

# Неравновесная населенность первого колебательного уровня молекул $O_2(^1\Sigma)$ в потоке газа $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$ на выходе химического генератора синглетного кислорода

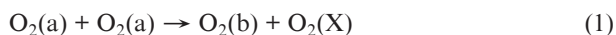
М.В. Загидуллин

*По результатам измерений абсолютной спектральной светимости в диапазоне 600–800 нм газовой смеси  $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$  на выходе химического генератора синглетного кислорода (ГСК) определены концентрации электронно-возбужденных частиц. Отчетливо наблюдалась неравновесная населенность первого колебательного уровня молекул  $O_2(^1\Sigma)$  и найдена ее зависимость от содержания паров воды. В соответствии с результатами этих измерений и согласно анализу кинетики процессов в смеси  $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$  максимальное количество колебательных квантов, генерируемых в реакции  $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$ , составило  $0.05 \pm 0.03$ . Сделан вывод о том, что колебательная населенность  $O_2(^1\Delta)$  на выходе ГСК, используемого в химическом кислородно-иодном лазере, близка к тепловой равновесной населенности.*

**Ключевые слова:** синглетный кислород, колебательное возбуждение, кислородно-иодный лазер.

## 1. Введение

Обмен колебательной энергией и ее релаксация в газовой смеси  $O_2-H_2O$  представляют интерес для физики атмосферы [1, 2]; эти процессы исследовались также в послеэлектронном потоке кислорода [3]. Смесь  $O_2-O_2(^1\Delta)-H_2O$  является источником энергии в химическом кислородно-иодном лазере (ХКИЛ). Несмотря на значительные достижения в разработке мощных ХКИЛ, механизм диссоциации молекулярного иода при его подмешивании в поток  $O_2-O_2(a)-H_2O$  до сих пор до конца не понят. В некоторых кинетических моделях передачу энергии от колебательно-возбужденной молекулы  $O_2(a)$  к молекуле иода предлагается считать первичной стадией его диссоциации [4]. В связи с этим интересно знать, насколько населенности уровней колебательно-возбужденных молекул кислорода в газовой смеси  $O_2-O_2(a)-H_2O$  превышают их тепловые равновесные населенности. Это превышение населенности колебательных уровней молекул кислорода над тепловой, очевидно, определяется соотношением скоростей накачки и релаксации колебательных уровней молекул кислорода. В химическом генераторе синглетного кислорода (ГСК) молекулы  $O_2(a)$  образуются в результате реакции газообразного хлора со щелочным раствором перекиси водорода (ЩРП) [5]. В смеси  $O_2-O_2(a)-H_2O$ , выходящей из ЩРП, в реакции



образуются молекулы кислорода во втором электронно-возбужденном состоянии  $b^1\Sigma$ . За реакцией (1) следует реакция тушения

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

Поступила в редакцию 12 мая 2010 г., после доработки – 25 июня 2010 г.



Реакции (1), (2) могут быть первичными источниками колебательно-возбужденных молекул  $O_2$  и  $H_2O$  [6–8]. Быстрые VV- [9] и EE-обмены [1] между молекулами кислорода приводят к формированию колебательного резервуара, включающего в себя молекулы кислорода в состояниях X, a и b. Молекулы воды присоединяются к этому резервуару через быстрый резонансный VV-обмен с молекулами кислорода [10]. Однако VR- и VT-релаксации, а также дезактивация на стенках приводят к потере энергии из данного колебательного резервуара. Ранее было установлено, что вероятность образования  $O_2(b, v=2)$  в реакции (1) равна 0.64, тогда как вероятность образования  $O_2(b, v=1)$  не превышает 0.04 [3]. В более ранней публикации [6] вероятность образования  $O_2(b, v=1)$  в реакции (1) была равна  $\sim 0.05$ , но образования молекул  $O_2(b, v=2)$  обнаружено не было. Насколько нам известно, других работ по количественному определению выхода колебательно-возбужденных молекул кислорода в реакциях (1) и (2) в литературе нет.

Цель настоящей работы – определить избыток содержания колебательно-возбужденных молекул  $O_2(b)$ ,  $O_2(a)$  над их тепловым равновесным содержанием в зависимости от количества паров воды в газовой смеси  $O_2-O_2(a)-H_2O$ , генерируемой ГСК, и оценить максимальное число колебательных квантов, образующихся в молекулах кислорода в результате реакции (1).

## 2. Эксперимент и измерения

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Газовая смесь  $O_2-O_2(a)-H_2O$  производилась струйным ГСК [11], который работал при температуре ЩРП – 13 °C и расходе хлора 0.4 ммоль/с, и пропусклась через ловушку паров воды (ЛПВ). За ЛПВ располагалась оптическая диагностическая секция (ОДС) – канал из капрлона длиной 8 см с прямоугольным поперечным сечением шириной  $L = 2.5$  см и высотой 0.8 или 1.5 см, в котором

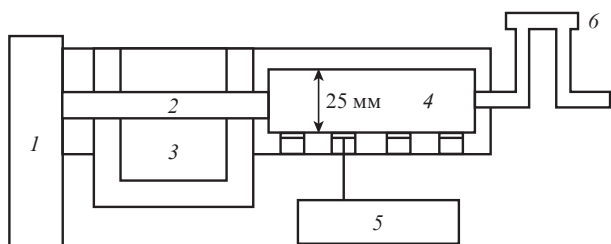


Рис.1. Схема экспериментальной установки:  
1 – ГСК; 2 – ЛПВ; 3 – ванна с охладителем; 4 – ОДС; 5 – спектрометр AvaSpec-3648; 6 – оптическая ячейка.

