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	3.9×10^{-17}
5	$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2(a, v) + H_2O$	6.7×10^{-12}
6	$O_2(b) + Cl_2 \rightarrow O_2(a) + Cl_2$	2.0×10^{-15}
7	$O_2(b) + H_2O_2 \rightarrow O_2(a) + H_2O_2$	3.3×10^{-13}
8	$O_2(b) + He \rightarrow O_2(a) + He$	1.0×10^{-17}
9	$O_2(b) + CO_2 \rightarrow O_2(a, v) + CO_2^{***}$	6.0×10^{-13}
14	$O_2(a) + O_2(X) \rightarrow O_2(X) + O_2(X)$	1.6×10^{-18}
15	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2(X) + H_2O$	4.0×10^{-18}
16	$O_2(a) + Cl_2 \rightarrow O_2(X) + Cl_2$	6.0×10^{-18}
17	$O_2(a) + H_2O_2 \rightarrow O_2(X) + H_2O_2$	0
18	$O_2(a) + He \rightarrow O_2(X) + He$	8.0×10^{-21}
21	$I_2(X) + O_2(b) \rightarrow I + I + O_2(X)$	3.5×10^{-11}
22	$I_2(X) + O_2(b) \rightarrow I_2(X) + O_2(a)$	2.3×10^{-11}
24	$I_2(X) + O_2(b) \rightarrow I_2(A, A') + O_2(X)$	0
25	$I_2(A, A') + O_2(a) \rightarrow I + I + O_2(X)$	3.0×10^{-11}
26	$I_2(A, A') + O_2(a) \rightarrow I_2(B) + O_2(X)$	$< 10^{-12}$
27	$I_2(B) + M \rightarrow I + I + M$	$6.0 \times 10^{-11} \text{ (M = O}_2\text{)}$
28	$I_2(A') + O_2(X) \rightarrow I_2(X) + O_2(a)$	6.3×10^{-12}
29.1	$I_2(A') + H_2O \rightarrow I_2 + H_2O$	3.4×10^{-12}
29.2	$I_2(A') + N_2 \rightarrow 2I + N_2$	3.5×10^{-14}
29.3	$I_2(A') + CO_2 \rightarrow I_2 + CO_2$	8.5×10^{-13}
29.4	$I_2(A') + He \rightarrow 2I + He$	9.4×10^{-15}
30	$I_2(B) \rightarrow I + I$	$6.0 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$
31	$I_2(B) \rightarrow I_2(X) + hv$	$6.0 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$

Продолжение табл.1 см. на след. стр.

Продолжение табл.1

32	$I_2(X) + O_2(a) \rightarrow I_2(X, v) + O_2(X)$	$< 5.0 \times 10^{-16}$
33	$I_2(X) + I^* \rightarrow I_2(X, v > 10) + I$	3.8×10^{-11}
34	$I_2(X, v \geq 25) + O_2(a) \rightarrow I + I + O_2(X)$	3.0×10^{-10}
35	$I_2(X, v) + O_2 \rightarrow I_2(X, v-1) + O_2$	$v \times 2.7 \times 10^{-12}$
36	$I_2(X, v) + H_2O \rightarrow I_2(X, v-1) + H_2O$	$v \times 6.0 \times 10^{-12}$
37	$I_2(X, v) + He \rightarrow I_2(X, v-1) + He$	$v \times 3.9 \times 10^{-12}$
38	$I_2(X, v) + N_2 \rightarrow I_2(X, v-1) + N_2$	$v \times 3.4 \times 10^{-12}$
39	$I_2(X, v) + CO_2 \rightarrow I_2(X, v-1) + CO_2$	$v \times 6.0 \times 10^{-12}$
40	$I + O_2(a) \rightarrow I^* + O_2(X)$	7.8×10^{-11}
41	$I^* + O_2(X) \rightarrow I + O_2(a)$	2.7×10^{-11}
42	$I + O_2(a) \rightarrow I + O_2(X)$	1.0×10^{-15}
43	$I^* + O_2(X) \rightarrow I + O_2(X)$	0
44	$I^* + O_2(a) \rightarrow I + O_2(b, v)$	1.1×10^{-13}
45	$I^* + O_2(a) \rightarrow I + O_2(a, v)$	1.1×10^{-13}
46	$I^* + O_2(a) \rightarrow I + O_2(X)$	0
47	$I^* + I \rightarrow I + I$	1.6×10^{-14}
48	$I^* + H_2O \rightarrow I + H_2O$	2.0×10^{-12}
49	$I^* + H_2O_2 \rightarrow I + H_2O_2$	2.5×10^{-11}
50	$I^* + He \rightarrow I + He$	5.0×10^{-18}
51	$I^* + O_2(X) \rightarrow I + O_2(X)$	3.5×10^{-16}
53	$I^* \rightarrow I + hv$	7.8 с^{-1}
54	$I^* + Cl_2 \rightarrow ICl + Cl$	5.5×10^{-15}
56	$I^* + ICl \rightarrow I_2 + Cl$	1.5×10^{-11}
57	$I_2 + Cl \rightarrow ICl + I$	2.0×10^{-10}
58	$ICl + Cl \rightarrow Cl_2 + I$	8.0×10^{-12}
59	$I + I + I_2(X) \rightarrow I_2(X) + I_2(X)$	$3.6 \times 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$
60	$I^* + I + I_2(X) \rightarrow I_2(B) + I_2(X)$	$< 3.6 \times 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$
61	$I + I + He \rightarrow I_2(X) + He$	$3.6 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$
62	$I + I + O_2(X) \rightarrow I_2(X) + O_2(X)$	$3.7 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$
63	$I^* + I + M \rightarrow I_2(B) + M$	–
70	$O_2(v) + O_2 \rightarrow O_2(v-1) + O_2$	8.2×10^{-19}
71	$O_2(v) + H_2O \rightarrow O_2(v-1) + H_2O$	8.2×10^{-17}
72	$O_2(v) + He \rightarrow O_2(v-1) + He$	0
73	$O_2(v) + N_2 \rightarrow O_2(v-1) + N_2$	0
76	$O_2(X, 2) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 1) + O_2(X, 1)$	2.0×10^{-13}
77	$O_2(X, 3) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 2) + O_2(X, 1)$	2.6×10^{-13}
78	$O_2(X, 4) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 3) + O_2(X, 1)$	2.7×10^{-13}
79	$O_2(a, 1) + CO_2 \rightarrow O_2(a, 0) + CO_2(v)$	1.8×10^{-14}
80	$O_2(a, 2) + CO_2 \rightarrow O_2(a, 1) + CO_2(v)$	4.4×10^{-14}
81	$O_2(a, 3) + CO_2 \rightarrow O_2(a, 2) + CO_2(v)$	1.0×10^{-13}
82	$O_2(b, 1) + CO_2 \rightarrow O_2(b, 0) + CO_2(v)$	1.2×10^{-12}
83	$O_2(b, 2) + CO_2 \rightarrow O_2(b, 1) + CO_2(v)$	1.7×10^{-12}
84	$O_2(b, 3) + CO_2 \rightarrow O_2(b, 2) + CO_2(v)$	1.6×10^{-12}
85	$O_2(X, 1) + H_2(000) \rightarrow O_2(X, 0) + H_2O(010)$	1.7×10^{-12}
89	$O_2(a, 1) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 1) + O_2(a, 0)$	5.6×10^{-11}
90	$O_2(a, 2) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 2) + O_2(a, 0)$	3.6×10^{-11}
91	$O_2(b, 1) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 1) + O_2(b, 0)$	1.52×10^{-11}
92	$O_2(b, 2) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 2) + O_2(b, 0)$	1.7×10^{-12}
93	$O_2(b, 3) + O_2(X, 0) \rightarrow O_2(X, 3) + O_2(b, 0)$	1.5×10^{-13}
94	$H_2O(010) + H_2O \rightarrow H_2O(000) + H_2O$	5.0×10^{-11}
95	$O_2(a, 1) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + I_2(A')$	2.0×10^{-12}
96	$O_2(a, 2) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + I_2(A)$	3.0×10^{-11}
97	$O_2(a, 3) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + 2I$	1.0×10^{-11}
101	$O_2(a) + I_2(X, 11 \leq v \leq 24) \rightarrow O_2(X) + I_2(A')$	$10^{-12} - 10^{-11}$
102	$O_2(a, 1) + I_2(X, v \geq 15) \rightarrow O_2(X) + 2I$	1.0×10^{-11}
103	$O_2(a, 2) + I_2(X, v \geq 8) \rightarrow O_2(X) + 2I$	1.0×10^{-11}

* Если размерность не приведена, константа скорости измеряется в $\text{см}^3/\text{с}$; ** обычным шрифтом приведены процессы из СКП [11]; *** жирным шрифтом приведены дополняющие СКП процессы [124]; в процессах (76)–(85) и (89)–(93) цифрами в скобках обозначены номера колебательного уровня O_2 .

Константы скоростей процессов заселения и дезактивации электронно-возбужденных состояний $O_2(a)$, $O_2(b)$ и I^* найдены с высокой точностью [56–63]. Анализ скоростей процессов в активной среде ХКИЛ и методов их измерения проведен в работах [11, 46, 54]. К малоизученным относятся процессы с участием колебательно-возбужденного кислорода $O_2(v)$, никак не представленные в СКП [11]. Это в первую очередь обусловлено тем, что регистрация $O_2(v)$ в активной среде КИЛ представляет собой сложную проблему из-за отсутствия у молекулы кислорода дипольного момента.

2.1. Регистрация колебательно-возбужденных молекул O_2

Дезактивация электронной энергии в EV-процессах (1), (5), (9), (33), (44), (45) и (48) в активной среде КИЛ приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул O_2 , H_2O и I_2 . В реакции пулинга (1) образуется колебательно-возбужденный кислород $O_2(b, v)$ с вероятностями выхода 0.32, 0.04 и 0.64 для $v = 0, 1$ и 2 соответственно [115]. Как распределяется выделяющаяся энергия между продуктами реакции пулинга (44) – неизвестно. Вероятность образования колебательно-возбужденной молекулы $H_2O(001)$ в реакции (5) равна 0.1 [116]. Расчеты показывают, что большая часть энергии, выделяющейся в реакциях (1), (5), (44), поступает в колебательные степени свободы продуктов [116]. В реакции (48) образуется колебательно-возбужденная молекула $H_2O(002)$ [117]. В работах [118–120] обнаружено образование колебательно-возбужденного иода $I_2(X, 11 \leq v \leq 45)$ в реакции (33). Колебательно-возбужденные $I_2(v)$ и $O_2(v)$ играют важную роль в процессах формирования активной среды ХКИЛ, особенно при диссоциации I_2 .

Только в нескольких работах сообщается о регистрации $O_2(v)$ в среде КИЛ. В [121] было зарегистрировано излучение колебательно-возбужденных $O_2(a, v = 1)$ и $O_2(b, v = 1)$ в реакционной зоне барботажного ГСК. Лиленфельд [55] обнаружил наличие $O_2(X, v)$ на выходе химического ГСК с использованием ЭПР-спектроскопии. Однако в этих работах не удалось определить количественное содержание $O_2(v)$. Относительное содержание $O_2(a, v)$ впервые было определено с использованием экспериментальной методики, основанной на сравнении интенсивностей I_{634} и I_{579} полос люминесценции димоля кислорода с центрами на длинах волн $\lambda = 634$ и 579 нм соответственно [122]:

$$O_2(a, v = 0) + O_2(a, v' = 0) \rightarrow O_2(X, v = 0) + O_2(X, v' = 0) + hv_{634},$$

$$O_2(a, v = 1) + O_2(a, v' = 0) \rightarrow O_2(X, v = 0) + O_2(X, v' = 0) + hv_{579}.$$

Полоса излучения с $\lambda = 579$ нм принадлежит димолу кислорода, образованному из двух молекул синглетного кислорода, одна из которых колебательно возбуждена с $v = 1$. Скорость R испускания фотонов димолем определяется как произведение константы скорости на концентрации молекул кислорода: $R_{579} = K_{579}[O_2(a, v = 0)][O_2(a, v = 1)]$ и $R_{634} = K_{634}[O_2(a, v = 0)][O_2(a, v = 0)]$. Эти скорости связаны с интенсивностями излучения I_{579} и I_{634} соотношением $R_{579}/R_{634} = I_{579}/I_{634}$ [122]. После подста-

новки в него экспериментально найденного отношения интенсивностей излучения $I_{579}/I_{634} \approx 0.02$ [122] и отношения констант скоростей $K_{579}/K_{634} = 0.93$ [123] была найдена относительная колебательная населенность синглетного кислорода на выходе струйно-капельного генератора: $[O_2(a, v = 1)]/[O_2(a, v = 0)] \approx 0.02$ [122].

Колебательно-возбужденный кислород в активной среде ХКИЛ был зарегистрирован в проточной камере низкого давления с использованием эмиссионной методики, основанной на анализе спектров люминесценции молекул O_2 на электронно-колебательно-вращательных переходах $O_2(b, v = i) \rightarrow O_2(X, v' = i) + hv_i$, где $i = 0, 1$ или 2 [77, 78, 80]. Синглетный кислород генерировался в струйном ГСК. Давление газа P_g в реакционной зоне ГСК составляло ~ 35 Тор. Газ с выхода ГСК подавался в измерительную ячейку. В поток кислорода на расстоянии 16 см от выхода ГСК инжестировались пары иода с несущим его газом (N_2). Давление газа в измерительной ячейке P_c составляло ~ 3 Тор. Точка наблюдения располагалась вдоль по потоку на расстоянии $L = 5$ см от места инжестии иода [80]. На рис.1 представлен спектр излучения $O_2(b)$ в интервале длин волн $\lambda = 757-785$ нм для двух значений начальной доли молекулярного иода в потоке $\eta_{I_2} = G_{I_2}/G_{Cl_2}$ (G_{I_2}, G_{Cl_2} – расход I_2, Cl_2 соответственно). Расходы хлора G_{Cl_2} и несущего пары I_2 буферного газа N_2 были одинаковыми: $G_{Cl_2} = G_{N_2} = 2.5$ ммоль/с. На рис.1 символами R($bi-Xi$) и P($bi-Xi$) обозначены контуры вращательных R- и P-ветвей для трех переходов $O_2(b, v = i) \rightarrow O_2(X, v' = i) + hv_i$. Интенсивность I_{bi-Xi} излучения полосы $bi-Xi$ пропорциональна произведению $\sigma_i^3 q_{i,i} N_{bi}$ [115], где N_{bi} – концентрация кислорода $O_2(b, v = i)$; $\sigma_i, q_{i,i}$ – волновое число и коэффициент Франка–Кондона для перехода $bi-Xi$ соответственно. Для перехода $b2-X2$ интенсивность излучения в P-ветви сравнима с шумами регистрирующей аппаратуры. На контур перехода P($b1-X1$) накладывается дополнительная полоса излучения с центром на $\lambda \approx 774$ нм. Полосы излучения переходов в R-ветвях отчетливо видны и не перекрываются другими полосами излучения. Относительные концентрации колебательно-возбужденных молекул на первом (N_{b1}) и втором (N_{b2}) колебательных уровнях находились из соотношений [80]

$$\eta_{b1} = \frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_0^3 I_{R(b1-X1)} q_{00}}{\sigma_1^3 I_{R(b0-X0)} q_{11}}, \quad \eta_{b2} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{\sigma_0^3 I_{R(b2-X2)} q_{00}}{\sigma_2^3 I_{R(b0-X0)} q_{22}},$$

где $I_{R(b-xi)}$ – интенсивность излучения в R-ветви для $v = i$. Доля колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ для первого и второго колебательных уровней в максимуме составила 22 % и 10 % [80].

