

АКТИВНЫЕ СРЕДЫ

Результаты экспериментов по диссоциации молекулярного иода в присутствии молекул синглетного кислорода

М.В.Загидуллин, Н.А.Хватов, М.С.Малышев, М.И.Свистун

Приведены результаты экспериментов по диссоциации молекул иода в присутствии молекул синглетного кислорода при варьировании состава кислородно-иодной среды в широких пределах. Получены значения констант скоростей: $4.3 \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ для реакции $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{O}_2(^1\Sigma) + \text{O}_2(^3\Sigma)$ (реакция 1), $2.8 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ для реакции $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{I}(^2\text{P}_{1/2}) \rightarrow \text{O}_2(^1\Sigma) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ (4) и $8.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для реакции $\text{O}_2(^1\Sigma) + \text{I}_2 \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma) + 2\text{I}$ (2). Анализ результатов экспериментов показывает, что для различного состава активной среды кислородно-иодного лазера диссоциация иода происходит через цепочку реакций 1, 2, $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2}) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma) + \text{I}(^2\text{P}_{1/2})$, 4 и в каскадном процессе $\text{I}_2 + \text{I}(^2\text{P}_{1/2}) \rightarrow \text{I}_2(v) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$, $\text{I}_2(v) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow 2\text{I} + \text{O}_2(^3\Sigma)$. Для типичных составов активной среды сверхзвукового химического кислородно-иодного лазера вклады каждого из механизмов в диссоциацию иода сравнимы. Проведенные эксперименты не выявили вклада колебательно-возбужденных молекул кислорода в диссоциацию иода. Таким образом, проведенные эксперименты и следующие из них выводы полностью подтверждают механизм диссоциации иода, предложенный ранее.

Ключевые слова: синглетный кислород, диссоциация иода, кислородно-иодный лазер.

1. Введение

Диссоциация молекулярного иода играет ключевую роль в формировании активной среды химического кислородно-иодного лазера (ХКИЛ). Впервые диссоциацию молекул иода в присутствии молекул синглетного кислорода наблюдали в работе [1]. Для процесса диссоциации иода было предложено несколько механизмов (схем процессов; основные реакции, протекающие в активной среде ХКИЛ, представлены в табл.1). Согласно первому из них [1, 2] диссоциация протекает в результате последовательности реакций 1–4. Однако обеспечить наблюдаемую экспериментально скорость диссоциации иода за счет реакций 1–4 оказалось невозможно, поэтому был предложен дополнительный механизм диссоциации, включающий в себя реакции 6–8 [3]. В реакциях 6, 7 молекула иода может образовываться на максимально возможном колебательном уровне $v = 40$. В реакциях 8 суммарной энергии взаимодействующих частиц будет достаточно для диссоциации молекул иода в случае их нахождения на колебательном уровне не ниже $v = 20$. Возможна диссоциация в ступенчатом механизме реакций 10, 11 [1, 4, 5]. Колебательно-возбужденные молекулы кислорода могут образовываться в реакциях 1, 4 [6, 7] и при дезактивации молекул

Табл.1. Реакции в кислородно-иодной среде.

Номер реакции	Реакция
1	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{O}_2(\text{X})$
2	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{I}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{X}) + 2\text{I}$
3	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{I} \rightarrow \text{O}_2(\text{X}) + \text{I}^*$
4	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{I}^* \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{I}$
5	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(\text{X}) (\text{O}_2(\text{a})) + \text{M}$
6	$\text{I}_2 + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{I}_2(20 \leq v \leq 40) + \text{O}_2(\text{X})$
7	$\text{I}_2 + \text{I}^* \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}$
8a	$\text{I}_2(v) + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow 2\text{I} + \text{O}_2(\text{X})$
8b	$\text{I}_2(v) + \text{I}^* \rightarrow 2\text{I} + \text{I}$
9	$\text{I}_2(20 \leq v \leq 40) + \text{M} \rightarrow \text{I}_2(v < 20) + \text{M}$
10a	$\text{O}_2(\text{a}, v = 1) + \text{I}_2(\text{X}) \rightarrow \text{O}_2(\text{X}, v = 0) + \text{I}_2(\text{A})$
10b	$\text{O}_2(\text{a}, v = 2) + \text{I}_2(\text{X}) \rightarrow \text{O}_2(\text{X}, v = 0) + \text{I}_2(\text{A})$
11a	$\text{I}_2(\text{A}) + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow 2\text{I} + \text{O}_2(\text{X})$
11b	$\text{I}_2(\text{A}) + \text{I}^* \rightarrow 2\text{I} + \text{I}$
12	$\text{I}_2(\text{A}) + \text{M} \rightarrow \text{I}_2(\text{X}) + \text{M}$
13	$\text{O}_2(v) + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(v - 1) + \text{M}$
14	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2(\text{a}) + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I} + 2\text{O}_2(\text{X})$
15	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{I}^* + \text{I}_2 \rightarrow 3\text{I} + \text{O}_2(\text{X})$

Примечание: $\text{O}_2(\text{X})$, $\text{O}_2(\text{a})$, $\text{O}_2(\text{b})$ – молекулы кислорода в состояниях $^3\Sigma$, $^1\Delta$, $^1\Sigma$; I , I^* – атомы иода в состояниях $^2\text{P}_{3/2}$, $^2\text{P}_{1/2}$; $\text{I}_2(20 \leq v \leq 40)$ – молекула иода в колебательном состоянии $20 \leq v \leq 40$; $\text{I}_2(\text{A})$ – молекула иода в состоянии $\text{A}^3\Pi_{2u}$ или $\text{A}^3\Pi_{1u}$; $\text{O}_2(v)$ – молекула кислорода в колебательно-возбужденном состоянии.