было сделано несколько отверстий, закрытых оптическими окнами толщиной 2 мм. Эксперименты проводились при полном давлении в ГСК и ОДС, равном  $\sim 26$  Тор. Абсолютная спектральная светимость в диапазоне 600–800 нм смеси O<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>(a)–H<sub>2</sub>O измерялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-3648 (Avantes, Голландия) с линейкой ПЗС-приемников излучения. Абсолютная спектральная чувствительность спектрометра  $R$  (в фот.·отсчет<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>·нм<sup>-1</sup>) прокалибрована изготовителем с точностью 9.5%. По определению величина  $R(\lambda)\delta\lambda$  есть число фотонов, излученных с 1 см<sup>2</sup> поверхности диффузного источника сплошного спектра в узкий спектральный интервал  $\lambda, \lambda + \delta\lambda$ , соответствующий одному пикселю ПЗС-линейки, которое при нормальном направлении оси приемного волокна к излучающей поверхности приводит к увеличению числа его отсчетов на единицу. Приемный конец оптоволоконка располагался непосредственно перед оптическим окном. Спектрометр регистрировал излучение только из объема газа, находящегося в конусе с углом 15° и вершиной в ядре оптоволоконка, или только из центральной части газового потока – слоя высотой  $\delta h \approx 2$  мм между стенками ОДС. Одновременно регистрировались спектры индуцированных столкновениями излучений (ИСИ): O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) + O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) → O<sub>2</sub>(X,  $v=0$ ) + O<sub>2</sub>(X,  $v=0$ ) +  $h\nu$  (полоса (0,0–0,0),  $\lambda = 634$  нм), O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) + O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) → O<sub>2</sub>(X,  $v=1$ ) + O<sub>2</sub>(X,  $v=0$ ) +  $h\nu$  (полоса (0,0–0,1),  $\lambda = 703$  нм) и полос (0–0), (1–1), (1–0), (2–2) системы b → X. По числу отсчетов ПЗС-линейки  $C(\lambda)$  определялась удельная объемная спектральная светимость  $S_{\text{exp}}(\lambda) = 4C(\lambda)R(\lambda)/(t_e L T_\lambda)$  газа в ОДС. Здесь  $T_\lambda \approx 0.92$  – пропускание оптического окна в диапазоне  $\lambda = 600$ –800 нм,  $t_e$  – время экспозиции. Абсолютные концентрации  $n_a, n_b$  молекул O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) и O<sub>2</sub>(b,  $v=0$ ) находились из соотношений

$$k_d n_a^2 = \int S_{\text{exp}}(\lambda) d\lambda, \quad A_b n_b = \int S_{\text{exp}}(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где  $k_d = (6.06 \pm 0.19) \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>/с – константа скорости ИСИ (полоса 0,0–0,0);  $A_b = (7.48 \pm 0.08) \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> – коэффициент Эйнштейна перехода b–X(0–0). Интегрирование в правых частях (3) проводилось по соответствующим спектральным полосам. Величина  $k_d$  была определена из соотношения

$$k_d = \frac{g_{\text{low}}}{g_{\text{up}}} \frac{8\pi c}{\lambda^2} B_d,$$

где  $B_d = (3.23 \pm 0.1) \times 10^{-43}$  см<sup>4</sup> – интегральное сечение индуцированного столкновениями поглощения O<sub>2</sub>(X,  $v=0$ ) + O<sub>2</sub>(X,  $v=0$ ) +  $h\nu$  → O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) + O<sub>2</sub>(a,  $v=0$ ) [12],  $g_{\text{low}}/g_{\text{up}} = 1$  – отношение статвесов состояний димолей O<sub>2</sub>(a):O<sub>2</sub>(a) и O<sub>2</sub>(X):O<sub>2</sub>(X), между которыми происходит радиационный

процесс [13];  $\lambda = 634$  нм – центральная длина волны полосы ИСИ. Коэффициент Эйнштейна  $A_b$  вычислен с использованием последних данных для силы полосы b–X(0–0) [14].

Для оценки содержания паров воды в ОДС используется условие баланса скоростей реакций образования (1) и гибели (2) молекул O<sub>2</sub>(b):  $k_1 n_a^2 \approx k_2 n_w n_b$ , откуда

$$n_w \approx \frac{k_1 n_a^2}{k_2 n_b}, \quad (4)$$

где  $n_w$  – концентрация воды;  $k_1 = (2.7 \pm 0.4) \times 10^{-17}$  см<sup>3</sup>/с и  $k_2 = (6.7 \pm 0.53) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с – константы скоростей реакций (1) [15] и (2) [16] соответственно. Как будет показано ниже, формула (4) достаточно точно определяет концентрацию воды, т. к. в экспериментах частота гибели молекул O<sub>2</sub>(b) в реакции (2) значительно превышает частоту их гибели при столкновениях с молекулами O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и на стенках ОДС. При расчетах  $n_w$  предполагалось, что отношение  $k_1/k_2$  не зависит от температуры в диапазоне 300–400 К. Ошибка определения  $n_w$  по формуле (4) из-за неопределенности значений  $k_1, k_2, R$  оценивается примерно в 30%.