Наиболее полный перечень процессов с участием $O_2(v)$ представлен в недавней работе [124]. В ней СКП [11] был дополнен новыми процессами и новыми кинетическими данными, полученными за последние десять лет. Добавленные процессы выделены в табл.1 жирным шрифтом [124]. Перераспределение колебательных квантов энергии между молекулами кислорода $O_2(a), O_2(b)$ и $O_2(X)$ осуществляется в ходе быстрых ЕЕ-энергообменных процессов (89)–(93). В результате среднее число колебательных квантов, приходящихся на каждую из молекул кислорода ($O_2(X), O_2(a)$ или $O_2(b)$), практически одинаково [78, 80]. Константы скоростей ЕЕ-обмена $O_2(b, v = 1, 2$ и $3)$ с молекулами $O_2(X)$ в процессах (91)–(93) измерены в работах [125, 126]. Как видно из табл.1, их значения с ростом v уменьшаются, что авторы работ [125, 126] связывают с увеличением теплового эффекта реакции с ростом v . В [127] измерены константы скоростей ЕЕ-обмена $O_2(a, v = 1$ и $2)$ с молекулами $O_2(X)$ (процессы (89) и (90)).

Константы скоростей VV-обмена $K_{v',v''}^{O_2}$ в процессе $O_2(X, v') + O_2(X, v'') \rightarrow O_2(X, v' - 1) + O_2(X, v'' + 1)$ измерены только для нескольких значений v' и v'' . В работе [128] рассчитана константа скорости $K_{1,0}^{O_2} = 10^{-13}$ см³/с. Константы $K_{2,0}^{O_2} = 2 \times 10^{-13}$ см³/с (процесс (76)) и $K_{3,0}^{O_2} = 2.6 \times 10^{-13}$ см³/с (процесс (77)) были измерены в [129]. Остальные значения $K_{v',v''}^{O_2}$ можно рассчитать из соотношения, приведенного в [130]: $K_{v',v''}^{O_2} = 10^{-13}(v' + 1)v'' \times \exp[-\delta_{VV}|v' + 1 - v''|][1.5 - 0.5 \exp(-\delta_{VV}|v' + 1 - v''|)]$ см³/с, где $\delta_{VV} = 0.4(300/T)^{1/2}$.

Отличительной особенностью кинетики активной среды ХКИЛ является низкая скорость VT-релаксации $O_2(v)$ при взаимодействии с молекулами O_2, N_2, H_2O в процессах (70)–(73). Убыль энергии из колебательного резервуара кислорода осуществляется преимущественно в ходе VV'-обмена с молекулами H_2O в процессе (85). Данный процесс играет важную роль в колебательной кинетике кислорода. В моделях, описывающих динамику колебательно-возбужденного кислорода в атмосфере, используется константа скорости $K_{85} = 1.7 \times 10^{-12}$ см³/с [131]. В [132] рекомендовано значение $K_{85} = 5.5 \times 10^{-13}$ см³/с, полученное на основе критического анализа всех измерений константы скорости процесса (85). Колебательно-возбужденные молекулы воды релаксируют в ходе быстрого VT-процесса (94).

К сожалению, мало данных о распределении энергии, выделяющейся в процессах (1), (3), (5), (9), (44) и (45), по продуктам реакций. На основе сравнения расчетных и экспериментальных данных оценено, что около 4.5 колебательных кванта образуется при тушении одной молекулы $O_2(a)$ в активной среде ХКИЛ [133, 134]. В [135] рекомендуется использовать следующие значения вероятностей колебательного возбуждения продуктов реакций $\gamma_{i,j}$ (вероятность возбуждения i -го колебательного уровня молекулы O_2 в j -м процессе из табл.1): $\gamma_{1,1} = 0, \gamma_{2,1} = 1, \gamma_{3,3} = 1, \gamma_{1,5} = 0, \gamma_{2,5} = 0, \gamma_{3,5} = 1, \gamma_{1,9} = 0, \gamma_{2,9} = 0, \gamma_{3,9} = 1, \gamma_{1,44} = 0, \gamma_{2,44} = 1, \gamma_{1,45} = 0, \gamma_{2,45} = 0, \gamma_{3,45} = 1$. Значения $\gamma_{i,j}$ были выбраны таким образом, чтобы об-

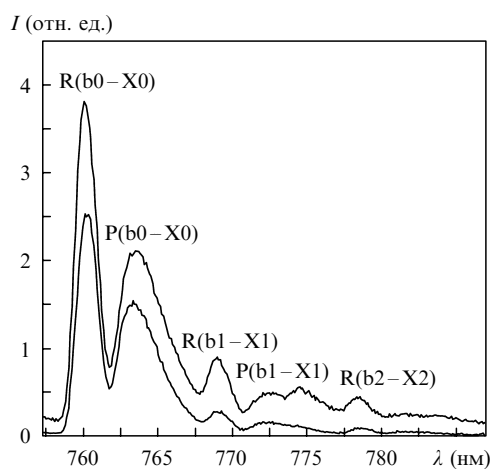
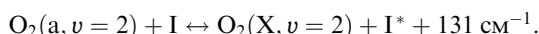
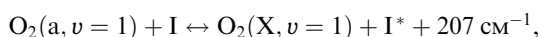
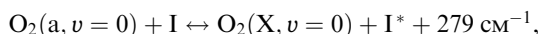


Рис.1. Спектр излучения $O_2(b)$ при $N_2 : O_2 : H_2O = 100 : 100 : 4$, $P_g \approx 35$ Тор, $P_c = 3$ Тор, $L = 5$ см, $\eta_{I_2} = 60\%$, относительном содержании воды $\eta_w = 3\%$ в случае $\eta_{I_2} = 0.83\%$ (верхняя кривая) и $\eta_{I_2} = 0.31\%$ (нижняя кривая); R($bi-Xi$), P($bi-Xi$) – контуры R- и P-полос излучения молекулы кислорода $O_2(b, v = i) \rightarrow O_2(X, v' = i) + hv$ [80].

щее число колебательных квантов, зарождающихся при тушении одной молекулы $O_2(a)$, не превышало 4.5.

Эксперименты и расчеты показывают [77–80, 122, 133–137], что среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу O_2 , может достигать $\eta_v = \sum_n n \eta_n \approx 0.3 - 0.4$ ($\eta_n = [O_2(v=n)]/[O_2]$ – доля колебательно-возбужденных молекул O_2 на n -м колебательном уровне, $n = 1, 2, 3 \dots$). В связи с этим молекулы $O_2(a, v=1)$ и $O_2(a, v=2)$ наряду с $O_2(a, v=0)$ будут участвовать в инвертировании лазерного перехода в процессах



Тепловой эффект реакций, а следовательно, и константы равновесия указанных процессов, с ростом v уменьшаются. При этом пороговое долевое содержание $\eta_{\Delta}^{\text{th}}$ с ростом доли колебательно-возбужденных молекул O_2 увеличивается [134]. Так, например, при $T = 300 \text{ К}$ пороговое значение $O_2(a)$ для $\eta_v = 0.4$ будет составлять $\sim 18\%$, тогда как для $\eta_v = 0$ оно составляет 15% . Коэффициент усиления среды с ростом η_v уменьшается незначительно [134].

2.2. Образование и релаксация $I_2(v)$

Колебательно-возбужденный иод $I_2(X, v)$, образующийся в реакции (33), может играть важную роль в процессе диссоциации молекулярного иода. В нескольких работах [118–120] были зарегистрированы высокие относительные концентрации $I_2(X, v)$ в кислородно-иодной среде. В работе [119] экспериментально показано, что в реакции (33) образуются колебательно-возбужденные молекулы иода $I_2(X, 25 < v < 43)$. Возбужденные атомы иода генерировались фотолизом смесей $I_2 - \text{Ar}$ на длине волны 475 нм или смесей $\text{CF}_3\text{I} - I_2 - \text{Ar}$ на длине волны 266 нм . Молекулы $I_2(X, v)$ регистрировались с помощью метода лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) на переходе $I_2(B \rightarrow X)$. В работах [118, 120] молекулы $I_2(X, v)$ были обнаружены в смеси $I_2 - O_2(a) - O_2$ также с использованием метода ЛИФ. В этих экспериментах $O_2(a)$ нарабатывался в разрядном ГСК, на выходе из которого в кислородный поток инжестировались пары I_2 . В столкновениях с молекулами $O_2(a)$ иод диссоциировал на атомы; возбужденный атомарный иод образовывался в ходе ЕЕ-передачи энергии в процессе (40). В [118] удалось зарегистрировать $I_2(X, v)$ с колебательными квантовыми числами в диапазоне $33 \leq v \leq 44$. Авторы [120] экспериментально нашли распределение абсолютных концентраций молекул иода по колебательным уровням в диапазоне $5 \leq v \leq 45$ (рис.2).

Для описания динамики колебательного возбуждения в молекулярном иоде необходимо знать вероятности образования в реакции (33) молекул $I_2(X)$ на v -м колебательном уровне γ_v . В [138] приведено распределение γ_v по колебательным уровням ($24 \leq v \leq 47$) в относительных единицах, полученное на основе анализа результатов измерений относительных населенностей $I_2(X, v)$. Положение вершины в этом распределении γ_v приходится на уровень с $v = 40$. Из сравнения расчетных концентраций $[I_2(X, v)]$ с экспериментальными данными работы [120] найдено, что в ходе реакции (33) суммарная вероятность $\Gamma_{25 \leq v \leq 46} = \sum_{v=25}^{46} \gamma_v$ образования молекул $I_2(X, v > 24)$ равна ~ 0.1 , а суммарная вероятность прямого возбуж-

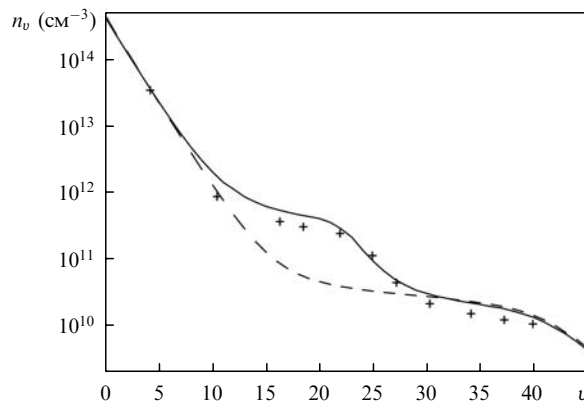
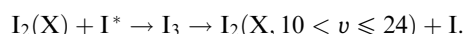
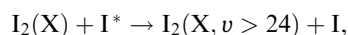


Рис.2. Населенности молекул $I_2(X, v)$ на расстоянии 3 см от места инъекции иода в поток кислорода для условий экспериментов работы [120]: начальный состав смеси $O_2(X):O_2(a):I_2 = 0.92:0.08:0.0475$ Тор, начальная скорость потока 10.8 м/с , начальная температура газовой смеси 300 К . Сплошная кривая – результаты расчетов при $\Gamma_{v>23} = 0.1$ и $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0.9$, штриховая – при $\Gamma_{v>23} = 0.1$ и $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0$; крестики – экспериментальные данные, взятые из работы [120].

дения молекул иода на колебательные уровни с 15 по 24 составляет около 0.9 [139]. На рис.2 приведены расчетные значения населенностей молекул $I_2(X, v)$ при $\Gamma_{v>23} = 0.1$, $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = \sum_{v=15}^{23} \gamma_v = 0.9$ и экспериментально измеренные концентрации $[I_2(X, v)]$. Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. При этом, если положить в расчетах $\Gamma_{15 \leq v \leq 23} = 0$, расчетные значения концентраций молекул $I_2(X, 15 \leq v \leq 23)$ (штриховая кривая на рис.2) окажутся на порядок меньше экспериментально измеренных при $10 < v < 30$.

Анализ измеренных значений $[I_2(X, v)]$ показал, что распределение γ_v по колебательным уровням имеет два максимума: при $v = 40$ [138] и при $v = 20 - 22$ [139]. Необычное двухвершинное распределение γ_v можно объяснить двумя различными механизмами протекания реакции (33):



В первой реакции (33) в ходе EV-передачи энергии образуются молекулы $I_2(X, v > 24)$ с распределением по колебательным уровням, приведенным на рис.7 из работы [138]. Вторая реакция (33) протекает с образованием промежуточного комплекса I_3 [64]. Полученное двухвершинное распределение γ_v позволяет предположить, что коэффициенты ветвления для первой и второй реакций (33) равны примерно 0.1 и 0.9 соответственно.

Скорости релаксации молекул $I_2(X, v)$ изучались в работах [138, 140]. Константы скорости вращательно-колебательной релаксации $I_2(X, v, J)$ на компонентах He, Ar, N_2 , O_2 , Cl_2 , I_2 и H_2O приведены в [138] для следующих комбинаций колебательных (v) и вращательных (J) уровней: $v = 23, J = 57$; $v = 38, J = 49$ и $v = 42, J = 17$. На первом этапе импульсным излучением перестраиваемого лазера на красителе, накачиваемого лазером на неодимовом стекле, возбуждались вращательно-колебательно-электронные состояния $I_2(B, v', J')$. Импульс второй аналогичной лазерной системы стимулировал переход $I_2(B, v', J') \rightarrow I_2(X, v, J)$, заселяя тем самым выбранные для исследования вращательно-колебательные уровни основного электронного состояния. Относительные населен-

ности состояний $I_2(X, v, J)$ измерялись с помощью пробного лазерного импульса, который возбуждал $X \rightarrow D$ -переход. Для этого использовалось излучение третьего перестраиваемого лазера на красителе с удвоенной частотой. Для получения относительных населенностей $I_2(X, v, J)$ детектировалась лазерно-индуцированная флуоресценция $I_2(D \rightarrow X)$ вблизи 321 нм. Экспериментально были определены константы скоростей релаксации $I_2(X, v, J)$ для $v = 23, J = 57; v = 38, J = 49$ и $v = 42, J = 17$ (см. табл.1 в [138]). Численный анализ спектра ЛИФ позволил также определить константы скоростей VT-релаксации иода $K_{v,v-1}^M$ для $v = 23$ и 38 и $M = He, Ar, N_2, O_2, Cl_2, I_2$ и H_2O . Значения $K_{v,v-1}^M$ для $v = 23$ и 38 оказались близкими. Поскольку измерения были проведены только для двух значений v и точность измерений была невысокой, зависимость константы скорости VT-релаксации от номера колебательного уровня найдена не была. Авторы [138] предположили, что в соотношении $K_{v,v-1}^M = v^n K_{1,0}^M$ значение n лежит в диапазоне $0-1$. В работе [138] рассчитаны значения $K_{v,v-1}^M$ для $n = 0$ и 1 ; данные для $n = 1$ приведены в табл.1 (процессы (35)–(39)).