М.В.Загидуллин. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443086 Самара, ул. Новосадовая, 221; Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П.Королева, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34; e-mail: marsel@fian.smr.ru

Н.А.Хватов, М.И.Свистун. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443086 Самара, ул. Новосадовая, 221

М.С.Малышев. Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П.Королева, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34

Поступила в редакцию 5 февраля 2016 г., после доработки – 27 апреля 2016 г.

кул $\text{O}_2(\text{a})$, $\text{O}_2(\text{b})$. В результате быстрых резонансных V–V- и E–E-обменов образуются колебательно-возбужденные молекулы $\text{O}_2(\text{a})$ [8–10]. Диссоциация иода может происходить в реакции 14 [2, 11] или 15, т. к. суммарная энергия $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta)$ и $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ больше энергии диссоциации молекулы иода. Для расчетов коэффициента усиления и выходной мощности проточного ХКИЛ предложенные механизмы диссоциации использовались как по отдельности, так и в совокупности [12–15].

Скорость диссоциации молекулярного иода в присутствии синглетного кислорода играет также определяющую роль в практической осуществимости кислородно-иодного лазера с оптической накачкой [16]. В настоящей работе приведены результаты экспериментов по диссоциации иода в среде синглетного кислорода для широкого диапазона состава кислородно-иодной среды. Целью экспериментов было установление механизма или нескольких механизмов, наиболее точно описывающих наблюдаемые закономерности диссоциации иода.

2. Эксперимент

Схема экспериментальной установки, представлена на рис.1. Газовый генератор синглетного кислорода (ГСК) создавал поток кислорода с расходом до 1 ммоль/с и содержанием синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ более 50%, который проходил через ловушку паров воды (ЛПВ), представляющую собой набор параллельных газопроточных каналов, погруженных в ванну с охлажденным этанолом. Ниже по потоку последовательно располагались два узла смешения для подачи в основной поток дополнительных газов (паров воды, углекислого газа, аргона, кислорода). После второго узла смешения в потоке регистрировалось излучение на переходе $a \rightarrow X$ молекул O_2 ($\lambda = 1268$ нм) с помощью германиевого фотодетектора, снабженного широкополосным фильтром, и излучение на переходе $b \rightarrow X$ молекул O_2 ($\lambda = 762$ нм) с помощью монохроматора. Постоянство интенсивности этих излучений во времени являлось индикатором неизменности в течение эксперимента концентраций $O_2(a)$, $O_2(b)$ на входе в оптико-диагностическую секцию (ОДС). Затем основной поток через систему цилиндрических каналов поступал в ОДС, которая представляла собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 15 мм и длиной $L_{ODS} = 350$ мм. Смесь молекулярного иода и аргона добавлялась в основной поток через инжектор, выполненный в виде набора из девяти параллельных трубок (длина 25 мм, внутренний диаметр 2 мм, толщина стенок 0.1 мм). По нашим оценкам, в этой конструкции эффективная длина ламинарного смешения потоков должна составлять менее 1 см при рабочих скоростях газа в ОДС до 30 м/с и давлении менее 5 мм рт.ст. Газ вытекал из ОДС через расходное отверстие, в котором реализовывалась скорость, равная скорости звука.

Дозирование газов и измерение их расхода из коммерческих баллонов (Ar, CO_2 , O_2) производились с помощью

электронных расходомеров Mass-View (Bronkhorst). Молярный расход кислорода, поступающего из ГСК в ОДС, не совпадает с расходом хлора, поступающего в ГСК, т. к. часть газа выходит из него вместе с отработанной жидкостью. Расход кислорода, который поступал в ОДС из ГСК, определялся следующим образом: измерялось давление в ОДС, по завершении эксперимента в нее подавался кислород из коммерческого баллона. Путем подбора его расхода добивались давления в ОДС, равного давлению в ходе эксперимента. Расход баллонного кислорода считался равным расходу кислорода в ГСК в эксперименте. На входе и выходе ОДС измерялось давление, среднее значение которого использовалось для расчета средней скорости газа в ОДС.