Для оценки температуры газа и содержания O<sub>2</sub>(b,  $v=1$ ) производилось сравнение экспериментального и синтезированного спектров излучения b–X перехода молекулы O<sub>2</sub>. Синтез частично разрешенной вращательной структуры полосы b–X(0–0) был осуществлен с использованием базы данных HITRAN [17] и аппаратной функции спектрометра на длине волны 762 нм. Суммарный синтезированный спектр полос b–X(0–0) и b–X(1–1) можно представить в виде

$$S(\lambda, T) = S_{00}(\lambda, T) + S_{11}(\lambda, T), \quad (5)$$

где  $S_{00}(\lambda, T), S_{11}(\lambda, T) = 0.85 f_{b1} S_{00}(\lambda - \Delta\lambda, T)$  – синтезированные спектры полос (0–0), (1–1) при вращательной температуре  $T$ ;  $f_{b1} = n_{b1}/n_b$  – содержание O<sub>2</sub>(b,  $v=1$ );  $n_{b1}$  – концентрация O<sub>2</sub>(b,  $v=1$ ); 0.85 – отношение факторов Франка–Кондона [18] переходов (1–1) и (0–0) системы b–X;  $\Delta\lambda = 8.91$  нм – спектральный сдвиг полос (0–0) и (1–1). Как  $S_{\text{exp}}(\lambda)$ , так и  $S(\lambda, T)$  нормировались на единицу в пике спектра R-ветви полосы (0–0). Подгонка  $S(\lambda, T)$  к  $S_{\text{exp}}(\lambda)$  в диапазоне длин волн 763–780 нм использовалась для определения  $T$  и  $f_{b1}$ . Полное содержание  $f_{b1}$  представлялось в виде суммы двух составляющих:  $f_{b1} = f_{b1k} + f_{b1T}$ , где  $f_{b1T} = \exp(-2021/T)$  – тепловое равновесное содержание молекул O<sub>2</sub>(b,  $v=1$ ),  $f_{b1k}$  – его неравновесная доля.

Концентрация хлора с точностью  $2 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> определялась по поглощению излучения азотного лазера в оптической ячейке, расположенной ниже ОДС по потоку, где температура газа равнялась температуре стенок ( $\sim 295$  К). Давления в ГСК, ОДС и оптической ячейке измерялись с точностью 1.5%. При известных давлении, температуре и концентрациях  $n_w, n_a, n_b$  в ОДС были рассчитаны концентрация хлора ( $n_{\text{Cl}_2}$ ) и полная концентрация кислорода ( $n_{\text{O}_2}$ ), содержание воды ( $F_w = n_w/n_{\text{O}_2}$ ), выход O<sub>2</sub>(a) ( $Y = n_a/n_{\text{O}_2}$ ) и степень утилизации хлора ( $U_{\text{Cl}_2} = n_{\text{O}_2}/(n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{O}_2})$ ).

### 3. Результаты

Пример спектров  $C(\lambda)$ , зарегистрированных в течение времени экспозиции  $t_e = 4$  с, представлен на рис.2. Эти спектры получены при температуре ЛПВ –80°С для ОДС высотой 0.8 см через оптическое окно, расположенное на

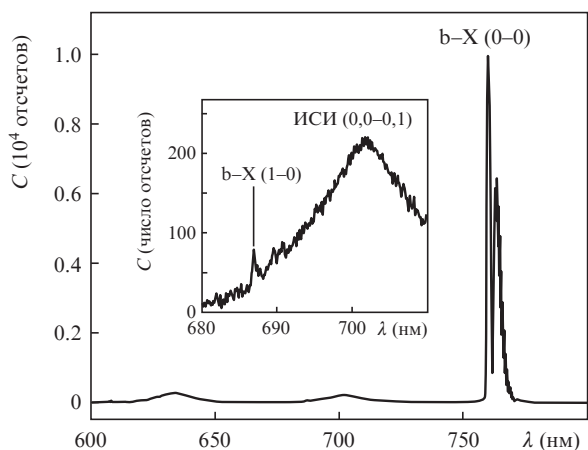


Рис.2. Спектр излучения синглетного кислорода в диапазоне 600–800 нм. На вставке – спектр излучения в диапазоне 680–710 нм, интенсивность которого увеличена в  $\sim 20$  раз.

4 см ниже по потоку от выхода ЛПВ. Спектров излучения в полосах (2–2) ( $\lambda = 780$  нм) и (2–1) ( $\lambda = 695$  нм) перехода  $b-X$  обнаружено не было. Присутствие молекул  $O_2(b, v=1)$  в потоке газа подтверждается наличием полосы излучения (1–0) (вставка на рис.2) на фоне полосы ИСИ (0,0–1,0). Нормированные спектры  $S_{\text{exp}}(\lambda)$  и  $S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  системы  $b-X$  в диапазоне 763–778 нм представлены на рис.3. Сначала синтезированный спектр  $S_{00}(\lambda, T)$  подгонялся к  $S_{\text{exp}}(\lambda)$  около пика Р-ветви полосы  $b-X(0-0)$ . Для иллюстрации процедуры подгонки на верхней вставке рис.3 представлена разность  $S_{\text{exp}} - S_{00}(\lambda, T)$  в диапазоне 763.5–766.5 нм для трех значений температуры  $T$ . Так как минимум  $|S_{\text{exp}} - S_{00}(\lambda, T)|$  достигается при  $T = 370 \text{ K}$ , а разности  $|S_{00}(\lambda, 370 \text{ K}) - S_{00}(\lambda, 380 \text{ K})|$  и  $|S_{00}(\lambda, 370 \text{ K}) - S_{00}(\lambda, 360 \text{ K})|$  превышают уровень относительного шума ПЗС-линейки, составляющий  $10^{-3}$ , температура газа равна