2.3. Кинетика электронно-возбужденных молекул $I_2(A', A, B)$

Интенсивное желто-зеленое свечение наблюдается при добавлении I_2 в поток синглетного кислорода. Оно вызвано радиационным переходом $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$. Механизм возбуждения $I_2(B)$ в активной среде КИЛ до конца не ясен. В работе [26], где впервые наблюдали это явление, было сделано предположение, что $I_2(B)$ образуется в рекомбинационном процессе (63). Дервент и Траш [27, 28] показали, что данный рекомбинационный процесс не может объяснить ряд особенностей наблюдаемого излучения. Они привели доводы в пользу другого механизма образования $I_2(B)$ – в последовательности процессов (24) и (26).

В недавней работе [136] получены зависимости относительных концентраций $[I_2(B)]$ вдоль координаты по потоку в проточной камере для смеси $O_2(a) - I_2 - N_2$ (или CO_2) из измерения интенсивности излучения на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$. Интенсивности излучения в максимумах падают обратно пропорционально давлению N_2 (рис.3,а) и CO_2 (рис.3,б). Это обусловлено индуцированной столкновениями диссоциацией $I_2(B)$ в процессе (27). Согласно механизму, предложенному Дервентом и Трашем, интенсивность излучения на переходе $I_2(B \rightarrow X)$ должна быть обратно пропорциональна квадрату парциального давления углекислого газа, т. к. CO_2 является эффективным тушителем как $O_2(b)$, так и $I_2(B)$. Наблюдаемая интенсивность практически обратно пропорциональна давлению CO_2 . Этот факт позволил сделать вывод, что роль $O_2(b)$ в процессе формирования $I_2(B)$ несущественна и что механизм Дервента и Траша несостоятелен [136].

Отметим некоторые особенности в распределениях интенсивности излучения молекулярного иода на рис.3. Подъем на начальном участке объясняется увеличением скорости образования $I_2(B)$ в процессах с участием возбужденного атомарного иода. В момент достижения максимума свечения на переходе $I_2(B \rightarrow X)$ успевают продиссоциировать приблизительно 50% молекул I_2 [70]. Спад интенсивности свечения обусловлен убылью I_2 в результате диссоциации.

Ожидалось, что люминесценция $I_2(B)$ должна исчезать после завершения диссоциационного процесса. В реаль-

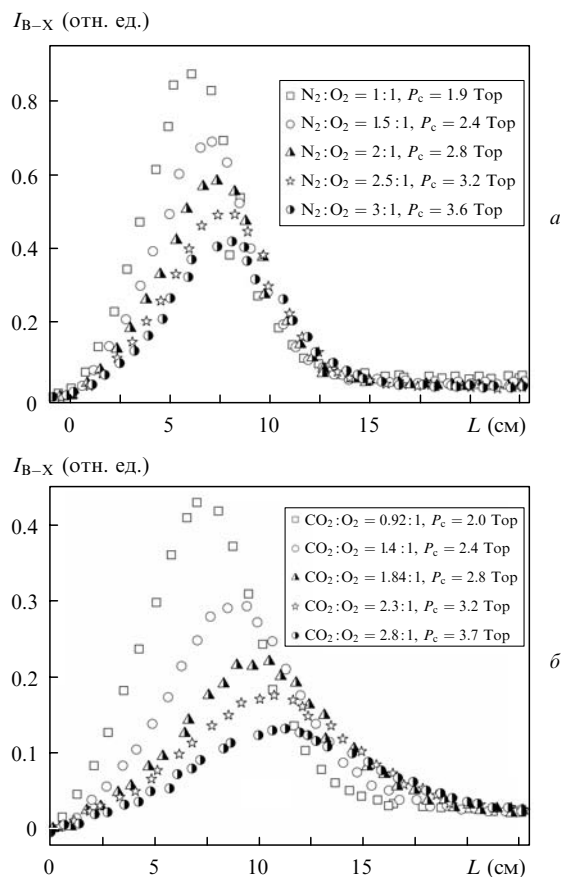


Рис.3. Распределения интенсивностей излучения молекулярного иода на переходе $I_2(B-X)$ вдоль координаты по потоку L при $\eta_A = 60\%$, $\eta_w = 3\%$ и $\eta_{I_2} = 0.28\%$ для кислородно-иодной смеси, разбавленной азотом (а) и углекислым газом (б) [136].

ности же в последиссоциационной зоне наблюдается плато в интенсивности излучения на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$ [136], как это видно из рис. 3. Данное явление наблюдалось также в [28, 70, 118]. Авторы [28] предположили, что стационарная концентрация I_2 поддерживается в смеси за счет рекомбинации атомарного иода на стенках камеры. Чтобы проверить данное предположение, в [136] в поток газа за зоной диссоциации вставлялись тонкие пластины из различных материалов с целью увеличения скорости рекомбинации атомов иода на стенках и соответственно стационарной концентрации $[I_2]$. Интенсивность излучения на переходе $I_2(B \rightarrow X)$ была практически одинаковой в присутствии и в отсутствие пластин. Это свидетельствует о том, что вклад гетерогенной рекомбинации в образование $I_2(B)$ незначителен.

Анализируя спектры излучения кислородно-иодной среды, можно сделать некоторые выводы относительно механизма формирования $I_2(B)$ и его роли в процессе диссоциации I_2 . На рис.4 показан типичный спектр излучения кислородно-иодной среды в видимой области в зоне диссоциации иода. Спектр испускания в интервале длин волн $500 \leq \lambda \leq 730$ нм с максимумом на $\lambda \approx 570$ нм принадлежит молекулярному иоду, излучающему свет на переходе $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$. Спектр излучения за зоной диссоциации в интервале $500 \leq \lambda \leq 730$ нм идентичен спектру на рис.4, но его интенсивность более чем на порядок слабее [136]. В длинноволновой части спектра на рис.4 ($\lambda \approx 750 - 800$ нм) видны полосы излучения кислорода на переходах $O_2(b, v') \rightarrow O_2(X, v'')$. Молекулы в электрон-

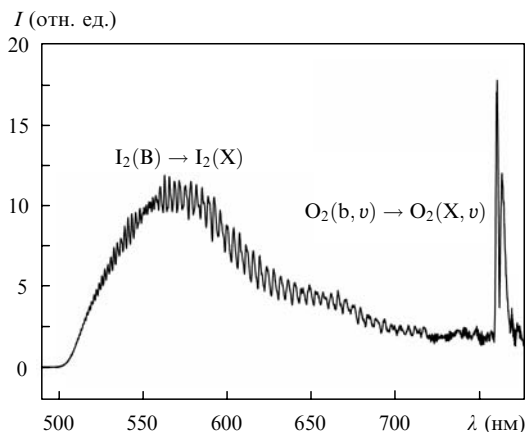


Рис.4. Распределение по длинам волн интенсивности излучения кислородно-иодной среды в зоне диссоциации I₂ при P_г ≈ 35 Тор, P_с = 2.3 Тор, η_{I₂} = 0.5 %, η_Δ = 60 %, η_w = 3 %, L = 4 см и N₂:O₂ = 1:1 [136].

но-возбужденном состоянии I₂(B) могут образовываться при рекомбинации атомов I* и I в процессе (63) или при ЕЕ-передаче энергии иоду I₂(A, A') от синглетного кислорода (26). Доминирующим каналом тушения I₂(B) при давлениях газа, превышающих 1 Тор, является индуцированная столкновениями диссоциация (27). Убыль I₂(B) в процессе спонтанной диссоциации (30) и в процессе спонтанного излучения (31) в условиях активной среды КИЛ незначительна.

Концентрация I₂(B) в кислородно-иодной среде оценена в [136] путем сравнения интенсивностей излучения на переходах I₂(B-X) и O₂(b-X). Отношения I_{B-X}/I_{b-X} интегральных интенсивностей излучения на переходах I₂(B-X) и O₂(b-X) равны ~21.8 в зоне диссоциации и ~2.3 за зоной. С другой стороны, отношение интенсивностей излучения на переходах I₂(B-X) и O₂(b-X) связано с концентрациями [I₂(B)] и [O₂(b)] соотношением

$$\frac{I_{B-X}}{I_{b-X}} = \frac{[I_2(B)]\Gamma_B}{[O_2(b)]\Gamma_b},$$

где Γ_B = 6 × 10⁵ с⁻¹ и Γ_b = 0.08 с⁻¹ – скорости уменьшения [I₂(B)] и [O₂(b)] в результате спонтанного излучения. Для экспериментальных условий, соответствующих рис.4, примерная концентрация молекул O₂(b) составляет 10¹⁴ см⁻³ [135]. Отсюда оцененная концентрация [I₂(B)] в зоне диссоциации составляет 3.5 × 10⁸ см⁻³. Это значение должно быть на три порядка больше, чтобы обеспечить наблюдаемые в эксперименте [135] скорости диссоциации иода только за счет реакции (27). Таким образом, роль I₂(B) в процессе диссоциации незначительна [136]. Наиболее вероятно, что в диссоциацию иода вовлечено несвязанное состояние I₂(¹Π_{1u}), образующееся в процессе I₂(A, A') + O₂(a) → I₂(¹Π_{1u}) + O₂(X). Кроме того, молекула I₂(A, A') диссоциирует при «тепловых» соударениях в реакциях (29.2) и (29.4) [141].

Если предположить, что I₂(B) образуется в результате рекомбинации (63), то оцененное отношение интенсивностей I_{B-X}/I_{b-X} равно ~3.5 [136]. Таким образом, скорость рекомбинационного процесса не обеспечивает требуемых скоростей образования I₂(B) в зоне диссоциации, но может обеспечить их за этой зоной [136].

Недавно в [136] предложен механизм образования I₂(B) с вовлечением электронно-возбужденных состояний

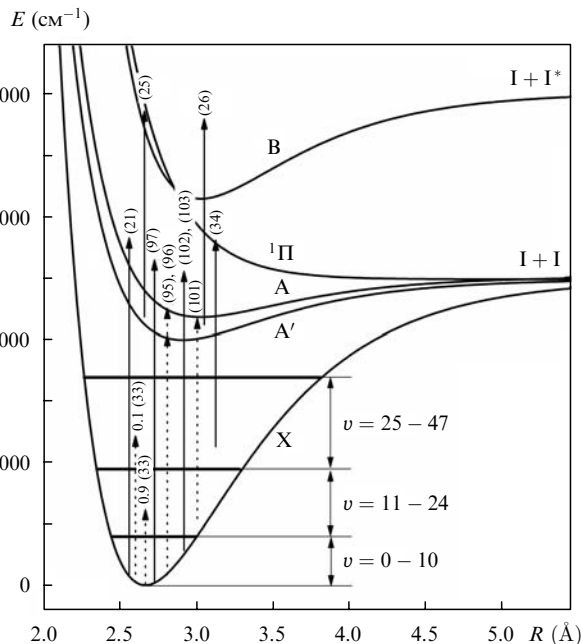


Рис.5. Кривые потенциальной энергии молекулы I₂. Пунктирными и сплошными стрелками показаны каналы возбуждения состояний, лежащих ниже и выше предела диссоциации I₂ соответственно. Над стрелками указаны номера процессов из табл.1.

I₂(A', A), которые заселяются при столкновениях I₂(X) с молекулами O₂(a, v = 1, 2) (процессы (95) и (96)) или I₂(X, 11 ≤ v ≤ 24) и O₂(a) (процесс (101)). Механизм образования состояний A' и A молекулы I₂ (стрелки (95), (96) и (101)), канал образования колебательно-возбужденного I₂(X) на колебательных уровнях в диапазоне 11 ≤ v ≤ 24 (стрелка 0.9(33)), а также процесс накачки I₂(B) из состояний A', A (стрелка (26)) иллюстрирует рис.5.

Спектр излучения на переходе I₂(B) → I₂(X) (рис.4) имеет одинаковую структуру как в зоне, так и за зоной диссоциации. Это означает, что механизмы образования I₂(B) в обеих зонах сходны. В зоне диссоциации механизм образования I₂(B) включает в себя процессы (95), (96), (101) и (26) с участием промежуточного состояния I₂(A, A'). В последиссоционной зоне механизм образования I₂(B) тот же. В ходе гомогенной рекомбинации (62) поддерживается незначительная стационарная концентрация молекул I₂(X). Этим объясняется плато в зависимости интенсивности излучения иода от координаты по потоку в последиссоционной зоне (см. рис. 3).

Кинетика дезактивации I₂(A') при столкновениях с CO₂, Ar, O₂, H₂O и I₂ исследовалась в работах [135, 141, 142]. Возбуждение A'-состояния осуществлялось по следующей схеме. На первом этапе излучением эксимерного лазера (λ = 193 нм, длительность импульса 10 нс) инициировался переход I₂(X) → I₂(D). Далее при столкновениях I₂(D) с аргоном образовывались молекулы I₂(D'), которые переходили в A'-состояние в результате спонтанного радиационного перехода I₂(D') → I₂(A') + hν [141]. Зондирующий импульс перестраиваемого лазера на красителе возбуждал переход D ← A'. Чтобы получить лазерные импульсы с длиной волны вблизи 285 нм, частота излучения лазера на красителе удваивалась. Время задержки между лазерными импульсами регулировалось генератором задержек. ЛИФ-сигнал на переходе I₂(D') → I₂(A') вблизи λ = 340 нм выделялся монохроматором и детектировался фотоумножителем. Измеренные

константы скоростей тушения $I_2(A')$ представлены в табл.1 (процессы (28)–(29.4)). Интересно отметить, что константа скорости тушения $I_2(A')$ гомоядерной молекулой кислорода (6.3×10^{-12} см³/с) больше констант скоростей тушения молекулами CO₂ и H₂O. На основании этого факта в [135] утверждается, что высокая скорость тушения $I_2(A')$ молекулами O₂ обусловлена ЕЕ-передачей энергии в процессе $I_2(A') + O_2(X) \rightarrow I_2(X) + O_2(a)$, в результате которого могут образовываться также колебательно-возбужденные продукты. Этот процесс, имеющий большое значение для понимания механизма диссоциации I_2 в активной среде КИЛ, наблюдался и в экспериментах, проводимых с использованием матриц аргона с добавками I_2 и O₂ (при криогенной температуре) [143].

2.4. Каналы диссоциации I_2 в активной среде КИЛ

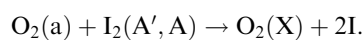
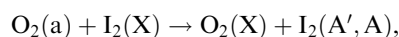
Механизм диссоциации I_2 в КИЛ до сих пор не выяснен. Энергия возбуждения O₂(a) (7882 см⁻¹) недостаточна для диссоциации молекулы I_2 (12441 см⁻¹) за одно столкновение. Надежно установлено, что процесс диссоциации имеет иницирующую и цепную стадии и что в этом процессе задействовано промежуточное возбужденное состояние I_2 . Однако не выявлено, какое возбужденное состояние I_2 является промежуточным, и не определен механизм накачки этого состояния. Было предложено несколько механизмов диссоциации I_2 в лазерной среде КИЛ.

