

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

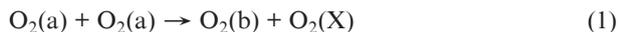
М.В. Загидуллин

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 ± 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 ~ 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

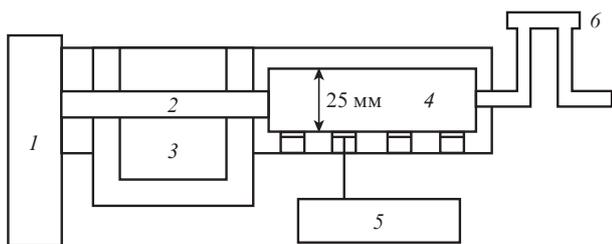


Рис.1. Схема экспериментальной установки:
1 – ГСК; 2 – ЛПВ; 3 – ванна с охладителем; 4 – ОДС; 5 – спектрометр AvaSpec-3648; 6 – оптическая ячейка.

было сделано несколько отверстий, закрытых оптическими окнами толщиной 2 мм. Эксперименты проводились при полном давлении в ГСК и ОДС, равном ~ 26 Тор. Абсолютная спектральная светимость в диапазоне 600–800 нм смеси O₂–O₂(a)–H₂O измерялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-3648 (Avantes, Голландия) с линейкой ПЗС-приемников излучения. Абсолютная спектральная чувствительность спектрометра R (в фот.·отсчет⁻¹·см⁻²·нм⁻¹) прокалибрована изготовителем с точностью 9.5%. По определению величина $R(\lambda)\delta\lambda$ есть число фотонов, излученных с 1 см² 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): O₂(a, $v=0$) + O₂(a, $v=0$) → O₂(X, $v=0$) + O₂(X, $v=0$) + $h\nu$ (полоса (0,0–0,0), $\lambda = 634$ нм), O₂(a, $v=0$) + O₂(a, $v=0$) → O₂(X, $v=1$) + O₂(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 O₂(a, $v=0$) и O₂(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 $k_d = (6.06 \pm 0.19) \times 10^{-23}$ см³/с – константа скорости ИСИ (полоса 0,0–0,0); $A_b = (7.48 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ с⁻¹ – 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 $B_d = (3.23 \pm 0.1) \times 10^{-43}$ см⁴ – интегральное сечение индуцированных столкновениями поглощения O₂(X, $v=0$) + O₂(X, $v=0$) + $h\nu$ → O₂(a, $v=0$) + O₂(a, $v=0$) [12], $g_{\text{low}}/g_{\text{up}} = 1$ – отношение статвесов состояний димолей O₂(a):O₂(a) и O₂(X):O₂(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 O₂(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; $k_1 = (2.7 \pm 0.4) \times 10^{-17}$ см³/с и $k_2 = (6.7 \pm 0.53) \times 10^{-12}$ см³/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 O₂(b) в реакции (2) значительно превышает частоту их гибели при столкновениях с молекулами O₂, Cl₂ 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 O₂(b, $v=1$) производилось сравнение экспериментального и синтезированного спектров излучения b–X перехода молекулы O₂. 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 O₂(b, $v=1$); n_{b1} – концентрация O₂(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 O₂(b, $v=1$), f_{b1k} – его неравновесная доля.

Концентрация хлора с точностью 2×10^{15} см⁻³ определялась по поглощению излучения азотного лазера в оптической ячейке, расположенной ниже ОДС по потоку, где температура газа равнялась температуре стенок (~ 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_{Cl_2}) и полная концентрация кислорода (n_{O_2}), содержание воды ($F_w = n_w/n_{\text{O}_2}$), выход O₂(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