Приемный торец двухканального оптоволоконного кабеля, примыкающий к стенке ОДС, мог перемещаться вдоль нее на каретке, приводимой в движение линейным транслятором. Один из выходных каналов кабеля соединялся со входной щелью спектрометра M266, который регистрировал излучение на переходе $a \rightarrow X$ ($\lambda = 1268$ нм) молекулы кислорода и на переходе $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (1315 нм) атома иода. Второй канал соединялся со входом спектрометра Avantes-2048, который регистрировал излучение на переходе $b \rightarrow X$ ($\lambda = 762$ нм) молекулы кислорода. Абсолютная энергетическая калибровка системы волокно-спектрометр-приемник проводилась с помощью эталонного источника света AvaLight-Hal-Cal (Avantes). Погрешность абсолютной калибровки определялась в основном паспортной точностью спектральной светимости эталонного источника, равной 9.5%. Температура потока в ОДС определялась по виду частично разрешенной вращательной структуры спектра перехода $b \rightarrow X$ молекулы кислорода [17]. Во всех экспериментах температура газа в ОДС составляла 300 ± 10 К. По результатам измерений определялись концентрации электронно-возбужденных молекул $O_2(a)$, $O_2(b)$ и атомов $I(^2P_{1/2})$, полная концентрация атомов иода, а также относительная доля синглетного кислорода [18, 19].

3. Результаты эксперимента

Константы скоростей k_1, k_2, k_4 измерялись нами ранее [18–20]. (Здесь и далее k_i обозначает константу скорости i -й реакции из табл.1.) Ввиду важной роли этих реакций в механизме диссоциации мы вновь измерили константы их скоростей с помощью описанной выше установки.

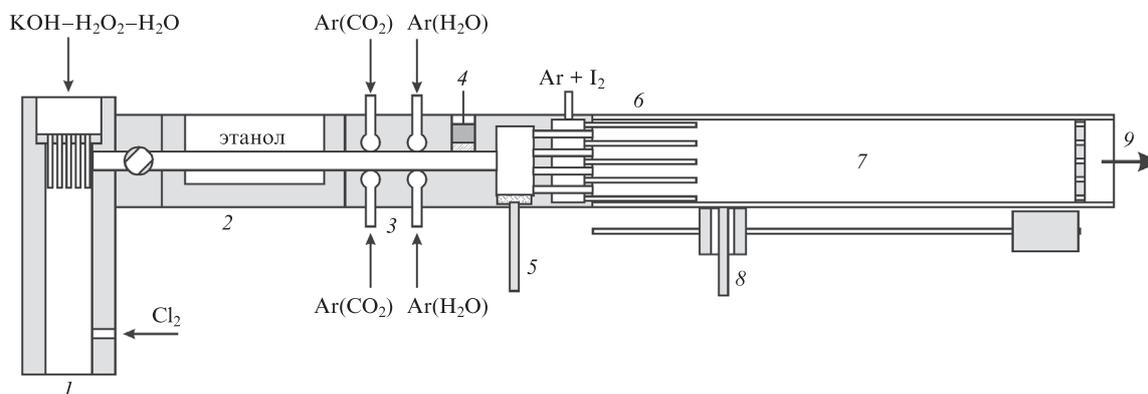


Рис.1. Схема эксперимента с использованием газопроточной оптико-диагностической секции:

1 – ГСК; 2 – ЛПВ; 3 – узлы смешения; 4 – германиевый детектор, 5 – приемный конец волокна для ввода излучения в монохроматор; 6 – инжектор молекулярного иода; 7 – ОДС; 8 – подвижная каретка с приемным концом волокна для ввода излучения в монохроматор; 9 – расходная шайба.

В целом вновь проведенные измерения подтвердили ранее полученные нами значения констант скоростей реакций 1 и 4. Имеют место равенства

$$\frac{k_1}{k_5(\text{CO}_2)} = (1.04 \pm 0.04) \times 10^{-4}, \quad \frac{k_4}{k_5(\text{CO}_2)} = 0.69 \pm 0.04,$$

где $k_5(\text{CO}_2)$ – константа скорости реакции 5 для $M = \text{CO}_2$. Из этих равенств следует, что $K = k_4/k_1 \approx 6600$. Это значение сравнимо с $K = 5500$ из работы [21]. Измеренные значения $k_5(\text{CO}_2)$ имеют разброс в диапазоне 3.0×10^{-13} см³/с [22]– 6.1×10^{-13} см³/с [23]. Используя рекомендованное значение $k_5(\text{CO}_2) = 4.1 \times 10^{-13}$ см³/с из базы данных по атмосферной химии IUPAC ([24], <http://iupac.pole-ether.fr>), получим $k_1 = (4.3 \pm 0.2) \times 10^{-17}$ см³/с и $k_4 = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ см³/с. Эти значения близки к полученным в работах [18–20], но почти в два раза больше приведенных в [25–27].

Остановимся подробнее на измерениях константы скорости реакции 2. Квазистационарная концентрация молекул $\text{O}_2(\text{b})$ определяется реакциями 1, 2, 4 и 5:

$$n_b = \frac{k_1 n_a^2}{\Gamma_b + k_2 n_{I_2}} \left(1 + K \frac{n_{I_2}^*}{n_a}\right), \quad (1)$$