Дервент и Траш [27, 28] выдвинули предположение, что I_2 диссоциирует при столкновении с O₂(b) (13121 см⁻¹) в процессе (21). Данный процесс с газокинетической константой скорости хорошо объясняет динамику диссоциации в экспериментах с проточной камерой [70]. Прямыми измерениями в [74] показано, что константа K_{21} намного меньше газокинетической, и поэтому скорость процесса (21) не может обеспечить наблюдаемых темпов диссоциации I_2 . В недавней работе [75], где принята еще одна попытка измерения константы K_{21} , было найдено, что ее значение превышает ранее измеренное (3.5×10^{-11} против 4×10^{-12} см³/с [74]). Однако любое из этих значений K_{21} много меньше, чем того требует модель диссоциации, предложенная Дервентом и Трашем [27, 28]. Скорость процесса (21) много меньше наблюдаемых скоростей диссоциации иода не только на цепной, но и на иницирующей стадии [135, 144].

В СКП [11] заложен механизм, предложенный в работе [70], в котором на иницирующей стадии диссоциация проходит через последовательность процессов (32) и (34). В этой модели промежуточным состоянием служит молекула иода $I_2(X, v)$ в основном электронном состоянии $I_2(X)$ с колебательными квантовыми числами выше $v = 23$. За иницирующей следует цепная стадия, описываемая последовательностью реакций (40), (33) и (34). Недавно полученные экспериментальные данные ставят под сомнение этот механизм диссоциации. Значения констант скоростей реакций, дезактивирующих промежуточное состояние, в СКП [11] больше подходят для тушения электронно-возбужденного состояния [55, 68], а не $I_2(X, v)$. К тому же прямо измеренное значение константы скорости тушения O₂(a) молекулами $I_2(X)$ (процесс (32)) по меньшей мере на порядок меньше [69], чем принято в СКП [11]. Недавно в [139] показано, что суммарная вероятность $\Gamma_{v>23}$ образования молекул $I_2(X, v > 23)$ при тушении I^* молекулами $I_2(X)$ составляет ~ 0.1 . Стандартная модель диссоциации с этим значением вероятно-

сти не обеспечивает наблюдаемые скорости распада I_2 . К тому же, если верна эта модель, количество молекул синглетного кислорода, необходимое для диссоциации одной молекулы I_2 , должно превышать 20, что противоречит экспериментальным данным.

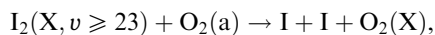
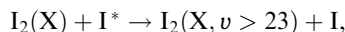
Арнольд и др. [26] предположили, что электронно-возбужденный иод $I_2(A', A)$ может быть вовлечен в процесс диссоциации в последовательности реакций



Нижними электронно-возбужденными состояниями иода являются $A' \ ^3\Pi_{2u}$ и $A \ ^3\Pi_{1u}$ с энергиями возбуждения 10047 и 10847 см⁻¹ соответственно. Разность энергий состояний O₂(a) и $I_2(A', A)$ много больше энергии тепловых соударений. Поэтому ЕЕ-передача энергии от O₂(a) не может обеспечить необходимых темпов заселения $I_2(A', A)$. Однако следует отметить, что электронно-возбужденные молекулы $I_2(A', A)$ обнаружены в смеси O₂(a)– I_2 [70, 143, 145, 146]. Дэвид [145] наблюдал свечение на переходе $I_2(A \rightarrow X)$ при добавлении в поток молекул O₂(a) паров молекулярного иода. Хайднеру с соавторами [70] также удалось зарегистрировать люминесценцию на переходе $I_2(A \rightarrow X)$ в газовой смеси O₂(a)– I_2 . Нижнее электронно-возбужденное состояние $I_2(A')$ является метастабильным и не может быть обнаружено с помощью эмиссионной спектроскопии. В работе [146] наблюдали $I_2(A')$ в смеси O₂(a)– I_2 с использованием ЛИФ с возбуждением перехода $D' - A'$.

Механизм возбуждения A' - и A -состояний I_2 в смеси O₂(a)– I_2 не установлен. Можно предположить, что различие в энергиях возбуждения $I_2(A', A)$ и O₂(a) компенсируется энергией колебательного возбуждения синглетного кислорода. В пользу этого предположения свидетельствуют работы [77–80, 122, 133–136], в которых сообщается об обнаружении высоких неравновесных концентраций O₂(X, v), O₂(a, v) и O₂(b, v) в активной среде КИЛ. Колебательно-возбужденный O₂ может участвовать в диссоциации I_2 в энергообменных процессах (95), (96). Тепловой эффект процессов (95) и (96) (623 и 23 см⁻¹ соответственно) может быть компенсирован кинетической энергией сталкивающихся частиц. В этом случае скорости данных реакций способны обеспечить темпы диссоциации I_2 . Энергия, запасенная в O₂(a, v = 3), достаточна, чтобы привести к диссоциации I_2 за одно столкновение [76].

Модель диссоциации, в которой промежуточными состояниями служат нижние электронно-возбужденные состояния A' и A молекулы I_2 , накачиваемые в ходе энергообменных процессов (95) и (96), получила название модели ЛАХ (Лиленфельд–Аязов–Хэвен) [144]. Эта модель хорошо объясняет темпы диссоциации иода в экспериментах с проточной камерой [135], где начальная концентрация I_2 в иодном потоке была всего в два раза выше, чем в полностью перемешанном потоке. В реальных смесительных устройствах локальная концентрация паров I_2 в струях, инжестируемых в кислородный поток, намного больше, чем в полностью перемешанном потоке. В этих экспериментальных условиях [144] скорости диссоциации намного выше, чем следует из модели ЛАХ. Розенвакс с сотрудниками [144] дополнили модель ЛАХ процессами из модели Хайднера [70]:



Скомбинированная таким образом модель получила название ХЛАХ [144]. При этом скорость диссоциации иода на инициирующей стадии обеспечивалась процессами, входящими в модель ЛАХ, а на цепной стадии – процессами из модели Хайднера. Трехмерные расчеты течения реагирующей газовой смеси с использованием уравнений Навье–Стокса и модели ХЛАХ хорошо воспроизводили темпы диссоциации иода в сверхзвуковом ХКИЛ [144]. В этих расчетах было сделано допущение, что суммарная вероятность образования $I_2(X, v > 23)$ в процессе (33) равна единице. Однако недавно было показано [139], что данное значение на порядок меньше. Таким образом, модель ХЛАХ также не может обеспечить наблюдаемых в эксперименте скоростей диссоциации иода.

Модель ЛАХ получила развитие в работе [124], где развита модель, согласно которой промежуточные состояния $I_2(A', A)$ возбуждаются, в дополнение к процессам (95) и (96), при столкновениях колебательно-возбужденных молекул $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$ с $O_2(a)$ (процесс (101)). Молекулы $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$ образуются в процессе (33) с квантовым выходом 0.9 [139]. В развитую модель был также включен процесс прямой диссоциации иода в столкновениях с $O_2(b)$ с константой скорости $K_{21} = 3.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [75]. Кроме того, необходимо отметить, что суммарная энергия сталкивающихся частиц в процессах (97), (102) и (103) превышает энергию диссоциации I_2 . Вклад этих каналов в диссоциацию тем больше, чем выше доля колебательно-возбужденных молекул O_2 и I_2 в смеси. Наиболее вероятно, что процесс диссоциации иода в присутствии $O_2(a)$ протекает одновременно по нескольким каналам, как это следует из рис.5. Пунктирными стрелками показаны каналы возбуждения промежуточных состояний, а сплошными – каналы, по которым происходит диссоциация иода.

Многочисленное экспериментальное исследование кинетики диссоциации иода в синглетном кислороде проведено в [135] с использованием эмиссионной методики в проточной камере низкого давления. В данной работе измерены профили концентраций возбужденных состояний вдоль координаты по потоку в широком диапазоне изменений состава смеси. Для примера на рис.6 представлены распределения концентраций возбужденных атомов иода I^* вдоль координаты по потоку L при разбавлении кислорода азотом в соотношении $O_2:N_2 = 1:1$, относительном содержании паров воды в кислороде $\eta_w = [H_2O]/[O_2] \approx 3\%$ и относительной доле $O_2(a)$ $\eta_\Delta = 60\% \pm 10\%$ для нескольких значений относительных начальных концентраций I_2 из диапазона $\eta_{I_2} = 0.18\% - 1.44\%$. На этом же рисунке приведены расчетные распределения концентраций I^* (сплошные кривые), полученные с использованием развитой многоканальной модели диссоциации [124] при тех же условиях, что и в эксперименте. Расчетные данные оказались весьма чувствительными к значениям K_{101} и η_Δ . Удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными было достигнуто при $K_{101} = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ и $\eta_\Delta = 60\%$.

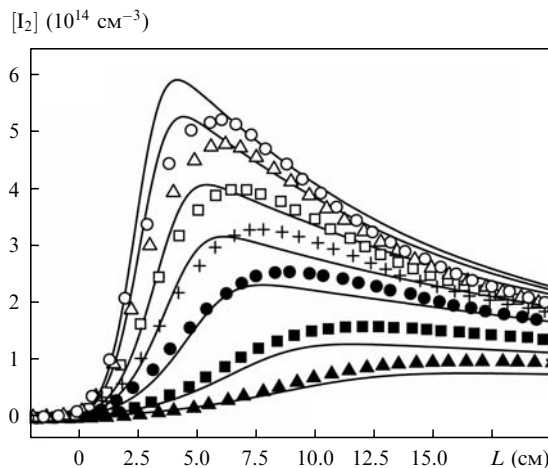


Рис.6. Зависимости концентрации I^* от координаты по потоку L при $\eta_w = 3\%$, $\eta_\Delta = 60\% \pm 10\%$, $N_2:O_2 = 1:1$ для следующих условий: $\eta_{I_2} = 1.44\%$, $P_c = 2.2$ Тор (\circ); $\eta_{I_2} = 1.23\%$, $P_c = 2.2$ Тор (Δ); $\eta_{I_2} = 0.94\%$, $P_c = 2.1$ Тор (\square); $\eta_{I_2} = 0.7\%$, $P_c = 2.1$ Тор ($+$); $\eta_{I_2} = 0.52\%$, $P_c = 2.0$ Тор (\bullet); $\eta_{I_2} = 0.29\%$, $P_c = 1.9$ Тор (\blacksquare); $\eta_{I_2} = 0.18\%$, $P_c = 1.8$ Тор (\blacktriangle). Кривые – результаты расчетов при $\eta_\Delta = 60\%$ и $K_{101} = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ [135].

В реальных лазерных системах локальная концентрация I_2 в струях, инжектируемых в кислородный поток, много выше концентрации иода в полностью перемешанном потоке. Розенвакс с сотрудниками обнаружили [147], что развитая многоканальная модель диссоциации с константой скорости $K_{101} = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ предсказывает в шесть раз меньшую скорость диссоциации, чем наблюдалась в их эксперименте [144]. Они сделали заключение, что константа скорости процесса (101) должна быть на порядок выше. Однако модель с $K_{101} = 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ предсказывает существенно завышенные скорости диссоциации для условий экспериментов с проточной камерой [135]. Это различие в значениях K_{101} можно объяснить погрешностью измерений η_Δ , которая составляла $\pm 10\%$. Многоканальная модель диссоциации [124] также обеспечивает удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными при $\eta_\Delta = 50\%$ и $K_{101} \approx 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Наиболее вероятно, что K_{101} лежит в диапазоне $10^{-12} - 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Анализ результатов расчетов показал, что большая часть молекул иода в ходе диссоциации проходит через A' - и A -состояния, которые возбуждаются в процессах (95) и (96) с участием колебательно-возбужденного кислорода и в процессе (101) с участием колебательно-возбужденного иода $I_2(X, 11 \leq v \leq 24)$ [124]. Процессы (95), (96) и (25) обеспечивают диссоциацию на инициирующей стадии. Вклад этой последовательности процессов в диссоциацию на цепной стадии является определяющим при относительных начальных локальных концентрациях иода $\eta_{I_2} < 1\%$, а вклад процесса (101) существен только на цепной стадии и только при $\eta_{I_2} \geq 1\%$. Таким образом, диссоциация I_2 – пример процесса, в который активно вовлечены как колебательно-, так и электронно-возбужденные состояния. Канал диссоциации, предложенный Хайднером [70], дает малый вклад при суммарной вероятности образования $I_2(X, v \geq 25)$ в процессе (33) $\Gamma_{v \geq 25} = 0.1$. Вклад процессов прямой диссоциации иода (21), (97), (102) и (103) также незначителен.

3. Кинетика образования и гибели O₂(a) и I* в активных средах ЭКИЛ и ФКИЛ

Процессы образования и гибели O₂(a) в плазме электрического разряда активно исследовались в работах [21, 22, 31–41, 148–151]. Выход возбужденных молекул кислорода O₂(a) из разрядной зоны определяется в основном возбуждением и дезактивацией кислорода при столкновениях с электронами плазмы. Полная кинетическая схема процессов в среде электроразрядного ГСК приведена в работах [22, 32, 150]. Анализ плазохимических процессов в смесях, содержащих кислород, показал, что оптимальное значение η_Δ реализуется при E/N ≈ 10 Тд [21, 22, 31, 32, 150] (E – напряженность электрического поля, N – концентрация частиц в газе).

С целью использования в КИЛ исследовалось множество типов разрядов: разряд постоянного тока [149], радиочастотный [32–34, 36–38, 41, 148] и микроволновый [35] разряды, несамостоятельные разряды, инициируемые электронным пучком [31] и импульсной предыонизацией [40, 151]. В несамостоятельном разряде можно реализовать режимы с низкими значениями приведенного поля (E/N ≤ 10 Тд) при давлениях кислорода несколько десятков торр [31, 40]. Несамостоятельный разряд, поддерживаемый внешним электронным пучком, остается стабильным при энергозатратах 150 кДж/моль для смеси O₂–Ar–CO с общим давлением 30 Тор [31]. В работе [31] теоретически показано, что в данном типе разряда предельная доля η_Δ может достигать 25%. Недавно в [40] исследованы характеристики несамостоятельного разряда в смеси O₂:He = 1:10, инициируемого импульсной предыонизацией при общем давлении 120 Тор. Однако выход η_Δ был невысок – всего 6%. Относительно большое значение η_Δ (~30%) было получено в [151] при использовании внешней предыонизации и общем давлении газовой смеси 60–100 Тор.

Доля синглетного кислорода на выходе электроразрядных ГСК в лучшем случае равна или чуть выше пороговой доли η_Δth при комнатной температуре. Пороговое значение η_Δ(a) падает с уменьшением температуры газа. Положительный коэффициент усиления можно получить даже при η_Δ ≈ 15% – 20%, используя охлаждение газа при адиабатическом расширении в сверхзвуковом сопле. Относительно низкое давление кислорода на выходе электроразрядного ГСК (несколько торр) не позволило получить большой коэффициент усиления [33, 35]. Для повышения эффективности работы ЭКИЛ необходимо поднимать давление кислорода на выходе генератора до нескольких десятков торр. Однако рост давления O₂ сопровождается падением коэффициента усиления, что обусловлено присутствием на выходе электроразрядного ГСК атомов кислорода O(³P).