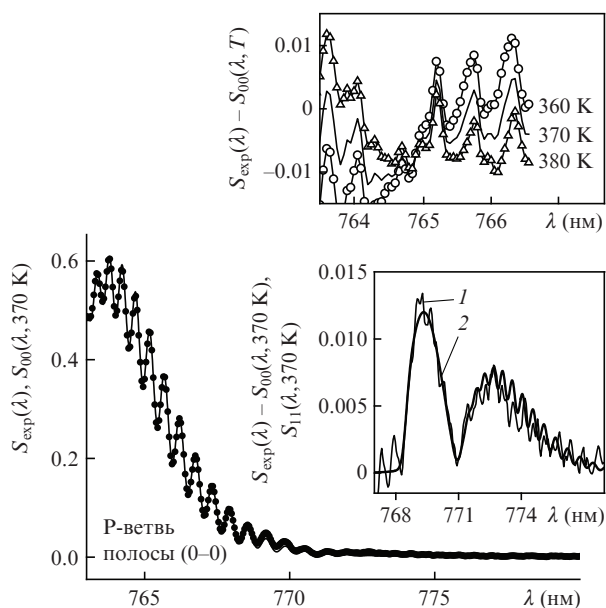


Рис.3. Нормированный экспериментальный спектр  $S_{\text{exp}}(\lambda)$  (●) и синтезированный спектр  $S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  (сплошная кривая) излучения  $O_2(b)$  в диапазоне 763–778 нм. На вставках: сверху – разность  $S_{\text{exp}}(\lambda) - S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  в пике Р-ветви полосы  $b-X(0-0)$  при трех значениях температуры; внизу – разность  $S_{\text{exp}}(\lambda) - S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  (1) и синтезированный спектр  $S_{11}(\lambda, 370 \text{ K})$  (2) при  $f_{b1} = 0.014$ .

370 К с погрешностью не более 10 К. На нижней вставке рис.3 представлена разность  $S_{\text{exp}}(\lambda) - S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  в диапазоне длин волн 767–778 нм. Минимальное расхождение между  $S_{11}(\lambda, 370 \text{ K})$  и  $S_{\text{exp}}(\lambda) - S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$  в уравнении (5) достигается при  $f_{b1} \approx 1.4 \times 10^{-2}$ . Таким образом, для данного конкретного теста тепловая часть содержания колебательно-возбужденного  $O_2(b, v=1)$  составляет  $f_{b1T} = (4.2 \pm 1) \times 10^{-3}$ , а неравновесная  $-f_{b1k} = f_{b1} - f_{b1T} \approx (1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ . Погрешность  $\pm 10^{-3}$  в определении  $f_{b1k}$  обусловлена неопределенностью температуры газа ( $\pm 10 \text{ K}$ ) и шумом ПЗС-линейки ( $\pm 5$  отсчетов). В данном конкретном эксперименте были получены следующие концентрации компонентов:  $n_{O_2} = 6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_a = 2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ( $Y \approx 34\%$ ),  $n_b = 8.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{Cl_2} = 2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $U_{Cl_2} \approx 94\%$ ) и  $n_w = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ( $F_w \approx 3 \times 10^{-4}$ ). Оценим погрешность определения  $n_w$  и  $F_w$  по (4) в данном тесте. При максимальном из известных значений вероятности гибели  $O_2(b)$  на неметаллических поверхностях  $\sim 10^{-2}$  [6] оценка частоты гибели  $O_2(b)$  на стенках дает  $\sim 60 \text{ s}^{-1}$  [15]. Суммарная частота гибели  $O_2(b)$  на молекулах  $O_2(X)$ ,  $Cl_2$  оценивается в  $40 \text{ s}^{-1}$  при константах скоростей тушения на этих молекулах  $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{c}$  [19] и  $4.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{c}$  [20] соответственно. Частота гибели  $O_2(b)$  в процессе (2) составляет  $\sim 1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Таким образом, систематическая погрешность в определении  $n_w$  по (4) не превышает 8%.

В серии экспериментов концентрация паров воды в потоке  $O_2(X) - O_2(a) - H_2O$  изменялась путем изменения температур ЩРП и охладителя в ЛПВ. В зависимости от температуры ЛПВ и газодинамических условий степень утилизации хлора составляла 90%–98%, выход синглетного кислорода был равен 32%–38% на расстоянии 4 см от ЛПВ. Температура газа изменялась в пределах 340–390 К при изменении концентрации  $O_2(a)$  в диапазоне  $(2.1 - 2.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Полученная в серии экспериментов зависимость  $f_{b1k}$  от содержания паров воды  $F_w$  представлена на рис.4. Видно, что неравновесная доля  $f_{b1k} \approx 10^{-2}$  остается практически постоянной при  $F_w < 10^{-3}$ . Погрешность в определении  $F_w$  может лишь сдвинуть верхнюю границу этого диапазона. Следовательно, в указанном диапазоне значений  $F_w$  молекулы воды не являются основным релаксантом колебательно-возбужденных молекул кислорода. Случайные изменения степени утилизации хлора в пределах 90%–98% от теста к тесту не влияли на величину  $f_{b1k}$ . Начиная со значения  $10^{-3}$ , рост  $F_w$  приводит к уменьшению содержания  $f_{b1k}$ , что свидетельствует о возрастающей роли мо-