где n_a , n_b , n_{I_2} – концентрации молекул $\text{O}_2(\text{a})$, $\text{O}_2(\text{b})$, I_2 ; $n_{I_2}^*$ – концентрация возбужденных атомов иода $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$; $\Gamma_b = \Gamma_0 + \sum_M k_5(M) n_M$ – частота дезактивации молекул $\text{O}_2(\text{b})$; Γ_0 – частота их дезактивации на стенках. Приближение (1) будет справедливо, если время Γ_b^{-1} много меньше времени дезактивации $\text{O}_2(\text{a})$ и времени диссоциации иода. Квазистационарные концентрации молекул $\text{I}_2(^1\Sigma, 20 \leq v \leq 40)$ и $\text{I}_2(\text{A})$ таковы:

$$n_{I_2}(v) = n_{I_2}(k_6 n_a + \varphi k_7 n_{I_2}^*) Q_{I_2}^{-1}, \quad (2)$$

$$n_A = n_{I_2}(k_{10a} f_1 + k_{10b} f_2) n_a Q_A^{-1},$$

где $Q_{I_2}^{-1} = k_{8a} n_a + k_{8b} n_{I_2}^* + \Gamma_{I_2v}$; $Q_A^{-1} = k_{11a} n_a + k_{11b} n_{I_2}^* + \Gamma_{I_2A}$; $n_{I_2}(v)$ – концентрация колебательно-возбужденных молекул I_2 ($20 \leq v \leq 40$); n_A – концентрация молекул $\text{I}_2(\text{A})$; φ – вероятность образования колебательно-возбужденных молекул иода в реакции 7 с v в диапазоне 20–40; f_1, f_2 – относительное содержание колебательно-возбужденных молекул синглетного кислорода $\text{O}_2(\text{a}, v=1)$ и $\text{O}_2(\text{a}, v=2)$ соответственно; $\Gamma_{I_2v} = \sum_M k_9(M) n_M$ – скорость релаксации колебательно-возбужденных ($20 \leq v \leq 40$) молекул I_2 ; $\Gamma_{I_2A} = \sum_M k_{12}(M) n_M$ – скорость дезактивации молекул $\text{I}_2(\text{A})$; n_M – концентрация частиц M .

С учетом (1), (2) диссоциация иода в ОДС описывается уравнением

$$V \frac{dn_{I_2}}{n_{I_2} dz} = -k_2 n_b - (\hat{k}_{6a} + \hat{k}_{6b} + \hat{k}_{11a} + \hat{k}_{11b}) n_a - (\hat{k}_{7a} + \hat{k}_{7b}) n_{I_2}^* - (k_{14} n_a^2 + k_{15} n_a n_{I_2}^*), \quad (3)$$

где z – расстояние вдоль оси ОДС, отсчитываемое от ее начала; V – скорость газа; $\hat{k}_{6a} = k_6 k_{8a} n_a Q_{I_2}^{-1}$; $\hat{k}_{6b} = k_6 k_{8b} n_{I_2}^* Q_{I_2}^{-1}$; $\hat{k}_{7a} = \varphi k_7 k_{8a} n_a Q_{I_2}^{-1}$; $\hat{k}_{7b} = \varphi k_7 k_{8b} n_{I_2}^* Q_{I_2}^{-1}$; $k_{11a} = k_{11a} n_a (k_{10a} f_1 + k_{10b} f_2) Q_A^{-1}$; $k_{11b} = k_{11b} n_{I_2}^* (k_{10a} f_1 + k_{10b} f_2) Q_A^{-1}$.

Рассмотрим стадию инициирования диссоциации I_2 , т.е. случай очень малых концентраций иода, когда $\Gamma_b \gg k_2 n_{I_2}$, $n_{I_2}^*/n_a \ll K^{-1}$, а реакции 7, 8b, 11b с участием возбужденных атомов иода играют незначительную роль в тече-

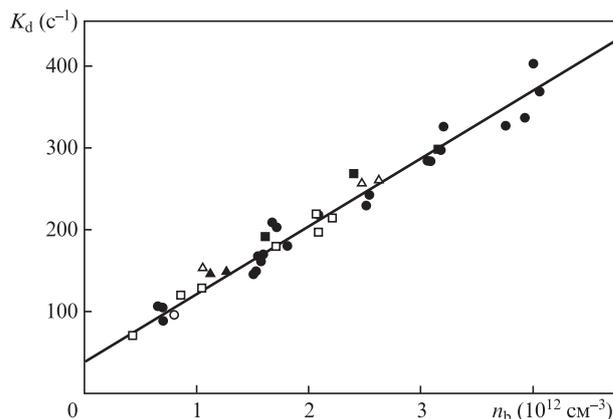


Рис.2. Зависимости K_d от концентрации молекул $\text{O}_2(\text{b})$ при низких начальных концентрациях молекул иода ($n_{I_2} < 10^{11}$ см⁻³) для сред O_2 –Ar– H_2O (темные символы) и O_2 –Ar– CO_2 (светлые символы). Концентрация молекул $\text{O}_2(\text{a})$: 10^{16} см⁻³ (кружки), 2×10^{16} см⁻³ (квадраты), 3×10^{16} см⁻³ (треугольники).