Атомарный кислород играет в ЭКИЛ двойную роль. Он ускоряет диссоциацию молекулярного иода, но также дезактивирует как O₂(a), так и I*. Как показано в [22, 32], с увеличением давления кислорода выход O₂(a) падает. Авторы этих работ выдвинули предположение, что увеличение скорости дезактивации O₂(a) с ростом давления O₂ обусловлено протеканием трехчастичного процесса (2.38). (Рассматриваемые в разд.3 процессы представлены в табл.2.) Чтобы обеспечить скорость уменьшения [O₂(a)] в этих экспериментах, константа скорости процесса (2.38) K_{2,38} должна находиться в пределах (1–3) × 10⁻³² см⁶/с.

Табл.2. Дополнительные процессы, характерные для ЭКИЛ и ФКИЛ, и их константы скорости.

Номер реак-ции	Реакция	Константа скорости*	Литература
2.1	O ₃ + hv → O(¹ D) + O ₂ (a)	0.9**	[155]
	O ₃ + hv → O(³ P) + O ₂ (X)	0.1**	[155]
2.2	CF ₃ I + hv → CF ₃ + I*	0.89**	[156]
	CF ₃ I + hv → CF ₃ + I	0.11**	[156]
2.3	N ₂ O + hv → O(¹ D) + N ₂	0.995**	[157]
2.4	O(¹ D) + N ₂ O → NO + NO	7.2 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.5	O(¹ D) + N ₂ O → N ₂ + O ₂ (a)	4.4 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.6	O(¹ D) + N ₂ O → O(³ P) + N ₂ O	1.0 × 10 ⁻¹²	[157]
2.7	O ₂ (a) + I → O ₂ (X) + I*	7.8 × 10 ⁻¹¹	[11]
2.8	O ₂ (X) + I* → O ₂ (a) + I	2.7 × 10 ⁻¹¹	[11]
2.9	I* + O ₂ (a) → I + O ₂ (b)	1.1 × 10 ⁻¹³	[11]
2.10	I* + O ₂ (a) → I + O ₂ (a)	1.1 × 10 ⁻¹³	[11]
2.11	I* + I ₂ (X) → I + I ₂ (X)	3.8 × 10 ⁻¹¹	[11]
2.12	I* + O(³ P) → I + O(³ P)	1.2 × 10 ⁻¹¹	[158]
2.13	I* + NO ₂ → I + NO ₂	2.9 × 10 ⁻¹⁵	[159]
2.14	I* + N ₂ O ₄ → продукты	3.5 × 10 ⁻¹³	[159]
2.15	I* + N ₂ O → I + N ₂ O	1.4 × 10 ⁻¹⁵	[159]
2.16	I* + IO → I + IO	?	
2.17	I* + O ₃ → продукты	1.8 × 10 ⁻¹²	[158]
2.18	I + O ₃ → IO + O ₂	1.2 × 10 ⁻¹²	[157]
2.19	I ₂ (X) + O(³ P) → IO + I	1.4 × 10 ⁻¹⁰	[160]
2.20	IO + O(³ P) → O ₂ (X) + I	1.5 × 10 ⁻¹⁰	[160]
2.21	IO + IO → I + IO ₂	3.2 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.22	IO + IO → 2I + O ₂	8.0 × 10 ⁻¹²	[157]
2.23	IO + NO → I + NO ₂	1.82 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.24	O(¹ D) + N ₂ → O(³ P) + N ₂	2.6 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.25	O(¹ D) + CO ₂ → O(³ P) + CO ₂	1.3 × 10 ⁻¹⁰	[161]
2.26	O(¹ D) + Ar → O(³ P) + Ar	5.0 × 10 ⁻¹³	[161]
2.27	O(¹ D) + O ₂ → O(³ P) + O ₂ (X, a, b)	4.0 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.28	O(³ P) + NO ₂ → O ₂ (X, a) + NO	1.0 × 10 ⁻¹¹	[157]
2.29	O ₂ (a) + IO → O ₂ (X) + IO	?	
2.30	O ₂ (a) + O ₃ → O ₂ (X) + O ₃	3.8 × 10 ⁻¹⁵	[150]
2.31	O ₂ (a) + O(¹ D) → O ₂ (X) + O(³ P)	1.0 × 10 ⁻¹¹	[150]
2.32	O ₂ (a) + O(³ P) → O ₂ (X) + O(³ P)	7.0 × 10 ⁻¹⁶	[22]
2.33	O ₂ (a) + CF ₃ O → O ₂ (X) + CF ₃ O	4.5 × 10 ⁻¹¹	[162]
2.34	O ₂ (b) + O ₃ → продукты	1.9 × 10 ⁻¹¹	[163]
2.35	O ₂ (b) + O(³ P) → O ₂ (X, a) + O(³ P)	8.0 × 10 ⁻¹⁵	[150]
2.36	O(³ P) + O ₂ + Ar → O ₃ + Ar	4.0 × 10 ⁻³⁴ см ⁶ /с	[164]
2.37	O(³ P) + O ₂ + O ₂ → O ₃ + O ₂	6.0 × 10 ⁻³⁴ см ⁶ /с	[157]
2.38	O(³ P) + O ₂ (a) + O ₂ → O(³ P) + 2O ₂	1.1 × 10 ⁻³¹ см ⁶ /с	[163]
2.39	O(³ P) + NO + M → NO ₂ * + M	1.0 × 10 ⁻³¹ см ⁶ /с	[157]

* Если размерность не приведена, константа скорости измеряется в см³/с; ** квантовый выход каналов процессов при УФ фотолизе.

Тушение I* атомами O(³P) в послеразрядной зоне изучалось в [33, 35]. В этих работах регистрировались распределения концентраций I* и коэффициента усиления среды вдоль по потоку. Было обнаружено, что при добавлении в поток молекул NO₂ темп релаксации электронной энергии резко снижался. Молекула NO₂ реагирует с атомарным кислородом в процессе (2.28) и связывает его. Было сделано предположение, что электронная энергия расходуется в процессе (2.12). Авторы работ [33, 35] на основе моделирования кинетики процессов в послеразрядной зоне получили оценочное значение константы скорости процесса (2.12) K_{2,12}, лежащее в пределах

$(0.4 - 1.0) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Положительные коэффициенты усиления были получены при добавлении в поток газа, выходящего из электроразрядного ГСК, паров молекулярного иода как в сверхзвуковом [33], так и в дозвуковом [35] режимах течения. В этих работах использовались радиочастотный [33] и микроволновой [35] разряды. Первая генерация была получена с электроразрядным ГСК, в котором использовался радиочастотный разряд [34]. Выходная мощность ЭКИЛ составила 220 мВт. В дальнейшем мощность излучения была увеличена до 12.3 Вт [152].

Возможность использования УФ фотолиза O_3 для получения $\text{O}_2(\text{a})$ в КИЛ была рассмотрена в работах [153, 154]. Квантовый выход $\text{O}_2(\text{a})$ при УФ фотолизе O_3 в процессе (2.1) близок к 90 % [155], что определяет перспективность данного способа возбуждения лазерного перехода $\text{I}^* \rightarrow \text{I}$. Генерация КИЛ при импульсном фотолизе озона излучением лазера на неодимовом стекле (четвертая гармоника, $\lambda = 264 \text{ нм}$) была впервые получена в работе [154]. Для смеси $\text{CF}_3\text{I}:\text{O}_3:\text{SF}_6:\text{He}:\text{N}_2\text{O} = 0.055:0.45:11:21:6 \text{ Тор}$ получен энергосъем $0.8 \text{ мДж}/\text{см}^3$ при эффективности преобразования энергии $\text{O}_2(\text{a})$ в лазерное излучение около 41 %. Особенностью фотолизного ГСК является высокая концентрация продуктов фотолиза $\text{O}(^1\text{D})$ и $\text{O}(^3\text{P})$ и не разложившегося O_3 . Атомы $\text{O}(^1\text{D})$ эффективно тушат как $\text{O}_2(\text{a})$, так и I^* [154]. Для удаления $\text{O}(^1\text{D})$ из смеси использовались N_2O , CO_2 и N_2 (процессы (2.4)–(2.6), (2.24) и (2.25)). Молекула N_2O реагирует с $\text{O}(^1\text{D})$ в химических реакциях (2.4)–(2.6), удаляя атомарный кислород из смеси. Энергия лазерного импульса при использовании смесей с N_2O была существенно выше, чем при использовании CO_2 и N_2 . Было сделано предположение [154], что атомарный кислород эффективно тушит I^* (процесс (2.12)) и что в процессе (2.5) образуется $\text{O}_2(\text{a})$, хотя прямые доказательства этих предположений отсутствовали. Кроме того, непродиссоциировавший озон также тушит I^* в процессе (2.17).

Хотя фотолизный ГСК обеспечивает высокий квантовый выход $\text{O}_2(\text{a})$, он не получил широкого распространения по двум основным причинам: нестабильность исходного реагента (озон) и низкая (около 25 %) эффективность преобразования световой энергии в энергию возбуждения кислорода, что обусловлено большим различием между энергией УФ фотона и энергией возбуждения $\text{O}_2(\text{a})$.

3.1. Тушение $\text{O}_2(\text{a})$ в смеси $\text{O}(^3\text{P}) - \text{O}_2(\text{X}) - \text{O}_2(\text{a})$

Прямое измерение скорости дезактивации синглетного кислорода в смесях, содержащих атомы и молекулы кислорода, было проведено в работе [163] с использованием импульсного лазерного фотолиза (ИЛФ) смеси $\text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{Ar} - \text{CO}_2$ на длине волны 248 нм. Атомы кислорода и молекулы синглетного кислорода нарабатывались фотолизом озона в процессе (2.1). Скорость дезактивации $\text{O}_2(\text{a})$ определялась из временных профилей интенсивностей излучения на переходе $\text{O}_2(\text{a}) - \text{X}$. На рис.7 показана типичная временная зависимость интенсивности излучения $\text{O}_2(\text{a})$ вблизи $\lambda = 1268 \text{ нм}$ после ИЛФ смеси $\text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{Ar}$ при давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 680 \text{ Тор}$, парциальном давлении аргона $P_{\text{Ar}} = 90 \text{ Тор}$, начальном давлении озона $P_{\text{O}_3} = 2.4 \text{ Тор}$, $T = 300 \text{ К}$ и удельной энергии лазерного импульса $E_{\text{las}} = 80 \text{ мДж}/\text{см}^2$.

Временные профили концентрации атомарного кислорода находились по хемилюминесцентной реакции $\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{M} + h\nu$. Для этого в смесь $\text{O}_2 -$

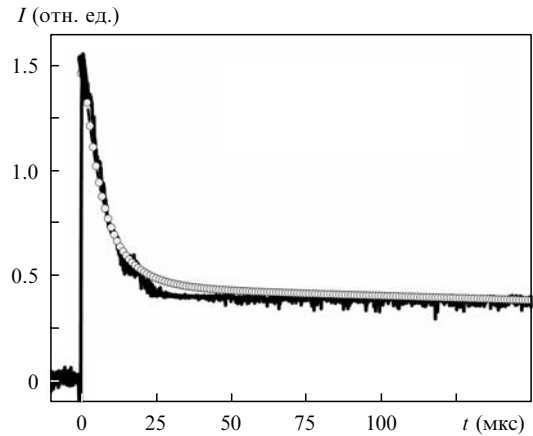


Рис.7. Типичная временная зависимость интенсивности излучения молекул $\text{O}_2(\text{a})$ после лазерного фотолиза смеси $\text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{Ar}$ при $P_{\text{O}_2} = 680 \text{ Тор}$, $P_{\text{Ar}} = 90 \text{ Тор}$, $P_{\text{O}_3} = 2.4 \text{ Тор}$, $E_{\text{las}} = 80 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$ (сплошная кривая). Точки – результаты расчетов при условиях эксперимента и $K_{2,38} = 1.1 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [163].

$\text{O}_3 - \text{Ar}$ добавлялось незначительное количество закиси азота N_2O . Молекулы NO нарабатывались в ходе быстрой химической реакции (2.4). На рис.8 показана зависимость интенсивности излучения хемилюминесцентной реакции вблизи $\lambda = 600 \text{ нм}$ от времени после ИЛФ смеси $\text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{Ar} - \text{N}_2\text{O}$ на длине волны 248 нм при $P_{\text{O}_2} = 654 \text{ Тор}$, $P_{\text{Ar}} = 108 \text{ Тор}$, $P_{\text{O}_3} = 2.5 \text{ Тор}$, $P_{\text{N}_2\text{O}} = 2.8 \text{ Тор}$, $E_{\text{las}} = 80 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$. Из расчетов следует, что концентрация молекул NO была практически постоянной за все время наблюдения, поэтому временную зависимость интенсивности излучения можно соотнести с зависимостью относительной концентрации атомов $\text{O}(^3\text{P})$ от времени.

На профиле интенсивности излучения кислорода на переходе $\text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2(\text{X})$, изображенном на рис.7, можно выделить два участка. На начальном участке кривой, на временном интервале до 20 мкс, интенсивность излучения резко падает приблизительно в четыре раза. При $t > 20 \text{ мкс}$ профиль интенсивности более пологий, что хорошо объясняется релаксацией $\text{O}_2(\text{a})$ на озоне в процессе (2.30). Быстрая релаксация $\text{O}_2(\text{a})$ на временном масштабе не более 20 мкс необычна, поскольку молекула синглет-

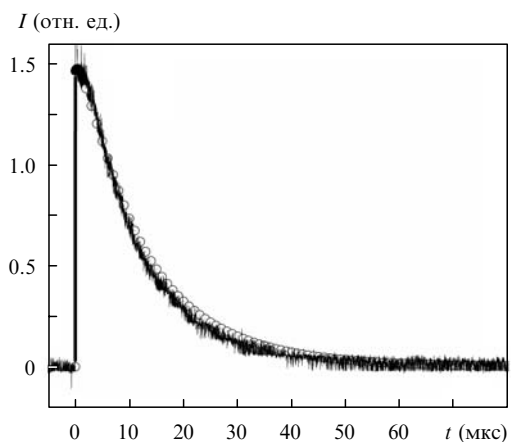


Рис.8. Временной профиль интенсивности излучения вблизи $\lambda = 600 \text{ нм}$ хемилюминесцентной реакции после ИЛФ смеси $\text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{Ar} - \text{N}_2\text{O}$ на длине волны 248 нм при $P_{\text{O}_2} = 654 \text{ Тор}$, $P_{\text{Ar}} = 108 \text{ Тор}$, $P_{\text{O}_3} = 2.5 \text{ Тор}$, $P_{\text{N}_2\text{O}} = 2.8 \text{ Тор}$, $E_{\text{las}} = 80 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$. Точки – расчетные значения произведения $[\text{O}][\text{NO}]$ [163].

ного кислорода чрезвычайно слабо дезактивируется при столкновениях.

Из рис.8 видно, что в процессе (2.37) атомы $O(^3P)$ рекомбинируют за временной промежуток, примерно равный времени спада концентрации $O_2(a)$ на начальном участке кривой рис.7. Быстрое тушение $O_2(a)$ имеет место только в присутствии атомов $O(^3P)$. Это подтверждает выдвинутое в работах [22, 32] предположение о том, что быстрое тушение $O_2(a)$ в присутствии атомов кислорода обусловлено трехчастичным процессом (2.38). Экспериментальные данные по дезактивации $O_2(a)$ обрабатывались с учетом этого предположения. Скорость спада $[O_2(a)]$ на начальном участке кривой хорошо воспроизводилась расчетами при константе скорости процесса (2.38) $K_{2.38} = 1.1 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [163]. Данное значение существенно выше значений $K_{2.38} = (1 - 3) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$, полученных в работах [22, 32] на основе моделирования кинетических процессов в послеразрядной зоне.