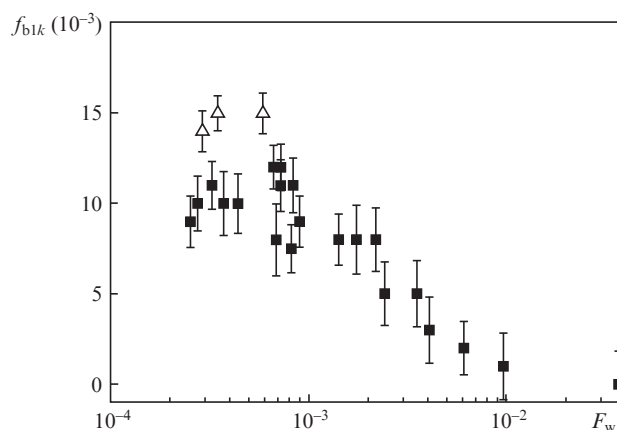


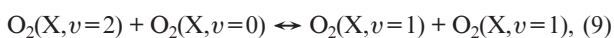
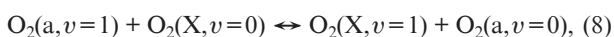
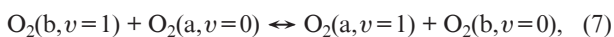
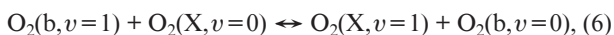
Рис.4. Неравновесное содержание колебательно-возбужденных молекул  $O_2(b, v=1)$  в зависимости от доли паров воды в смеси  $O_2(X) - O_2(a) - H_2O$  при высоте ОДС 8 мм (■) и 15 мм (△).

лекул воды в релаксации колебательной энергии. При  $F_w \geq 10^{-2}$  величина  $f_{b1k} \approx 0$  в пределах погрешности  $\sim 10^{-3}$ .

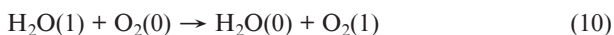
При содержании паров воды  $F_w < 10^{-3}$  ряд экспериментов был проведен при расположении оптического окна на 1.5, 6 и 8 см ниже по потоку от ЛПВ. Увеличения  $f_{b1k}$  с ростом расстояния от ЛПВ обнаружено не было. С увеличением расстояния от ЛПВ в пределах 4–8 см температура газа изменялась от 370 до 350 К, а концентрация  $n_a$  – в пределах  $(2.3-1.5) \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. На расстоянии 1.5 см от ЛПВ температура газа составляла  $\sim 310$  К. При установке ОДС с высотой канала 1.5 см величина  $f_{b1k}$ , как правило, достигала  $1.2 \times 10^{-2}$ . В нескольких экспериментах, результаты которых представлены на рис.4, достигалось  $f_{b1k} \approx 1.5 \times 10^{-2}$ .

#### 4. Анализ и обсуждение

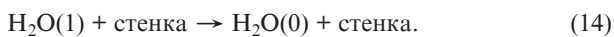
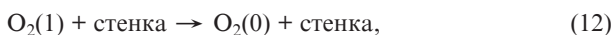
Свяжем число колебательных квантов, генерируемых в реакциях (1) и (2), с найденным неравновесным содержанием O<sub>2</sub>(b, v=1). Вслед за генерацией колебательно-возбужденных O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O следуют быстрые резонансные ЕЕ- и VV-обмены между молекулами кислорода



VV-обмен с молекулами воды



и колебательная релаксация



Здесь H<sub>2</sub>O(1) = H<sub>2</sub>O(010); H<sub>2</sub>O(0) = H<sub>2</sub>O(000); O<sub>2</sub>(0) и O<sub>2</sub>(1) – молекула кислорода с  $v=0$  и  $v=1$  соответственно в любом электронном состоянии. Константы скоростей прямых реакций (в см<sup>3</sup>/с) таковы:  $k_6 = 1.5 \times 10^{-11}$  [21],  $k_8 = 5.6 \times 10^{-11}$  [1],  $k_9 = 2 \times 10^{-13}$  [9],  $k_{11}^{O_2}(M = O_2, T = 370 \text{ К}) = 10^{-17}$ ,  $k_{11}^W(M = H_2O) = 4 \times 10^{-15}$ ,  $k_{13}^W(M = H_2O) = 5.1 \times 10^{-11}$ ,  $k_{13}^{O_2}(M = O_2) = 4 \times 10^{-14}$  [10],  $k_{10}^X = 6.6 \times 10^{-13}$  для O<sub>2</sub>(X) [10]. Из-за близости энергий колебательных квантов молекул O<sub>2</sub>(X) и O<sub>2</sub>(a) вполне оправданным будет предположение, что  $k_{10}^a \approx k_{10}^X$  для O<sub>2</sub>(a) в реакции (10). Константы скоростей обратных реакций  $k_{10r}^X = k_{10}^X \exp[(E_X - E_w)/T]$  и  $k_{10r}^a = k_{10}^a \exp[(E_a - E_w)/T]$ , где  $E_w = 2295$  К,  $E_X = 2239$  К,  $E_a = 2134$  К – колебательные энергии H<sub>2</sub>O(1), O<sub>2</sub>(X, v=1), O<sub>2</sub>(a, v=1) соответственно. Константа скорости  $k_{11}^{O_2}$  предполагается одинаковой для молекул O<sub>2</sub>(X, v=1) и O<sub>2</sub>(a, v=1) [22, 23].