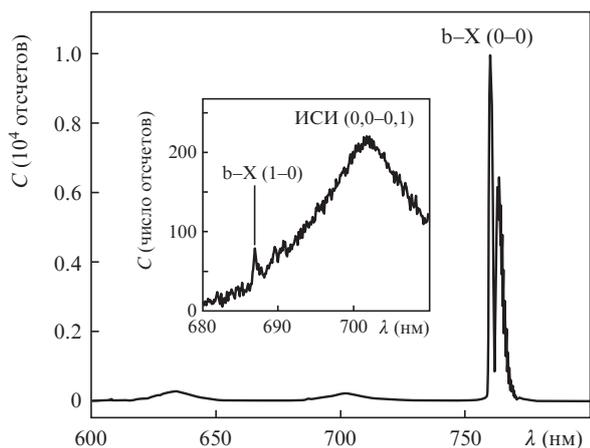


Рис.2. Спектр излучения синглетного кислорода в диапазоне 600–800 нм. На вставке – спектр излучения в диапазоне 680–710 нм, интенсивность которого увеличена в ~ 20 раз.

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

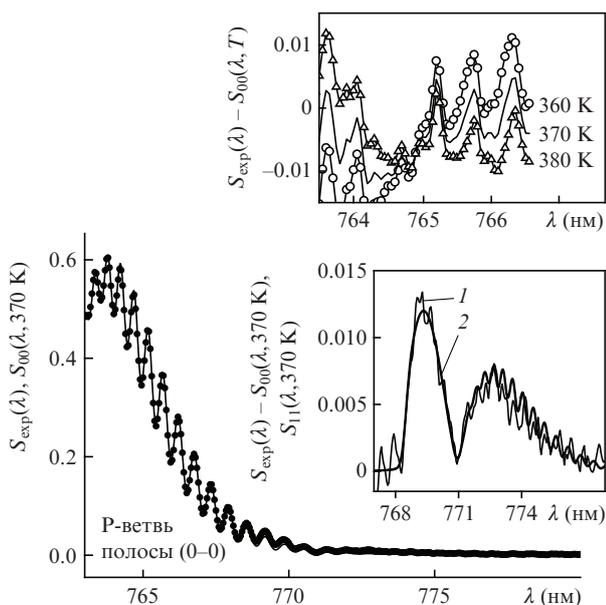


Рис.3. Нормированный экспериментальный спектр $S_{\text{exp}}(\lambda)$ (●) и синтезированный спектр $S_{00}(\lambda, 370 \text{ K})$ (сплошная кривая) излучения $O_2(b)$ в диапазоне 763–778 нм. На вставках: сверху – разность $S_{\text{exp}}(\lambda) - S_{00}(\lambda, T)$ в пике Р-ветви полосы $b-X(0-0)$ 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 (± 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 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-

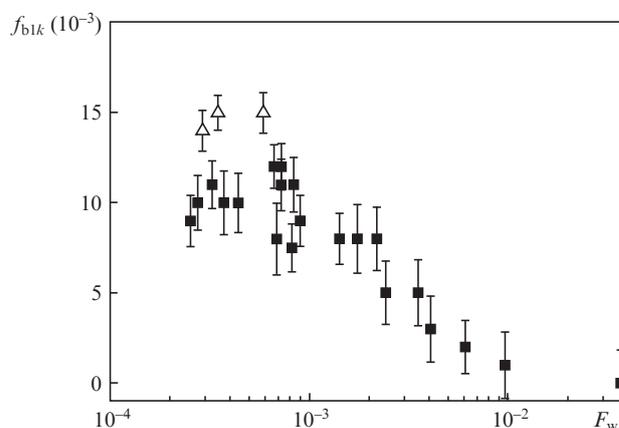


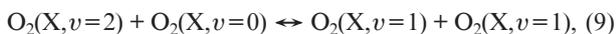
Рис.4. Неравновесное содержание колебательно-возбужденных молекул $O_2(b, v=1)$ в зависимости от доли паров воды в смеси $O_2(X) - O_2(a) - H_2O$ при высоте ОДС 8 мм (■) и 15 мм (Δ).