Временные профили интенсивностей излучения $O_2(a)$ на длине волны 1268 нм были получены для различных составов смеси $O_2-O_3-Ag-CO_2$. Скорость дезактивации $O_2(a)$ оставалась неизменной при варьировании парциального давления Ag . Это противоречит данным, полученным в работах [22, 32]. Авторы этих работ обнаружили, что скорость релаксации $O_2(a)$ в послеразрядной зоне увеличивается с ростом содержания Ag в исходной смеси. Этот факт они объяснили тушением $O_2(a)$ в процессе $O(^3P) + O_2(a) + Ag \rightarrow O(^3P) + O_2 + Ag$ с константой скорости $0.63K_{2.38}$.

Колебательно-возбужденный озон $O_3(v = 1)$ дезактивирует $O_2(a)$ в реакции $O_3(v = 1) + O_2(a) \rightarrow 2O_2 + O$ в 38 раз быстрее, чем невозбужденный ($v = 0$) [165]. В процессах (2.36) и (2.37) образуются около пяти колебательных квантов на различных модах O_3 . Можно предположить, что колебательно-возбужденный озон с $v > 1$ может более эффективно тушить $O_2(a)$. Этот механизм необходимо иметь в виду при интерпретации быстрой релаксации $O_2(a)$ в присутствии атомарного и молекулярного кислорода [166].

Концентрация атомарного кислорода на выходе из электроразрядного ГСК соизмерима с концентрацией $O_2(a)$. Удаление $O(^3P)$ из смеси должно приводить к росту производительности ГСК благодаря исключению канала потерь (2.38). Недавно авторам работы [38] удалось увеличить содержание $O_2(a)$ на выходе радиочастотного разряда (81 МГц) с 10% – 12% до 16% за счет покрытия стенок разрядной камеры окисью ртути (для удаления избытка кислородных атомов). При этом давление кислорода удалось увеличить в пять раз по сравнению с давлением, достигнутым в ранних работах [22, 32].

3.2. Квантовый выход $O_2(a)$ в реакциях $O(^1D)$ с N_2O и $O(^3P, ^1D)$ с NO_2

УФ фотолиз N_2O широко используется как источник электронно-возбужденных атомов $O(^1D)$ (процесс (2.3)). Реакция фотофрагмента $O(^1D)$ с N_2O протекает по трем каналам: (2.4), (2.5) и (2.6). Эти реакции интенсивно изучались, т. к. один из продуктов (молекула NO) участвует в процессах разрушения озонового слоя [167]. Закон сохранения спина и ab initio расчеты [168] предсказывают образование синглетного кислорода $O_2(a)$ в реакции (2.5).

Для инициирования фотохимических реакций, в частности реакции (2.5), в работе [169] использовался ИЛФ. Квантовый выход атомов $O(^1D)$ при фотолизе N_2O на

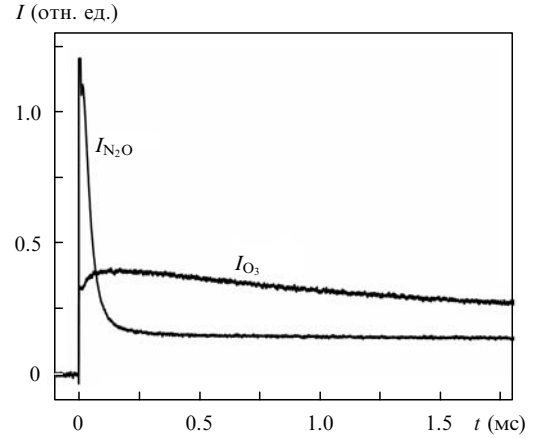


Рис.9. Временные зависимости интенсивности излучения $O_2(a)$ вблизи 1268 нм при фотолизе смеси $O_3 - N_2$ (I_{O_3}) с $P_{N_2} = 773.7 \text{ Тор}$, $P_{O_3} = 1.3 \text{ Тор}$ и смеси $N_2O - Ar$ (I_{N_2O}) с $P_{N_2O} = 207 \text{ Тор}$ и $P_{Ar} = 407 \text{ Тор}$ [169].

длине волны 193 нм составляет 0.995 [157]. Излучение кислорода на переходе $a - X$ выделялось интерференционным фильтром ($\lambda \approx 1268 \text{ нм}$) и регистрировалось германиевым фотодетектором (ADC 403HS, время отклика $\sim 1 \text{ мкс}$), охлаждаемым жидким азотом. После воздействия лазерного импульса в течение длительного времени наблюдалось излучение с максимумом спектра вблизи 1268 нм, что подтверждает образование $O_2(a)$. Кривая I_{N_2O} на рис.9 – это временная зависимость интенсивности излучения вблизи $\lambda = 1268 \text{ нм}$ при фотолизе смеси $N_2O - Ar$ ($P_{N_2O} = 207 \text{ Тор}$, $P_{Ar} = 407 \text{ Тор}$). Быстрый спад интенсивности (0–0.2 мс) на начальном участке кривой определяется излучением электронно-возбужденных молекул NO_2^* , формирующихся в процессе (2.39). Молекулы NO образуются в реакции (2.4), а атомы $O(^3P)$ – в реакции (2.6). Заметим, что излучение молекул NO_2^* при экстремально низких концентрациях может быть сравнимо по интенсивности с излучением $O_2(a)$ благодаря огромному различию радиационных времен жизни NO_2^* и $O_2(a)$ (10^8 раз). Интенсивность I_{N_2O} практически постоянна при $t > 0.3 \text{ мс}$, и это ее значение использовалось при определении концентрации молекул $O_2(a)$, нарабатываемых в процессе (2.5).

Калибровка детектирующей аппаратуры для измерения концентраций $O_2(a)$ осуществлялась с использованием ИЛФ смеси $O_3 - N_2$ на длине волны 248 нм. Квантовый выход синглетного кислорода в процессе (2.1) $\eta_{\Delta,2.1} = [O_2(a)]/[O_2]$ близок к 0.9 [155]. Зависимость I_{O_3} на рис.9 является типичной временной зависимостью интенсивности излучения $O_2(a)$ после ИЛФ озона. Сигнал непосредственно после фотолиза ($t = 0$) пропорционален концентрации молекул $O_2(a)$, произведенных в течение времени воздействия фотолизного импульса. Небольшой рост сигнала на начальном участке кривой (0.0–0.2 мс) обусловлен дополнительной наработкой $O_2(a)$ при трехчастичной рекомбинации кислородных атомов [72]. Спад интенсивности определяется, в основном, тушением $O_2(a)$ молекулами O_3 . Число молекул $O_2(a)$, образованных при фотолизе O_3 , определяется следующим выражением:

$$N_{\Delta}^{O_3} = \frac{\Delta E_{248} \lambda_{248}}{hc} \eta_{\Delta,2.1},$$

где ΔE – доля энергии лазерного импульса, поглощенная в фотолизном объеме.

Число молекул $O_2(a)$, произведенных в процессе (2.5), определяется из выражения

$$N_{\Delta}^{N_2O} = \frac{\Delta E_{193} \lambda_{193}}{hc} \gamma_{2.5} \eta_{\Delta,2.5},$$

где $\gamma_{2.5} = K_{2.5}/(K_{2.4} + K_{2.5} + K_{2.6})$, а $\eta_{\Delta,2.5}$ – квантовый выход $O_2(a)$ в реакции (2.5). Используя тот факт, что интенсивность излучения на длине волны 1268 нм прямо пропорциональна концентрации $O_2(a)$, из соотношения $N_{\Delta}^{O_3}/N_{\Delta}^{N_2O} = I_{O_3}/I_{N_2O}$ можно легко найти искомую величину $\eta_{\Delta,2.5}$:

$$\eta_{\Delta,2.5} = \frac{I_{N_2O}}{I_{O_3}} \frac{\Delta E_{248} \lambda_{248}}{\Delta E_{193} \lambda_{193}} \frac{\eta_{\Delta,2.5}}{\gamma_{2.5}} = 3.08 \frac{I_{N_2O}}{I_{O_3}} \frac{\Delta E_{248}}{\Delta E_{193}}.$$

В табл.3 представлены данные для определения квантового выхода $O_2(a)$ в процессе (2.5). Обработка данных показала, что квантовый выход близок к единице: $\eta_{\Delta,2.5} = 1.00 \pm 0.12$.

Табл.3. Данные для определения $\eta_{\Delta,2.5}$ квантового выхода $O_2(a)$ в процессе (2.5) [169].

I_{N_2O} (мВ)	I_{O_3} (мВ)	ΔE_{193} (мДж)	ΔE_{248} (мДж)	$\eta_{\Delta,2.5}$
0.15	0.35	14.4	11.2	1.03
0.15	0.35	15.8	11.2	0.94
0.14	0.33	14.2	11.2	1.03
0.14	0.51	16	18.4	0.97
0.11	0.33	11	11.2	1.05
0.1	0.3	9.2	8.4	0.94
0.14	0.38	12.6	12.6	1.13
0.17	0.54	16.8	16.8	0.97
0.072	0.3	6.4	8.4	0.97
0.14	0.56	12.6	15.6	0.95

На основе моделирования кинетики реакций в после-разрядной зоне авторы работы [84] сделали вывод, что увеличение концентрации I^* при добавлении NO_2 не может быть объяснено только удалением из смеси избытка атомов O . Чтобы достичь согласия с наблюдаемыми в эксперименте концентрациями I^* , необходимо было вводить в модель дополнительный источник $O_2(a)$. Авторы предположили, что $O_2(a)$ нарабатывается в процессе $O(^3P) + NO_2 \rightarrow O_2(a) + NO$. В работе [169] был использован ИЛФ смеси $Ag-NO_2$ на длине волны 193 нм для определения квантового выхода $O_2(a)$ в реакции (2.28). При фотолизе NO_2 на длине волны 193 нм образуются атомы $O(^3P)$ и $O(^1D)$ с квантовыми выходами 0.45 и 0.55 соответственно [170]. Знание этих величин дало возможность определить выход $O_2(a)$ как в реакции (2.28), так и в реакции $O(^1D)$ с NO_2 . При нахождении выхода $O_2(a)$ в процессе (2.28) в газовую смесь добавлялся азот, чтобы конвертировать $O(^1D)$ в основное состояние $O(^3P)$. Эксперименты, проведенные в широком диапазоне изменений параметров, не привели к обнаружению люминесценции $O_2(a)$ вблизи $\lambda = 1268$ нм. Чувствительность аппаратуры была достаточной для того, чтобы зарегистрировать это излучение при квантовом выходе $O_2(a)$ в процессе (2.28), превышающем 10 %.

3.3. Тушение I^* атомами $O(^3P)$ и молекулами O_3 , NO_2 , N_2O_4 и N_2O

Поскольку процесс (2.12) является одним из самых быстрых дезактивирующих процессов в ЭКИЛ и ФКИЛ,

очень важно установить значение $K_{2.12}$ с хорошей точностью. В связи с этим целесообразно использование нескольких методик и подходов для ее измерения. В [169] представлены результаты исследований кинетики реакции I^* с $O(^3P)$ при использовании ИЛФ смеси $N_2O-I_2-CO_2-N_2$. Создание необходимой концентрации атомов кислорода с помощью фотолиза N_2O является важным моментом в экспериментах по определению скорости тушения атомов I^* атомарным кислородом. Экспериментальные условия в [169] выбирались таким образом, чтобы скорость тушения I^* атомами $O(^3P)$ доминировала над скоростями тушения такими компонентами, как I_2 , N_2O , IO и т.д. Молекулярный иод является сильным тушителем I^* (3.8×10^{-11} см³/с [11]). О скорости тушения I^* радикалом IO информации нет. Концентрация атомов O , генерируемых фотолизом N_2O , должна быть намного выше начальной концентрации I_2 . В этом случае молекулы I_2 и IO практически полностью прореагируют с кислородом в процессах (2.19) и (2.20). При этом должен оставаться избыток кислородных атомов, тушащих I^* , что влечет за собой использование низких начальных концентраций I_2 , высоких давлений N_2O и больших энергий лазерных импульсов.

Для детектирования временных зависимостей концентраций I_2 и IO использовался метод ЛИФ [169].

Временные зависимости концентраций I_2 и IO регистрировалась для того, чтобы найти режимы, в которых обеспечивалось быстрое истощение этих компонентов. Более того, временные профили концентраций I_2 использовались для определения концентраций атомов O . На рис.10 показаны типичные временные профили концентраций I_2 . Эксперименты были выполнены со следующими парциальными давлениями газов: $P_{N_2O} = 16.7$, $P_{CO_2} = 16.7$ и $P_{I_2} = 0.0038$ Тор. С учетом того, что константа скорости процесса (2.19) известна с хорошей точностью [160], временные зависимости концентраций I_2 использовались для определения концентраций атомов $O(^3P)$. Так, начальная концентрация атомов $O(^3P)$ находилась из условия совпадения расчетных концентраций I_2 (сплошные кривые) с экспериментальными данными (точки).

Эксперименты были проведены при большом превышении $[O(^3P)]$ концентрации молекулярного иода. Моле-

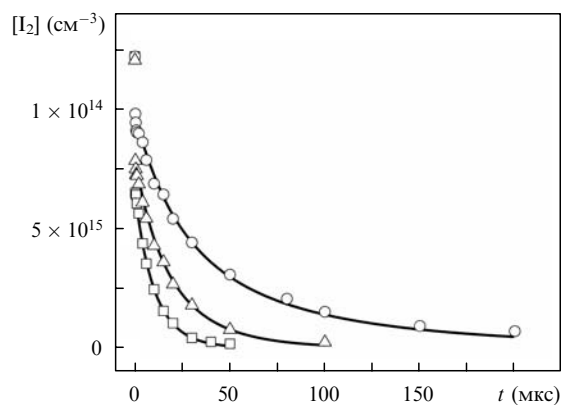


Рис.10. Временные профили концентраций I_2 после ИЛФ смеси $N_2O-I_2-CO_2-Ag$ на длине волны 193 нм при $P_{tot} = 50$ Тор, $P_{CO_2} = 16.7$ Тор, $P_{N_2O} = 16.7$ Тор, $P_{I_2} = 3.8$ мТор и плотностях энергии импульсов 31.5 (□), 18 (△) и 10 мДж/см² (○). Сплошные кривые – результаты расчетов концентраций I_2 для условий экспериментов [169].

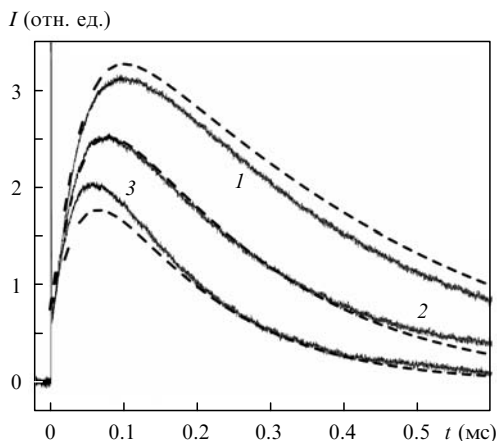


Рис.11. Зависимости интенсивности излучения I^* от времени после ИЛФ смеси $N_2O - I_2 - CO_2 - Ag$ на длине волны 193 нм при $P_{tot} = 50$ Тор, $P_{N_2O} = 16.7$ Тор, $P_{I_2} = 4.1$ мТор, $E_{las} = 31.5$ мДж/см² и $P_{CO_2} = 8.3$ (1), 16.7 (2) и 33.3 Тор (3); штриховые кривые – результаты расчетов относительных концентраций I^* при $K_{2,12} = 1.2 \times 10^{11}$ см³/с [169].