Насколько известно, константа скорости  $k_7$  реакции (7) не измерялась, но уместно предположить, что, как и для реакций (6) и (8), она составляет  $\sim 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Константы скоростей обратных реакций (6)–(8) таковы:  $k_{6r} = k_6 \times \exp[(E_X - E_b)/T]$ ,  $k_{7r} = k_7 \exp[(E_a - E_b)/T]$ ,  $k_{8r} = k_8 \exp[(E_X - E_a)/T]$ . Поскольку в настоящих экспериментах зависимость  $f_{b1k}$  от степени утилизации хлора не наблюдалась, можно предположить, что  $k_{11}^{Cl_2}(M = Cl_2) \leq k_{11}^{O_2}$ . Частоту гибели колебательно-возбужденных молекул  $i$ -го сорта на стенке ОДС, сосредоточенных в узком слое между ее стенками, можно оценить по формуле

$$K_{ci} = \left( \frac{h^2}{8D} + \frac{2h}{\bar{u}\gamma_i} \right)^{-1}, \quad (15)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент дезактивации на поверхности;  $\bar{u}$  – средняя тепловая скорость;  $D$  – коэффициент диффузии;  $h$  – высота ОДС. Для вероятности дезактивации H<sub>2</sub>O(1) на стенке  $\gamma_w \sim 1$  частота гибели H<sub>2</sub>O(1) на стенках ОДС есть  $K_{cw} \sim 10^2$  с<sup>-1</sup>.

Найдем величину  $f_{b1k}$  при  $F_w < 10^{-3}$ . Скорости реакций ЕЕ-обмена (6)–(9) значительно превышают скорости реакций (10)–(14); так, в условиях настоящих экспериментов  $n_w \ll n_a, n_X, n_b \ll n_a, n_X, n_{b1} \ll n_{a1}, n_{X1}$ , где  $n_{b1}, n_{a1}, n_{X1}, n_X$  – концентрации O<sub>2</sub>(b, v=1), O<sub>2</sub>(a, v=1), O<sub>2</sub>(X, v=1), O<sub>2</sub>(X, v=0) соответственно. Возможное образование O<sub>2</sub>(X, v=2) в реакциях (1), (2) сопровождается быстрыми ЕЕ-обменами O<sub>2</sub>(b, v=2) + O<sub>2</sub>(X, v=0) → O<sub>2</sub>(b, v=0) + O<sub>2</sub>(X, v=2), O<sub>2</sub>(a, v=2) + O<sub>2</sub>(X, v=0) → O<sub>2</sub>(a, v=0) + O<sub>2</sub>(X, v=2) [1] и VV-обменом (9). В результате основная часть генерируемых колебательных квантов аккумулируется в молекулах O<sub>2</sub>(a, v=1) и O<sub>2</sub>(X, v=1). Временной масштаб, на котором происходят реакции (6)–(8), значительно меньше  $\sim 3 \times 10^{-2}$  с – времени пролета газом расстояния 4 см от ЛПВ до точки регистрации спектров. В этих условиях в работах [24, 27] получены уравнения для квазистационарного относительного содержания  $f_{a1} = n_{a1}/n_a$  и  $f_{b1} = n_{b1}/n_b$  молекул O<sub>2</sub>(a, v=1), O<sub>2</sub>(b, v=1):

$$f_{a1} = c_a f_{1k} + f_{a1T}, \quad f_{b1} = c_b f_{1k} + \frac{p_{11} k_2 F_w}{k_6(1-Y) + k_7 Y} + f_{b1T}, \quad (16)$$

где  $p_{11}$  – вероятность генерации O<sub>2</sub>(b, v=1) в реакции (1);  $f_{1k} \approx (n_{a1k} + n_{X1k})/n_{O_2}$  – неравновесная часть относительного содержания молекул кислорода в колебательном состоянии с  $v=1$ ;  $n_{a1k}, n_{X1k}$  – неравновесные концентрации молекул O<sub>2</sub>(a, v=1) и O<sub>2</sub>(X, v=1) соответственно;  $c_a = f_{a1T}[Yf_{a1T} + (1-Y)f_{X1T}]^{-1}$ ;  $c_b = f_{b1T}[Yf_{a1T} + (1-Y)f_{X1T}]^{-1}$ . Величины  $f_{X1T} = \exp(-E_X/T)$ ,  $f_{a1T} = \exp(-E_a/T)$  и ранее найденная величина  $f_{b1T}$  определяют тепловую равновесную долю колебательно-возбужденных молекул в соответствующем электронном состоянии.

Определим неравновесную часть  $f_{1k}$  относительного содержания молекул кислорода O<sub>2</sub>(a) и O<sub>2</sub>(X) в колебательном состоянии с  $v=1$  при  $F_w < 10^{-3}$ . Как было показано,  $f_{b1k}$  не увеличивается при прохождении газовым потоком расстояния 4–8 см от ЛПВ. Следовательно, как  $f_{1k}$ , так и  $f_{b1k}$  квазистационарны вдоль потока и определяются балансом между накачкой и релаксацией колебательной энергии. Реакции (1), (2) генерируют колебательные кванты молекул O<sub>2</sub> со скоростью  $k_1 n_a^2 q_1 + k_2 n_w n_b q_2 = k_1 n_a^2 (q_1 + q_2)$  и колебательные кванты молекул H<sub>2</sub>O со скоростью  $k_2 n_w n_b m_2 = k_1 n_a^2 m_2$ , т. к.  $n_b = (k_1/k_2) n_a^2/n_w$ . Здесь  $q_1, q_2$  – среднее число колебательных квантов кислорода,