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

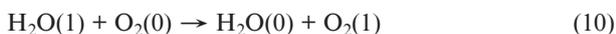
При содержании паров воды $F_w < 10^{-3}$ ряд экспериментов был проведен при расположении оптического окна на 1.5, 6 и 8 см ниже по потоку от ЛПВ. Увеличения f_{b1k} с ростом расстояния от ЛПВ обнаружено не было. С увеличением расстояния от ЛПВ в пределах 4–8 см температура газа изменялась от 370 до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

4. Анализ и обсуждение

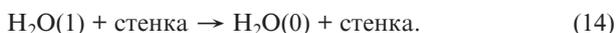
Свяжем число колебательных квантов, генерируемых в реакциях (1) и (2), с найденным неравновесным содержанием O₂(b, v=1). Вслед за генерацией колебательно-возбужденных O₂ и H₂O следуют быстрые резонансные ЕЕ- и VV-обмены между молекулами кислорода



VV-обмен с молекулами воды



и колебательная релаксация



Здесь H₂O(1) = H₂O(010); H₂O(0) = H₂O(000); O₂(0) и O₂(1) – молекула кислорода с $v=0$ и $v=1$ соответственно в любом электронном состоянии. Константы скоростей прямых реакций (в см³/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 O₂(X) [10]. Из-за близости энергий колебательных квантов молекул O₂(X) и O₂(a) вполне оправданным будет предположение, что $k_{10}^a \approx k_{10}^X$ для O₂(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 H₂O(1), O₂(X, v=1), O₂(a, v=1) соответственно. Константа скорости $k_{11}^{O_2}$ предполагается одинаковой для молекул O₂(X, v=1) и O₂(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 $\sim 10^{-11}$ см³/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 γ_i – коэффициент дезактивации на поверхности; \bar{u} – средняя тепловая скорость; D – коэффициент диффузии; h – высота ОДС. Для вероятности дезактивации H₂O(1) на стенке $\gamma_w \sim 1$ частота гибели H₂O(1) на стенках ОДС есть $K_{cw} \sim 10^2$ с⁻¹.

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 O₂(b, v=1), O₂(a, v=1), O₂(X, v=1), O₂(X, v=0) соответственно. Возможное образование O₂(X, v=2) в реакциях (1), (2) сопровождается быстрыми ЕЕ-обменами O₂(b, v=2) + O₂(X, v=0) → O₂(b, v=0) + O₂(X, v=2), O₂(a, v=2) + O₂(X, v=0) → O₂(a, v=0) + O₂(X, v=2) [1] и VV-обменом (9). В результате основная часть генерируемых колебательных квантов аккумулируется в молекулах O₂(a, v=1) и O₂(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 O₂(a, v=1), O₂(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 O₂(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 O₂(a, v=1) и O₂(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 O₂(a) и O₂(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 O₂ 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 H₂O 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], $k_1 = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-17}$ см³/с при $T = 370$ К. К сожалению, значение вероятности γ_{O_2} для дезактивации $O_2(1)$ в реакции (12) в литературе найти не удалось. Для оценки γ_{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 $T = 370$ К, давлении 26 Тор и $h = 0.8$ см получаем $c_b = 1.61$ и скорость релаксации $K_{CO_2} + k_{11}^{O_2} n_{O_2} \approx 18 - 30$ с⁻¹. Подстановка $f_{b1k} \approx 10^{-2}$ и $n_a = 2.3 \times 10^{17}$ см⁻³ в уравнение (17) дает $k_1 n_a^2 (q_1 + q_2 + m_2) \approx 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹ и $q_1 + q_2 + m_2 = 0.05 \pm 0.03$. Погрешность ± 0.03 для $q_1 + q_2 + m_2$ определяется погрешностями параметров k_1 (13%), n_a^2 (9.5%), f_{1k} (10%) и γ_{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 $T > 320$ 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 $q_1 + q_2 \leq 0.08$, $F_w > 3 \times 10^{-2}$, $k_1 \approx 3.5 \times 10^{-17}$ см³/с, $k_{10r}^a \approx k_{10r}^x \approx 5 \times 10^{-13}$ см³/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 $T > 320$ 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 $T > 320$ 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 ± 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., Muller 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).