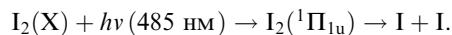
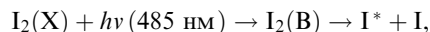
кулы I_2 и IO полностью расходовались в химических реакциях за $t \leq 100$ мкс. На рис.11 показаны типичные временные профили интенсивностей излучения на переходе $I^* \rightarrow I$. Такой вид зависимостей типичен для случаев, когда излучающая частица нарабатывается во вторичных процессах. Рост интенсивностей излучения на начальных участках кривых обусловлен наработкой атомов иода в ходе химических реакций (2.19), (2.20) с их последующим возбуждением в процессе энергообмена (2.7). Спад интенсивностей излучения I^* на рис.11 обусловлен дезактивацией возбужденных атомов в процессе (2.12). Численное моделирование фотохимических процессов использовалось для анализа временных профилей концентраций I^* . Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных результатов было достигнуто при $K_{2,12} = 1.2 \times 10^{11}$ см³/с [169].

Атомы кислорода участвуют также в образовании озона в процессах (2.36) и (2.37). Озон реагирует как с I^* , так и с I в процессах (2.17) и (2.18). Одним из продуктов этих реакций является короткоживущий радикал IO . В процессе $IO + IO$ нарабатываются молекулы IO_2 и I_2O_2 [171], что нежелательно, т. к. при этом атомы иода выводятся из системы, а продукты реакции IO , IO_2 и I_2O_2 могут тушить I^* и $O_2(a)$.

Реакция атомарного иода с озоном является одним из каналов потерь O_3 в атмосфере [167]. Константа скорости процесса (2.18) была измерена несколькими методами. В [157] проведен критический анализ этих измерений и рекомендована константа скорости этого процесса, равная 1.2×10^{-12} см³/с.

Авторы работы [172] измерили константу скорости процесса (2.17), используя ламповый фотолиз смеси $CF_3I - O_3$ для наработки возбужденных атомов иода I^* . Измеренная константа скорости тушения I^* озоном составила 1.1×10^{-11} см³/с. Широкополосный ламповый фотолиз вызывал фотодиссоциацию не только CF_3I , но и значительного количества O_3 . При фотолизе озона образуются как атомы $O(^3P)$, так и молекулы O_2 , которые являются эффективными тушителями I^* (процессы (2.8) и (2.12)). Продукты фотолиза озона ускоряли темп тушения I^* , что привело в конечном итоге к завышению константы скорости процесса (2.17).

Константа скорости тушения I^* молекулами O_3 была измерена также в [158] двумя различными методами. В первом из них использовался ИЛФ смеси $I_2 - O_3$ на $\lambda = 485$ нм. Во втором методе [158] для изучения кинетики дезактивации I^* атомами $O(^3P)$ и молекулами O_3 использовался ИЛФ смеси $I_2 - O_3 - N_2$ излучением на $\lambda = 248$ или 266 нм. Фотолиз I_2 излучением на $\lambda = 485$ нм (сечение поглощения иодом на этой длине волны равно 1.52×10^{-18} см² [157]) использовался как источник атомов I^* :



Относительный выход возбужденных атомов I^* в данном процессе $\phi = [I^*]/([I^*] + [I])$ лежит в пределах 0.23–0.3 [64, 173]. Сечение поглощения озона на $\lambda = 485$ нм относительно мало: 7×10^{-22} см² [157], поэтому доля фотолизированного O_3 была несущественной.

Временные зависимости интенсивностей излучения атомарного иода на переходе $I^* \rightarrow I$ использовались для определения скорости тушения I^* молекулами O_3 . Полученная таким образом константа скорости процесса (2.17) $K_{2,17}$ составила 2.6×10^{-12} см³/с [158]. Доля остаточного O_2 в потоке озона не контролировалась, поэтому найденное значение, скорее всего, дает верхнюю границу константы $K_{2,17}$.

Излучение на $\lambda = 248$ и 266 нм слабо поглощается молекулярным иодом. Основными продуктами фотолиза озона на этих длинах волн являются $O(^1D)$ и $O_2(a)$. Электронно-возбужденный атомарный иод нарабатывался в последовательности реакций (2.24), (2.19), (2.20) и (2.7). При этом зависимости интенсивностей люминесценции I^* от времени были подобны представленным на рис.11. Спад интенсивностей излучения обусловлен процессами дезактивации I^* при столкновениях с $O(^3P)$, O_3 и I_2 . Временные зависимости интенсивностей излучения I^* были получены в широком диапазоне изменений состава среды и энергий лазерного фотолизирующего импульса. Константы скоростей процессов (2.12) и (2.17) находились на основе численного анализа временных зависимостей люминесценции I^* [158]. Значения констант скоростей процессов, используемых в расчетах, приведены в табл.2. Наилучшее согласие результатов расчетов и экспериментов было достигнуто при $K_{2,12} = 1.2 \times 10^{-11}$ см³/с и $K_{2,17} = 1.8 \times 10^{-12}$ см³/с. Значение константы $K_{2,17}$, найденное этим методом, следует считать более точным, нежели измеренное с использованием первого метода, поскольку результаты расчетов были нечувствительны к начальному относительному содержанию кислорода в смеси $I_2 - O_3 - N_2$ вплоть до $[O_2]/[O_3] \leq 10\%$. Различие в константах скоростей $K_{2,17}$, найденных двумя разными методами [158] (2.6×10^{-12} против 1.8×10^{-12} см³/с), показывает, что содержание остаточного кислорода в приготовленном для экспериментов озоне составляет $\sim 3\%$. Найденная в [158] константа скорости тушения I^* атомами $O(^3P)$ находится в превосходном согласии с ее значением, измеренным в экспериментах по УФ фотолизу смеси $N_2O - I_2 - CO_2 - N_2$ [169].

Добавление NO_2 в смесь на выходе электроразрядного ГСК позволяет снизить темп релаксации запасенной энергии [33]. Оптимальное содержание добавляемого NO_2 должно зависеть от скорости тушения I^* в процессах (2.13) и (2.14). Димер N_2O_4 всегда сопровождает

NO_2 . В работе [174] впервые была предпринята попытка измерения константы скорости реакции (2.13). Возбужденный атомарный иод нарабатывался с помощью ИЛФ смеси $\text{CF}_3\text{I}-\text{NO}_2-\text{N}_2\text{O}_4$ на длине волны 248 нм. Оцененная в этой работе константа скорости реакции (2.13) составила $8.5 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ при комнатной температуре без учета влияния димера N_2O_4 и некоторых вторичных фотохимических процессов.

В [159] представлены результаты измерений констант скоростей процессов (2.13)–(2.15) при температурах газа в интервале 293–380 К. Измерения констант скоростей данных процессов при повышенных температурах были выполнены по нескольким причинам. Во-первых, температура газа в послеразрядной зоне относительно высока (более 400 К), в связи с чем важно выявить температурные зависимости констант скоростей процессов. Во-вторых, содержание димера в смеси сильно уменьшается с увеличением температуры, и чтобы исключить влияние N_2O_4 на измерение константы скорости процесса (2.13), эксперименты выполнялись при температурах выше комнатной.

Для измерений констант скоростей процессов тушения I^* окислами азота использовался ИЛФ смеси $\text{CF}_3\text{I}-\text{NO}_2-\text{N}_2\text{O}_4$ (или N_2O) на длине волны 248 нм [159]; I^* нарабатывался фотолизом CF_3I в процессе (2.2). Отношение квантовых выходов каналов фотодиссоциации CF_3I составляло 0.89 : 0.11 [156]. Исследование процесса тушения I^* молекулами NO_2 было осложнено влиянием вторичных реакций. Одним из продуктов фотолиза NO_2 является атомарный кислород, который быстро конвертируется в молекулярный в процессе (2.28). Вклад молекулярного кислорода в скорость тушения I^* был того же порядка, что и вклад исследуемой молекулы. Чтобы исключить влияние O_2 на скорость дезактивации I^* , измерения проводились при разных удельных энергиях фотолизирующего лазерного импульса (3.5–12.6 мДж/см²) при фиксированном давлении NO_2 . Затем значения скоростей тушения R экстраполировались линейной функцией к значению $E = 0$. Скорость тушения $R_{E=0}$ равна сумме скоростей тушения молекулами NO_2 (R_{NO_2}) и молекулами примеси I_2 (R_{I_2}). Скорость тушения R_{NO_2} находилась из соотношения $R_{\text{NO}_2} = R_{E=0} - R_{\text{I}_2}$. Значение R_{I_2} измерялось при $P_{\text{NO}_2} = 0$.

Влияние вторичных продуктов фотолиза CF_3I на измерение констант скоростей было намного слабее, чем влияние вторичных продуктов фотодиссоциации NO_2 . На основе анализа зависимостей скоростей дезактивации I^* от парциального давления CF_3I константа скорости дезактивации I^* на одном из продуктов реакции CF_3 с NO_2 оценена как $2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Наиболее вероятно, что этим продуктом является молекула CF_2O [175].

Скорость дезактивации I^* молекулами NO_2 при комнатной температуре не измерялась, поскольку при этой температуре концентрация димеров N_2O_4 относительно высока и затухание излучения атомарного иода определялось, в основном, тушением на димере. При температурах газа $T \geq 320 \text{ К}$ влиянием N_2O_4 можно пренебречь. Величина константы скорости тушения I^* молекулами NO_2 не зависит от температуры в интервале 320–381 К, а ее среднее значение равно $2.9 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ [159].

При комнатной температуре и $P_0 = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} \geq 2 \text{ Тор}$ тушение I^* молекулами N_2O_4 более эффективно, чем тушение молекулами NO_2 . Из анализа зависимостей скоростей релаксации I^* от суммарного давления P_0 бы-

ла найдена константа скорости процесса $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{I} +$ продукты, которая оказалась равной $3.5 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ [159]. Это почти на два порядка больше константы скорости процесса $\text{I}^* + \text{NO}_2 \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$. В этой же работе было найдено, что константа скорости тушения I^* молекулами N_2O не зависит от температуры в интервале 293–378 К и равна $1.4 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$. Данное значение хорошо согласуется с полученным при более раннем измерении константы [176].

4. Заключение

Стандартный кинетический пакет для ХКИЛ [11] был предложен более 10 лет назад. За последнее время появились новые кинетические данные и переосмыслены некоторые механизмы образования электронно- и колебательно-возбужденных молекул O_2 и I_2 , которые могут играть важную роль в процессе диссоциации иода. Предложенная недавно [124] многоканальная модель диссоциации с вовлечением в нее колебательно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a, v)$ и $\text{I}_2(X, v)$ и нижних электронно-возбужденных состояний иода $\text{I}_2(A', A)$ обеспечивает наблюдаемые темпы диссоциации иода в реальных смесительных устройствах КИЛ. На данный момент нельзя определенно утверждать, что диссоциация протекает по предложенной схеме, но успешное ее тестирование дает некоторую дополнительную мотивацию для дальнейших исследований и указывает на направления решения этой давней проблемы. Для дальнейшего развития предложенной кинетической схемы диссоциации иода необходимы измерения констант скоростей процессов (95)–(103), а также распределений по продуктам энергии, выделяющейся в процессах (1), (3), (5), (9), (33), (44) и (45).

В настоящее время повышенный интерес проявляется к КИЛ, в котором $\text{O}_2(a)$ нарабатывается в электроразрядном ГСК. Достоинствами электроразрядного генератора $\text{O}_2(a)$ являются нетоксичность исходных газовых компонентов O_2 , He, Ar, а также возможность повторного использования реагентов в замкнутом контуре. Низкое давление кислорода и относительно невысокое значение η_Δ (15 % – 20 %) на выходе электроразрядного ГСК не позволяют получать приемлемые значения коэффициента усиления в активной среде ЭКИЛ [33]. Увеличение давления кислорода сопровождается ростом скорости тушения $\text{O}_2(a)$ [38]. Механизм тушения $\text{O}_2(a)$ в присутствии атомов и молекул кислорода до конца не понят. Предложены два возможных канала дезактивации $\text{O}_2(a)$. В одном из них синглетный кислород тушится в трехчастичном процессе (2.38) с образованием электронно-возбужденного промежуточного комплекса $(\text{O}_3)^*$ [38]. В другом предложенном канале синглетный кислород может девозбуждаться в ходе столкновения с колебательно-возбужденной молекулой озона $\text{O}_3(v)$ [166]. Молекулы $\text{O}_3(v)$ в смеси $\text{O}-\text{O}_2$ образуются в ходе рекомбинации атомов кислорода в процессе $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3(v) + \text{M}$. Установление механизма тушения $\text{O}_2(a)$ в присутствии атомов и молекул кислорода позволит определить верхний достижимый предел по давлению O_2 в электроразрядном ГСК и будет способствовать поиску путей совершенствования электроразрядного КИЛ, потенциал которого раскрыт еще не в полной мере. В недавней работе [177] сообщается о достижении рекордного значения доли синглетного кислорода, $\eta_\Delta \approx 45 \%$, в электроразрядном ГСК. В этой работе был обнаружен эффективный

канал образования $O_2(a)$ в ходе гетерогенной рекомбинации атомов кислорода.

Заметим, что процессы образования молекул $O_2(a)$ в реакции (2.5) и их тушения в процессе (2.38)) могут представлять интерес для атмосферной физики. Излучение кислорода на переходе $O_2(a-X)$ в ИК области спектра является одним из самых интенсивных в свечении земной атмосферы [178]. При определенных условиях эти процессы могут заметно влиять на баланс $O_2(a)$ в атмосферах планет. УФ фотолиз N_2O – удобный способ получения синглетного кислорода в лабораторных условиях для изучения кинетики процессов с участием молекул $O_2(a)$, как это было впервые продемонстрировано в [169] при измерении константы скорости процесса (2.12).