генерируемых в реакциях (1) и (2);  $m_2$  – среднее число «изгибных» колебательных квантов молекулы воды, генерируемых в реакции (2). Поскольку в условиях эксперимента  $k_{10}n_{O_2} \gg K_{cw} + k_{13}^w n_w + k_{13}^{O_2} n_{O_2}$ , то молекулы  $H_2O(1)$  в основном отдают колебательные кванты в резервуар  $O_2(1)$ , а не в тепловой резервуар, и полная скорость генерации колебательных квантов кислорода равна  $k_1 n_a^2 (q_1 + q_2 + m_2)$ . Скорость релаксации неравновесной части колебательной энергии, не зависящая от концентрации воды, равна  $f_{1k} n_{O_2} (K_{CO_2} + k_{11}^{O_2} n_{O_2})$ , где  $K_{CO_2}$  – константа скорости колебательной релаксации  $O_2(1)$  на стенке в процессе (12). Из баланса скоростей образования и гибели колебательных квантов  $k_1 n_a^2 (q_1 + q_2 + m_2) = f_{1k} n_{O_2} (K_{CO_2} + k_{11}^{O_2} n_{O_2})$  получим для неравновесной части относительного содержания  $O_2(b, v=1)$

$$f_{b1k} = \frac{c_b}{n_{O_2}} \frac{(q_1 + q_2 + m_2) k_1 n_a^2}{K_{CO_2} + k_{11}^{O_2} n_{O_2}} + \frac{p_{11} k_2 F_w}{k_6 (1 - Y) + k_7 Y}. \quad (17)$$

Вторым членом в уравнении (17) при оценке  $q_1 + q_2 + m_2$  можно пренебречь, т. к. он меньше  $10^{-3}$ , а  $f_{b1k} \geq 10^{-2}$  при  $F_w < 10^{-3}$ . Согласно [15, 25],  $k_1 = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T = 370 \text{ К}$ . К сожалению, значение вероятности  $\gamma_{O_2}$  для дезактивации  $O_2(1)$  в реакции (12) в литературе найти не удалось. Для оценки  $\gamma_{O_2}$  и  $K_{CO_2}$  воспользуемся тем фактом, что в проведенных экспериментах максимальное увеличение  $f_{b1k}$  составило 1.5 раза при увеличении высоты ОДС от 0.8 до 1.5 см. Используя также уравнения (15), (17), получим оценку  $\gamma_{O_2} \approx (0.4 - 1.5) \times 10^{-3}$ . Эта величина близка к значению коэффициента релаксации молекул  $N_2(v=1)$  на неметаллических поверхностях [26]. При  $T = 370 \text{ К}$ , давлении 26 Тор и  $h = 0.8 \text{ см}$  получаем  $c_b = 1.61$  и скорость релаксации  $K_{CO_2} + k_{11}^{O_2} n_{O_2} \approx 18 - 30 \text{ с}^{-1}$ . Подстановка  $f_{b1k} \approx 10^{-2}$  и  $n_a = 2.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в уравнение (17) дает  $k_1 n_a^2 (q_1 + q_2 + m_2) \approx 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $q_1 + q_2 + m_2 = 0.05 \pm 0.03$ . Погрешность  $\pm 0.03$  для  $q_1 + q_2 + m_2$  определяется погрешностями параметров  $k_1$  (13%),  $n_a^2$  (9.5%),  $f_{1k}$  (10%) и  $\gamma_{O_2}$ .

Максимальные значения  $q_1 \approx 0.05$  и вероятностей  $p_{11} = q_1 \approx 0.05$ ,  $p_{12} = q_1/2 \approx 0.025$  для образования соответственно  $O_2(b, v=1)$  или  $O_2(b, v=2)$  в реакции (1) достигаются в предположении  $q_2 = m_2 = 0$  и нулевого вклада других потенциальных источников молекул  $O_2(v > 0)$ ,  $H_2O(v > 0)$ . Например, если имеет место дезактивация  $O_2(a) + M \rightarrow O_2(X, v > 0) + M$ , то по оценке параметр  $q_1$  должен быть еще меньше. Величина  $p_{11} = 0.05$  находится в согласии с результатом, полученным ранее в работе [6]. Полученная оценка вероятности  $p_{12} = 0.025$  существенно меньше приведенного в [3] значения 0.64. Следует отметить, что в [3] вероятность  $p_{12} \approx 0.64$  была получена путем сравнения интенсивностей излучения молекул  $O_2(b)$  с первых трех колебательных уровней в послеразрядном потоке  $O_2$ . Как уже отмечалось в [21], высокое содержание молекул  $O_2(b, v=2)$ , наблюдаемое в [3] в послеразрядном потоке  $O_2$ , вероятнее всего, объясняется вторичными процессами с участием атомарного кислорода.

В ХКИЛ наиболее часто используется ГСК, который генерирует газ  $O_2 - O_2(a) - H_2O$  при температуре  $T > 320 \text{ К}$  и при относительных концентрациях  $F_w > 3 \times 10^{-2}$  и  $Y \approx 0.6$  [8]. В этом случае  $[Yk_{10r}^a + (1 - Y)k_{10r}^x]n_w \gg (k_{11}^{O_2} n_{O_2} + k_{11}^w n_w + K_{CO_2})$ ,  $(k_{13}^{O_2} n_{O_2} + k_{13}^w n_w + K_{cw}) > [Yk_{10}^a + (1 - Y)k_{10}^x]n_{O_2}$ , т. е. гибель молекул  $O_2(1)$  происходит, главным образом, через передачу энергии молекулам  $H_2O(0)$  в реакции (10) с последующей релаксацией  $H_2O(1)$ . Баланс накачки и

релаксации колебательной энергии молекул кислорода  $[Yk_{10r}^a + (1 - Y)k_{10r}^x]n_w (f_{1k} n_{O_2}) \approx k_1 n_a^2 (q_1 + q_2)$  дает [27]

$$f_{1k} = \frac{(q_1 + q_2) k_1 Y^2}{[Yk_{10r}^a + (1 - Y)k_{10r}^x] F_w}. \quad (18)$$