ние всего времени диссоциации. Тогда, полагая в уравнениях (1)–(3) $n_{I_2}^* = 0$, получим

$$V \frac{dn_{I_2}}{n_{I_2} dz} = -K_d, \quad (4)$$

где $K_d = k_2 n_b^0 + (\hat{k}_{6a} + \hat{k}_{11a} + k_{14} n_a) n_a$ – скорость диссоциации; $n_b^0 = k_1 n_a^2 \Gamma_b^{-1}$ – концентрация молекул $\text{O}_2(\text{b})$ на входе в ОДС. Решение уравнения (4) при постоянном значении K_d дает изменение полной концентрации n_I атомов иода вдоль оси ОДС:

$$n_I = 2n_{I_2}^0 [1 - \exp(-K_d z/V)]. \quad (5)$$

На практике постоянство величины K_d достигалось путем уменьшения расхода иода (или наблюдаемой величины $n_{I_2}^*$) до тех пор, пока профиль концентрации $n_{I_2}^*$ не оказывался независимым от расхода иода, а концентрации $\text{O}_2(\text{a})$ и $\text{O}_2(\text{b})$ вдоль ОДС – постоянными [19]. В настоящей работе это выполнялось при $n_{I_2}^* < 10^{11}$ см⁻³. По измеренным величинам n_I с использованием (5) определялись значения K_d , представленные на рис.2 в виде зависимостей от концентрации молекул $\text{O}_2(\text{b})$. Видно, что величина K_d не зависит ни от концентрации $\text{O}_2(\text{a})$, ни от сорта газа (CO_2 или H_2O), который использовался для дозирования концентрации $\text{O}_2(\text{b})$. Аппроксимация K_d в виде линейной зависимости $K_a + k_2 n_b$ дает $k_2 = (8.3 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ см³/с и $K_a = 38.5$ с⁻¹ $\pm \delta K_d$, где $\delta K_d = 5$ с⁻¹. Это значение k_2 мало отличается от величины $(9.3 \pm 2) \times 10^{-11}$ см³/с, полученной в работе [19], но при других экспериментальных условиях, и сравнимо со значениями 5.9×10^{-11} см³/с [28] и 7×10^{-11} см³/с [29], полученными для полной константы скорости реакции дезактивации $\text{O}_2(\text{b})$ молекулами иода. Ненулевое значение K_a , не зависящее от n_a , объясняется нами систематической погрешностью, обусловленной поперечными неоднородностями скорости газа и концентраций компонент среды из-за вязкого ламинарного течения в ОДС [30].

Оценим вклад других процессов в диссоциацию иода на стадии, когда концентрация атомов $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ еще мала. Изменение концентрации $\text{O}_2(\text{a})$ в данных экспериментах на $\delta n_a = 2 \times 10^{16}$ см⁻³ если бы и могло привести к изменению K_a , то не более чем на $\delta K_d = 5$ с⁻¹. Отсюда получаем $k_6 \leq \delta K_d / \delta n_a = 2.5 \times 10^{-16}$ см³/с, что согласуется с оценкой $k_6 < 5 \times 10^{-16}$ см³/с из работы [28]. Диссоциация иода в ре-

зультате реакций 6, 8а потенциально может конкурировать с диссоциацией в результате реакций 1, 2 при условии $n_b/n_a < k_6/k_2 < 3 \times 10^{-6}$. Для среды $O_2-I_2-H_2O$ с малой начальной концентрацией иода приближенно выполняется соотношение $n_b^0 = k_1 n_a^2 \Gamma_b^{-1}$, где $\Gamma_b = k_5(H_2O)n_{H_2O}$, $k_5(H_2O) = 4.3 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ [24]. Тогда вклад в диссоциацию реакций 6, 8а может быть сравним со вкладом реакций 1, 2 при относительном содержании воды $n_{H_2O}/n_a > (k_1/k_5(H_2O))(k_2/k_6) = 3$. Для среды $O_2-I_2-H_2O$ с очень высокой начальной концентрацией иода приближенно выполняется соотношение $n_b = k_1 n_a^2 / (k_2 n_{I_2})$. В этом случае вклад реакций 6–8а может быть сравним со вкладом реакций 1, 2, если $n_{I_2}/n_a \approx (k_1/k_6) > 0.17$. Обычно для активной среды кислородно-иодного лазера выполняются условия $n_{H_2O}/n_a < 1$ и $n_{I_2}/n_a < 0.05$, поэтому для активной среды ХКИЛ вклад реакций 6, 8а в диссоциацию иода, даже если он и существует, пренебрежимо мал.

Оценим роль реакции k_{14} на иницирующей стадии диссоциации. При изменении концентрации $O_2(a)$ от 10^{16} до $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ константа K_d изменяется не более чем на величину δK_d . Отсюда получаем оценку $k_{14} < \delta K_d / (8 \times 10^{32} \text{ см}^{-6}) \approx 6 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$, что существенно меньше $6 \times 10^{-29} \text{ см}^6/\text{с}$ из работы [11]. Вклад в диссоциацию I_2 реакции 14 может быть сравним со вкладом реакций 1, 2 при условии, что $k_{14} n_a^2 \approx k_2 n_b$. При малых концентрациях иода, когда $n_b^0 = k_1 n_a^2 \Gamma_b^{-1}$, это равенство выполняется при $n_{H_2O} \approx k_1 k_2 / (k_{14} k_5(H_2O)) > 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При больших концентрациях иода, когда $n_b = k_1 n_a^2 / (k_2 n_{I_2})$, вклад реакции 14 может быть сравним со вкладом реакций 1, 2 на иницирующей стадии (т.е. когда еще $n_{I^*} \approx 0$), если $n_{I_2} > k_1/k_{14} > 7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Оба указанных случая не реализуются в активной среде ХКИЛ, т.к. обычно концентрации иода и воды в ней существенно меньше этих предельных значений.