5. Литература

- Kasper J.V.V., Pimentel G.C. *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 231 (1964).
- Devis C.C., Pirkle R.J., McFarlane R.A., Wolga G.J. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12**, 334 (1976).
- Ершов Л.С., Залеский В.Ю., Соколов В.Н. *Квантовая электроника*, **5**, 863 (1978).
- Алексеев А.Б., Правилев А.М., Сидоров И.И., Скороходов В.А. *Квантовая электроника*, **14**, 2421 (1987).
- Бредерлов Г., Филл Э., Витте К. *Мощный иодный лазер* (М.: Энергоатомиздат, 1985).
- Хола К., Компа К. В кн. *Химические лазеры* (М.: Мир, 1980, с. 757).
- Залеский В.Ю., Крупеникова Т.И. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 813 (1971).
- McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 469 (1978).
- Henshaw T.L., Manke II G.C., Madden T.J., Berman M.R., Hager G.D. *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 537 (2000).
- Manke II G.C., Cooper C.B., Dass S.C., Madden T.J., Hager G.D. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5448**, 251 (2004).
- Perram G.P. *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 817 (1995).
- Ray A.J., Coombe R.D. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3475 (1993).
- Henshaw T.L., Herrera S.D., Schlie A.V. *J. Phys. Chem.*, **102**, 6239 (1998).
- Дидюков А.И., Краснощеков Ю.И., Кулагин Ю.А., Морозов В.А., Решетняк С.А., Шелепин Л.А. *Квантовая электроника*, **9**, 645 (1982).
- Шинкаренко Н.В., Алесковский В.Б. *Успехи химии*, **50**, 406 (1981).
- Frimer A.A. *Singlet O_2* (Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1985, vol. 1, p. 81).
- Coop G., Hartlove J., Clendening C., et al. *AIAA-2000-2421* (Denver, CO, June 19-22, 2000).
- Slanger T.G. *Science*, **265**, 1817 (1994).
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29**, 167 (2000).
- Heaven M.C. *Adv. Ser. Phys. Chem.*, **11**, 138 (2001).
- Napartovich A.P., Deryugin A.A., Kochetov I.V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 1827 (2001).
- Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2455 (2004).
- Старик А.М., Луховицкий Б.И., Титова Н.С. *Физика горения и взрыва*, **44**, 3 (2008).
- Hatz S., Poulsen L., Ogilby P.R. *Photochem. Photobiol.*, **84**, 1284 (2008).
- Niedre M.J., Secord A.J., Patterson M.S., Wilson B.C. *Cancer Research*, **63**, 7986 (2003).
- Arnold S.J., Finlayson N., Ogrzylo E.A. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2529 (1966).
- Derwent R.G., Kearns D.R., Thrush B.A. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 115 (1970).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, **68**, 720 (1972).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *Far. Discuss. Chem. Soc.*, **53**, 162 (1972).
- Золотарев В.А., Ишков Д.В., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **18**, 912 (1991).
- Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Sinityn D.V., Hager G.D. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 982 (2003).
- Braginsky O.V., Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Proshina O.V., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 3609 (2005).
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., Zimmerman J.W., Laystrom J.K., Woodard B.S., Benavides G.F., Kittell K.W., Solomon W.C. *IEEE J. Quantum Electron.*, **41**, 213 (2005).
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 111104 (2005).
- Rawlins W.T., Lee S., Kessler W.J., Davis S.J. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 051105 (2005).
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **41**, 1309 (2005).
- Proshina O.V., Rakhimova T.V., Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Vasiljeva A.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 5191 (2006).
- Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Vasiljeva A.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 5183 (2006).
- Ionin A.A., Napartovich A.P., Yuryshv N.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4631**, 284 (2002).
- Hicks A., Tirupathi S., Jiang N., Utkin Yu., Lempert W.R., Rich J.W., Adamovich I.V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1408 (2007).
- Savin Yu.V., Goryachev L.V., Adamenkov Yu.A., et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 3121 (2004).
- Аяззов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Уфимцев Н.И. *Журн. физич. химии*, **72**, 1850 (1998).
- Pritt A.T., Coombe R.D., Pilipovich D., Wagner R.I., Benard D., Думес С. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 745 (1977).
- Басов Н.Г., Загидуллин М.В., Игошин В.И., Катулин В.А., Куприянов Н.Л. *Труды ФИАН*, **171**, 30 (1986).
- Storch D.J., Думес С.Д., Davis L.P. *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 1765 (1983).
- Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 583 (1996).
- Загидуллин М.В., Николаев В.Д. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **63**, 1901 (1999).
- Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *J. Appl. Phys.*, **73**, 1598 (1993).
- Аяззов В.Н., Куприянов Н.Л. *Труды ФИАН*, **194**, 148 (1989).
- Azyazov V.N., Kupriyanov N.L. *J. Russian Laser Research*, **15**, 243 (1994).
- Басов Н.Г., Вагин Н.П., Крюков П.Г., Нурлигареев Д.Х., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **11**, 1893 (1984).
- Rybalkin V., Katz A., Waichman K., Vingurt D., Dahan Z., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 021115 (2006).
- Fisk G.A., Hays G.N. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4965 (1982).
- Дидюков А.И., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Н. *Квантовая электроника*, **16**, 892 (1989).
- Lilenfeld H.V. *Final Report of McDonnell Douglas Research Laboratories AFWL-TR-83-1* (May, 1983).
- Marter T., Heaven M.C., Plummer D. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 201 (1996).
- Burde D.H., McFarlane R.A. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1850 (1976).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 591 (1971).
- Burrows M.D. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3546 (1984).
- Young A.T., Houston P.L. *J. Chem. Phys.*, **78**, 2317 (1983).
- Burde D.H., Yang T.T., McFarlane R.A. *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 69 (1993).
- Kaledin A.L., Heaven M.C., Morokuma K. *J. Chem. Phys.*, **114**, 215 (2001).
- Heidner R.F., Gardner C.E., El-Sayed T.M., Segal G.I., Kasper J.V.V. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5618 (1981).
- Cline J.I., Leone S.R. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2917 (1991).
- Lilenfeld H.V., Whitefield P.D., Bradburn G.R. *J. Phys. Chem.*, **88**, 6158 (1984).
- Lilenfeld H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
- Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
- Heaven M.C., Komissarov A.V., Goncharov V. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4631**, 13 (2002).

69. Han J., Komissarov A.V., Tinney S.P., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5777**, 198 (2005).
70. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
71. Komissarov A.V., Heaven M.C. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10527 (2003).
72. Palla A.D., Carroll D.L., Verdeyen J.T., Solomon W.C. *AIAA-2005-4919* (Toronto, June 6–9, 2005).
73. Вагин Н.П., Золотарев В.А., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **18**, 33 (1991).
74. Muller D.F., Young R.H., Houston P.L., Wiesenfeld J.R. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 404 (1981).
75. Heaven M.C., Han J., Davis S.J., Lee S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5334**, 53 (2004).
76. Бирюков А.С., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **13**, 510 (1986).
77. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10638 (2003).
78. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N.I. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 168 (2003).
79. Аяззов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **30**, 687 (2000).
80. Аяззов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **33**, 811 (2003).
81. Загидуллин М.В., Игошин В.И., Катулин В.А., Куприянов Н.Л. *Квантовая электроника*, **11**, 382 (1984).
82. Вагин Н.П., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др. *Квантовая электроника*, **34**, 865 (2004).
83. Аяззов В.Н. *Квантовая электроника*, **21**, 25 (1994).
84. Zimmerman J.W., King D.M., Palla A.D., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6261**, 62611R (2006).
85. Hays G.N., Fisk G.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17**, 1823 (1981).
86. Бытёва Н.М., Черников В.С. *Журн. физич. химии*, **68**, 1208 (1989).
87. Rodgers M.A., Snowden P.T. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5541 (1982).
88. Benard D.J., McDermott W.E., Pchelkin N.R., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 40 (1979).
89. Vachar J., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 16 (1982).
90. Watanabe K., Kashiwabara S., Sawai K., Toshima S., Fujimoto R. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1228 (1983).
91. Вагин Н.П., Коношенко А.Ф., Крюков П.Г., Нурлигареев Д.Х., Пазюк В.С., Томашев В.Н., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **11**, 1688 (1984).
92. Richardson R.J., Wiswall C.E., Carr P.A.G., Novis F.E., Lilienfeld H.V. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4962 (1981).
93. Avizonis P.V., Hasen G., Truesdell K.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1225**, 448 (1990).
94. Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **25**, 410 (1998).
95. Вагин Н.П., Крюков П.Г., Нурлигареев Д.Х., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 5, 47 (1987).
96. Балан Н.Ф., Гизатуллин Р.М., Загидуллин М.В. и др. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 4, 23 (1989).
97. Аяззов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Сафонов В.С. *Квантовая электроника*, **24**, 491 (1997).
98. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И. *Квантовая электроника*, **21**, 23 (1994).
99. Аяззов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **22**, 443 (1995).
100. Аяззов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **21**, 129 (1994).
101. Борейшо А.С., Мальков В.М., Савин А.В., Васильев Д.Н., Евдокимов И.М., Трилис А.В., Страхов С.Ю. *Квантовая электроника*, **33**, 307 (2003).
102. Адаменков А.А., Бакшин В.В., Богачев А.В. и др. *Квантовая электроника*, **37**, 601 (2007).
103. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **35**, 907 (2005).
104. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **38**, 794 (2008).
105. Вагин Н.Н., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **22**, 776 (1995).
106. Rybalkin V., Katz A., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5851 (2004).
107. Davis S.J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4631**, 60 (2002).
108. Jirásek V., Špalek O., Kodymová J., Censky M. *Chem. Phys.*, **269**, 167 (2001).
109. Katz A., Dahan Z., Rybalkin V., Waichman K., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 161122 (2007).
110. Шепеленко А.А., Михеев П.А. *Квантовая электроника*, **33**, 215 (2003).
111. Михеев П.А., Шепеленко А.А., Купряев Н.В. *ТВТ*, **40**, 34 (2002).
112. Аяззов В.Н., Воробьев М.В., Воронов А.И., Купряев Н.В., Михеев П.А., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **39**, 84 (2009).
113. Mikheyev P.A., Azyazov V.N. *J. Appl. Phys.*, **104**, 123111 (2008).
114. Deakin J.J., Husain D. *J. Chem. Soc. Farad. Tran. Pt. II*, **68**, 1603 (1972).
115. Schurath U. *J. Photochem.*, **4**, 215 (1975).
116. Thomas R.G.O., Thrush B.A. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **356**, 295 (1977).
117. Grimley A.J., Houston P.L. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2339 (1978).
118. Van Benthem M.H., Davis S.J. *J. Phys. Chem.*, **90**, 902 (1986).
119. Hall G.E., Marinelli W.J., Houston P.L. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2153 (1983).
120. Barnault V., Bouvier A.J., Pigache D., Bacis R. *J. Physique IV*, **1**, C7-647 (1991).
121. Browne R.J., Ogryzlo E.A. *Proc. Chem. Soc.*, **117**, 89 (1964).
122. Аяззов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **28**, 212 (1999).
123. Woodaghians R., Borrell P.M., Borrell P., Grant K.R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **78**, 1195 (1982).
124. Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **130**, 104306 (2009).
125. Bloemink H.I., Copeland R.A., Slinger T.G. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4237 (1998).
126. Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slinger T.G. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4877 (2002).
127. Saran D.V., Pejakovic D.A., Copeland R.A. *AGU Fall Meeting* (San Francisco, 2008, SA31A-1601).
128. Coletti C., Billing G.D. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 14 (2002).
129. Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slinger T.G. *J. Chem. Phys.*, **123**, 044309 (2005).
130. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры* (М.: Наука, 1980).
131. Lopez-Puertas M., Zaragoza G., Kerridge B.J., Taylor F.W. *J. Geophys. Res.*, **100**, 9131 (1995).
132. Huestis D.L. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6638 (2006).
133. Аяззов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **31**, 794 (2001).
134. Аяззов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **34**, 1116 (2004).
135. Azyazov V.N., Heaven M.C. *AIAA J.*, **44**, 1593 (2006).
136. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Ufimtsev N.I., Fomin E.V., Antonov I.O., Heaven M.C. *J. Appl. Phys.*, **102**, 123108 (2007).
137. Аяззов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 1-2, 24 (1992).
138. Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **106**, 127 (1997).
139. Аяззов В.Н., Пичугин С.Ю. *Квантовая электроника*, **38**, 1101 (2008).
140. Пичугин С.Ю. *Квантовая электроника*, **38**, 736 (2008).
141. Tellinghuisen J., Phillips L.F. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5108 (1986).
142. Komissarov A.V., Goncharov V., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4184**, 7 (2001).
143. Macler M., Nicolai J.P., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **91**, 674 (1989).
144. Waichman K., Rybalkin V., Katz A., Dahan Z., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *J. Appl. Phys.*, **102**, 013108 (2007).
145. David D. *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 16 (1982).
146. Nota M., Bouvier A.J., Bacis R., Bouvier A., Crozet P., Churassy S., Koffend J.B. *J. Chem. Phys.*, **91**, 1938 (1989).
147. Bрами-Росилио I., Waichman K., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7131**, 7131OD (2008).
148. Schmiedberger J., Fujii H. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2649 (2001).
149. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Купряев Н.В., Воронов А.И. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **64**, 1259 (2000).
150. Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N. *J.*

- Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, R25 (2007).
151. Hill A.E. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 041116 (2007).
152. Carroll D.L., Benavides G.F., Zimmerman J.W., Woodard B.S., Palla A.D., Verdeyen J.T., Solomon W.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7131**, 71310B (2009).
153. Дидюков А.И., Красношееков Ю.И., Кулагин Ю.А., Морозов В.А., Решетняк С.А., Шелепин Л.А. *Квантовая электроника*, **9**, 731 (1982).
154. Золотарев В.А., Крюков П.Г., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П., Юрышев Н.Н. *Квантовая электроника*, **16**, 1095 (1989).
155. Jones I.T.N., Wayne R.P. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **321**, 409 (1971).
156. Felder P. *Chem. Phys.*, **155**, 435 (1991).
157. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>, 2006.
158. Azyazov V.N., Antonov I.O., Heaven M.C. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3010 (2007).
159. Kabir M.H., Azyazov V.N., Heaven M.C. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10062 (2007).
160. Payne W.A., Thorn R.P., Nesbitt F.L., Stief L.J. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6247 (1998).
161. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1329 (1997).
162. Вагин Н.П., Золотарев В.А., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П., Юрышев Н.Н. *Квантовая электроника*, **18**, 33 (1991).
163. Azyazov V.N., Kabir M.H., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6454**, 64540K (2007).
164. Kaufman F., Kelso J.R. *J. Chem. Phys.*, **46**, 4541 (1967).
165. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A., Freund S.M., Wayne R.P. *J. Photochem.*, **3**, 71 (1974).
166. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопаев Д.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. *Физика плазмы*, **18**, 1606 (1992).
167. Окабе Х. *Фотохимия малых молекул* (М.: Мир, 1981).
168. Gonzales M., Valero R., Anglada J.M., Sayos R. *J. Chem. Phys.*, **115**, 7015 (2001).
169. Azyazov V.N., Kabir M.H., Antonov I.O., Heaven M.C. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6592 (2007).
170. Sun F., Glass G.P., Curl R.F. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 72 (2001).
171. Bloss W.J., Rowley D.M., Cox R.A., Jones R.L. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7840 (2001).
172. Vöhringer C.M., Badini R.G., Argüello G.A., Staricco E.H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1387 (1990).
173. Tellinghuisen J. *J. Chem. Phys.*, **58**, 2821 (1973).
174. Han J., Komissarov A.V., Tinney S.P., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4971**, 45 (2003).
175. Oum K.W., Hancock G. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2634 (1997).
176. Hathorn F.G. M., Husain D. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2678 (1969).
177. Lee S., Rawlins W. T., Davis S.J. *Chem. Phys. Lett.*, **469**, 68 (2009).
178. Wayne R.P. *J. Photochem.*, **25**, 49 (1984).