После подстановки  $q_1 + q_2 \leq 0.08$ ,  $F_w > 3 \times 10^{-2}$ ,  $k_1 \approx 3.5 \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_{10r}^a \approx k_{10r}^x \approx 5 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $Y = 0.6$  в уравнение (18) получаем  $f_{1k} < 10^{-4}$ . Тепловое равновесное содержание  $O_2(a, v=1)$  на выходе ГСК превышает  $10^{-3}$ , тогда как его неравновесная часть  $f_{a1k} = c_a f_{1k} < 10^{-4}$  при  $T > 320 \text{ К}$ . Согласно работе [27] при  $p_{12} = 0.025$  неравновесное содержание  $O_2(a, v=2)$  по отношению к  $O_2(a, v=0)$  равно  $\sim 10^{-7}$ , в то время как тепловое равновесное содержание  $O_2(a, v=2)$  превышает  $10^{-6}$  при  $T > 320 \text{ К}$ . Следовательно, на выходе ГСК, который используется в ХКИЛ, колебательные населенности как  $O_2(a, v=1)$  так и  $O_2(a, v=2)$  практически равны тепловому равновесному значению. В работах [5, 28] в потоке газа  $O_2(X) - O_2(a) - H_2O$  при высоком давлении  $O_2(a)$  (несколько десятков торр) содержание  $O_2(a, v=1)$  составляло  $\sim 10^{-2}$ . Такое большое содержание  $O_2(a, v=1)$  объясняется, вероятно, высокой температурой газа (свыше 450 К) на выходе ГСК, обусловленной тепловыделением в реакции (1) при высоком давлении  $O_2(a)$  [29].

## 5. Выводы

В результате измерений абсолютной спектральной светимости в диапазоне 600–800 нм в газовой смеси  $O_2 - O_2(a) - H_2O$ , образуемой химическим генератором синглетного кислорода, были определены концентрации электронно-возбужденных частиц. Отчетливо наблюдалась неравновесная населенность первого колебательного уровня молекулы  $O_2(b)$ . Неравновесное содержание  $O_2(b, v=1)$ , равное  $\sim 10^{-2}$ , в условиях нашего эксперимента не зависит от концентрации паров воды при их относительном содержании, не превышающем  $10^{-3}$ . Согласно анализу полученных результатов с использованием данных по кинетическим процессам в смеси  $O_2 - O_2(a) - H_2O$  максимальное среднее число колебательных квантов, генерируемых в реакции (1), равно  $0.05 \pm 0.03$ . Это значение согласуется с более ранним результатом, полученным в работе [6]. Прогнозируемое содержание  $O_2(a, v=1)$  и  $O_2(a, v=2)$  в газовой смеси на выходе наиболее часто используемого в химическом кислородно-иодном лазере ГСК скорее соответствует тепловому равновесному. Тем не менее этот вывод не исключает потенциально важной роли молекул  $O_2(a, v=1)$ ,  $O_2(a, v=2)$  в механизме диссоциации молекулярного иода в активной среде кислородно-иодного лазера.

Автор благодарит А.Н. Хватова за помощь при проведении экспериментов и В.Н. Аязова, П.А. Михеева за полезные обсуждения.

1. Slinger T.M., Copeland R.A. *Chem. Rev.*, **103**, 4731 (2003).
2. Яновский В.Я. *Химическая физика*, **10**, 291 (1991).
3. Schurath U. *J. Photochem.*, **4**, 215 (1975).
4. Бирюков А.С., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **13**, 510 (1986).
5. Browne R.J., Ogryzlo E.A. *Proc. Chem. Soc.*, **117**, 89 (1964).
6. Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2036 (1971).
7. Ogryzlo E.A., Thrush B.A. *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 314 (1974).
8. Waichman K., Rybalkin V., Katz A., et al. *J. Appl. Phys.*, **102**, 013108 (2007).

9. Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **123**, 044309 (2005).
10. Huestis D.L. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6638 (2006).
11. Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **22**, 443 (1995).
12. Naus H., Ubachs W. *Appl. Opt.*, **38**, 3423 (1999).
13. Borrel P., Rich N.H. *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 144 (1983).
14. Cheah S., Lee Y., Ogilvie J.F. *J. Quantum Spectr. Rad. Transfer*, **64**, 467 (2000).
15. Lilenfeld H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
16. Aviles R.G., Müller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
17. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. *J. Quantum Spectr. Rad. Transfer*, **96**, 139 (2005).
18. Krupenie P.H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 423 (1972).
19. Knickelbein M.B., Marsh K.L., Sercel J., Siebert L.D., Busch G.E. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 1278 (1988).
20. Choo K.Y., Leu M. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1155 (1985).
21. Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4237 (1998).
22. Borrell P.M., Borrell P., Grant K.R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**, 923 (1980).
23. Parker J.G., Ritke D.N. *J. Chem. Phys.*, **59**, 3713 (1973).
24. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimzev N.I. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10638 (2003).
25. Heidner R.F., Gardner C.E., El-Sayed T.M., Segal G.I., Kasper J.V.V. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5618 (1981).
26. Black G., Wise H., Schechter S., Sharpless R.L. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3526 (1974).
27. Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **31**, 794 (2001).
28. Аязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. *Квантовая электроника*, **29**, 767 (1999).
29. Watanabe G., Sugimoto D., Tei K., Fujioka T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **40**, 1030 (2004).