В работе [31] показано, что относительное содержание колебательно-возбужденных молекул O_2 на выходе химического ГСК близко к равновесному значению. При температурах газа около 300 К относительные равновесные содержания $O_2(a, v=1)$ и $O_2(a, v=2)$ равны $f_1 \approx 10^{-3}$ и $f_2 \approx 10^{-6}$. Изменение концентрации $O_2(a)$ от 10^{16} до $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ должно приводить к трехкратному увеличению концентрации колебательно-возбужденных молекул $O_2(a)$. В наших экспериментах колебательно-возбужденные молекулы $O_2(a)$ если и влияют на скорость иницирования диссоциации иода, то в пределах значений, не превышающих $\delta K_d = 5 \text{ с}^{-1}$. Поэтому для типичных составов активной среды ХКИЛ, где $K_d \gg \delta K_d$, вклад реакций 10, 11 на стадии иницирования диссоциации иода существенной роли не играет.

С ростом концентрации I^* усиливается эффективность цепочек реакций 2–4, 3→7, 8, 10, 11 и реакции 15. Известно, что в ходе рекомбинации $I + I + I_2 \rightarrow 2I_2$ образуется устойчивый промежуточный комплекс $I-I_2$ с энергией связи около 5 ккал/моль, что обеспечивает большую величину константы скорости этой реакции, равную примерно $4 \times 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$ [32]. Предположим, что в процессе 15 тоже возможно образование промежуточного электронно-возбужденного комплекса I^*-I_2 . Скорость диссоциации иода в активной среде ХКИЛ в реакции 15 будет сравнима со скоростью диссоциации по механизму реакций 1–4 при $k_{15} n_{I^*} n_a \approx n_b k_2$ или $k_2 n_{I_2} + k_5(H_2O) n_{H_2O} \approx (k_2 k_4 / k_{15}) [1 + n_a / (K n_{I^*})]$. В предположении, что $k_{15} = 4 \times 10^{-30} \text{ см}^3/\text{с}$, это равенство выполняется при $n_{H_2O} \approx 10^{18} \text{ см}^3$ или $n_{I_2} \approx 7 \times 10^{16} \text{ см}^3$, что значительно больше концентрации воды и иода в активной среде ХКИЛ. Поэтому вкла-

дом реакции 15 в диссоциацию иода можно пренебречь, даже предполагая, что $k_{15} = 4 \times 10^{-30} \text{ см}^3/\text{с}$.

В последующих экспериментах выбирались такие составы кислородно-иодной среды, для которых $\Gamma_b \gg k_2 n_{I_2}$ и $\Gamma_b^{-1} \ll L_{ODS}/V$. Практически это означало, что вдоль ОДС концентрация $O_2(b)$ была близка к квазистационарному значению, определяемому формулой (1). Тогда без учета реакций 6, 14 и 15 диссоциация иода описывается уравнением

$$V \frac{dn_{I_2}}{dz} = -k_2 n_b n_{I_2} - \hat{k}_7 n_{I^*} n_{I_2} - \hat{k}_{11} n_a n_{I_2}, \quad (6)$$

где $\hat{k}_7 = \hat{k}_{7a} + \hat{k}_{7b}$; $\hat{k}_{11} = \hat{k}_{11a} + \hat{k}_{11b}$. По результатам измерений n_b , n_{I^*} и V определялись величины

$$Z_b = \frac{1}{V} \int_0^z k_2 n_b(x) dx, \quad Z_1 = \frac{1}{V} \int_0^z k_7 n_{I^*}(x) dx, \quad (7)$$

где $k_2 = 8.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$; $k_7 = 3.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [33]. Введем параметр

$$R = \frac{k_7 (n_{I^*})_{\max}}{n_b^0 k_2 (1 + K (n_{I^*})_{\max} / n_a)},$$

где $(n_{I^*})_{\max}$ – максимальная концентрация атомов иода, достигнувшая в ОДС. Назовем сумму $Z_b + Z_1$ приведенным расстоянием вдоль ОДС. На рис.3 представлены профили концентрации атомов иода в зависимости от приведенного расстояния при различных значениях R . Там же представлена аналитическая зависимость

$$n_I(z) / (2n_{I_2}^0) = 1 - \exp[-(Z_b + Z_1)], \quad (8)$$

которая описывает скорость наработки атомов иода при $\hat{k}_7 = k_7$ и $\hat{k}_{11} = 0$. Видно, что диссоциация иода хорошо описывается зависимостью (8) для широкого диапазона значений R . При малых R , т.е. когда $Z_b \gg Z_1$, диссоциация иода происходит практически только в последовательности реакций 1–4. Если одновременно имеют место неравенства $R \ll 1$ и $n_{I^*} > n_a/K$, то цепной механизм 2–4 превалирует над иницирующим механизмом 1–2. Малые значения параметра R реализуются в средах, для которых справедливо неравенство $k_7 n_a / (n_b^0 k_2 K) \ll 1$. В сре-

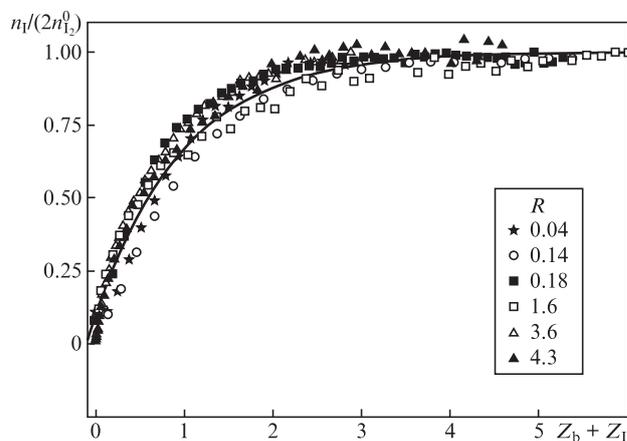


Рис.3. Зависимости безразмерной концентрации атомов иода от параметра $Z_b + Z_1$ при различных значениях R . Сплошная кривая – теоретическая зависимость (8).

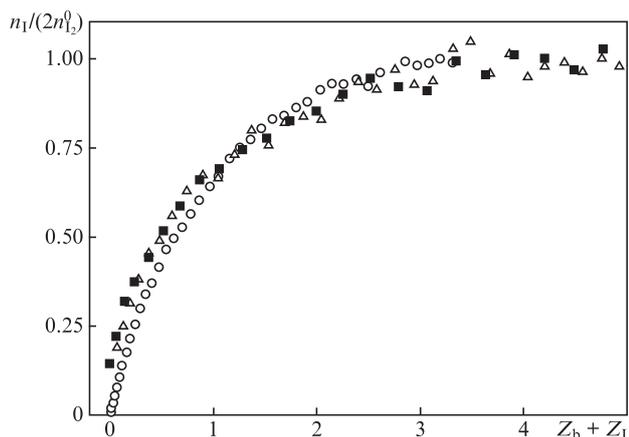


Рис.4. Изменение концентрации атомов иода вдоль потока газа в ОДС при различных частотах релаксации молекул иода с колебательных уровней из диапазона $20 < v < 40$ при $n_a = 1.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $\Gamma_{12v} = 1.4 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, $R = 1.6$, $(n_{1*})_{\text{max}} = 1.2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (о); $\Gamma_{12v} = 2.4 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, $R = 1.5$, $(n_{1*})_{\text{max}} = 1.4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (Δ); $\Gamma_{12v} = 3.5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, $R = 2.3$, $(n_{1*})_{\text{max}} = 3.2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (\blacksquare).

дах $\text{O}_2\text{-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ это условие выполняется, если $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{O}_2} \ll k_1 k_2 K Y / (k_5 (\text{H}_2\text{O}) k_7)$, где $Y = n_a/n_{\text{O}_2}$ – содержание синглетного кислорода. Например, при $Y = 0.6$ малые значения R реализуются при $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{O}_2} \ll 0.1$. Если же $R \gg 1$, то диссоциация происходит в основном по механизму 7, 8.

При $\hat{k}_7 \approx k_7$ молекулы иода в реакции 7 заселяются в колебательный резервуар с v в диапазоне 20–40 с вероятностью $\varphi \approx 1$, а суммарная скорость реакций 8 существенно превышает скорость релаксации молекул иода с v из диапазона 20–40 в диапазон с $v < 20$. Большое значение константы k_7 можно объяснить образованием электронно-возбужденного комплекса I_2^* и последующим его распадом на колебательно-возбужденную молекулу I_2 ($20 \leq v \leq 40$) и атом иода в основном состоянии [34, 35]. На рис.4 показано изменение концентрации атомов иода в зависимости от $Z_b + Z_1$ при $R > 1$ и различных значениях Γ_{12v} . Видно, что скорость диссоциации не зависит от Γ_{12v} . Согласно [36] $k_9(\text{M}) \approx 5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ для $\text{M} = \text{Ar}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$. Подставляя в неравенство $k_{8a} n_a + k_{8b} n_{1*} \gg \Gamma_{12v}$ (где $\Gamma_{12v} = 3.5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, $n_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) максимальное возможное значение $k_{8b} = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, получим $k_{8a} \gg 3.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Это совпадает с оценкой k_{8a} , полученной в работе [3].

Примерное равенство $\hat{k}_{11} \approx 0$ означает, что вклад в диссоциацию иода реакций с участием колебательно-возбужденных молекул кислорода если и есть, то очень малый. Реакцией с участием атомов I^* , являющейся источником колебательно-возбужденных молекул кислорода, может быть только реакция 4 [4]. Колебательно-возбужденные молекулы кислорода могут образоваться и в реакции 5, но источником молекул $\text{O}_2(\text{b})$ тоже является реакция 4. Кванты колебательной энергии молекул $\text{O}_2(\text{X}), \text{O}_2(\text{a})$ и $\text{O}_2(\text{b})$ очень близки по величине, и за счет быстрых E–E и V–V-обменов колебательная энергия распределяется по всем молекулам кислорода независимо от их электронного состояния, образуя общий резервуар колебательной энергии [8–10]. Скорость производства колебательных квантов в реакциях 4 и 5 равна $\eta k_4 n_{1*} n_a$, где η – суммарное количество колебательных квантов, образующихся в этих реакциях. Обозначим величиной Γ_{O_2v} частоту колебательной релаксации молекулы кислорода. Тогда среднее число колебательных квантов одной молекулы кислорода сверх его равновесного значения будет $f = \eta k_4 n_{1*} Y / \Gamma_{\text{O}_2v}$,

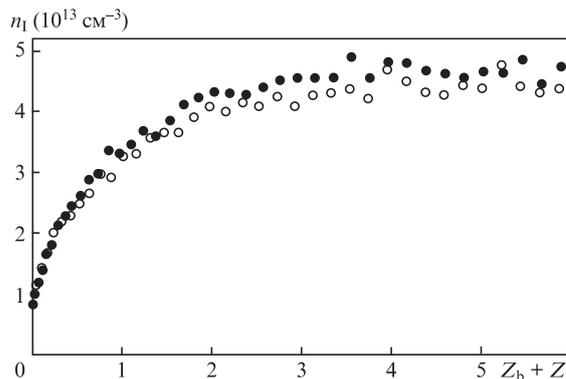


Рис.5. Экспериментальные зависимости n_1 для смеси $\text{O}_2\text{-Ar-H}_2\text{O}$ от параметра $Z_b + Z_1$ при $n_a(z=0) = 1.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_b(z=0) = 3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $\Gamma_b = 25000$: $n_X = 1.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($Y = 0.48$), $n_{\text{Ar}} = 7.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (о); $n_X = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($Y = 0.18$), $n_{\text{Ar}} = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (\bullet).

причем n_{1*} уменьшается с уменьшением Y . Таким образом, чем меньше Y , тем меньше f .

На рис.5 показаны профили концентрации n_1 , полученные в двух экспериментах с одинаковыми начальными значениями n_a и n_b , но с различными Y . В этих экспериментах величина Γ_{O_2v} определяется, в основном, V–T-релаксацией молекул $\text{O}_2(v)$ при столкновениях с молекулами воды, концентрация которой в обоих случаях одинакова. V–T-релаксация $\text{O}_2(v = 1)$ происходит в реакциях $\text{O}_2(v = 1) + \text{H}_2\text{O}(v = 0) \leftrightarrow \text{O}_2(v = 0) + \text{H}_2\text{O}(v = 1)$, $\text{H}_2\text{O}(v = 1) + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(v = 0) + \text{M}$. В условиях проведенных экспериментов, когда относительное содержание воды по отношению к кислороду превышает 10^{-2} , релаксация кислорода определяется первой реакцией с константой скорости $k_{\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}} \approx 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ [37]. V–T-релаксация $\text{O}_2(v)$ на молекулах кислорода и атомах аргона происходит с константами скоростей $k_{\text{O}_2\text{-O}_2} = 2.7 \times 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$ [37] и $k_{\text{O}_2\text{-Ar}} < 2 \times 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ [38], поэтому в обоих экспериментах величина Γ_{O_2v} одна и та же. Как видно из рис.5, профили концентрации n_1 одинаковы в двух экспериментах. Это свидетельствует об отсутствии колебательной неравновесности в молекулах кислорода или о ничтожности вклада реакций 10, 11 в диссоциацию I_2 .

На рис.6 показана зависимость концентраций I^* , $\text{O}_2(\text{a})$ и $\text{O}_2(\text{b})$ вдоль ОДС при использовании молекул H_2O (эксперимент А) или CO_2 (эксперимент Б). В обоих экспериментах начальные концентрации $\text{O}_2(\text{b})$ перед смешением

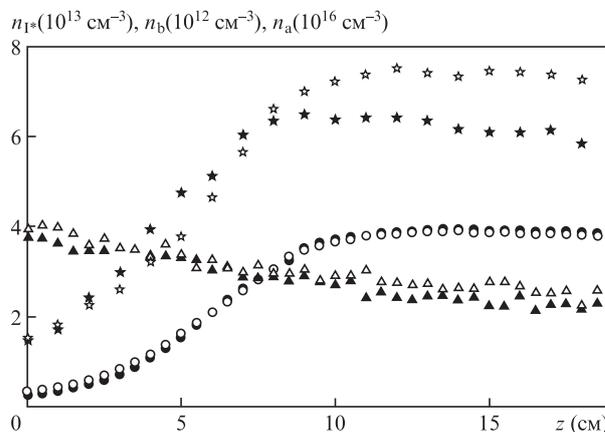


Рис.6. Изменение концентраций I^* (кружки), $\text{O}_2(\text{a})$ (треугольники) и $\text{O}_2(\text{b})$ (звездочки) вдоль потока газа в ОДС в смесях $\text{O}_2\text{-CO}_2$ (светлые символы) и $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (темные символы).

первичного потока с потоком молекулярного иода были одинаковы. Видно, что по мере появления атомов I^* растет концентрация $O_2(b)$. Подставляя в (1) концентрации частиц на расстоянии 15 см от иодного смесителя, константу скорости $k_1 = 4.3 \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ и отношение $K = k_4/k_1 = 6600$, получим вероятность тушения $\Gamma_b \approx 5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, в эксперименте А концентрация воды $n_{H_2O} = \Gamma_b/k_5(H_2O) \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а в эксперименте Б концентрация углекислого газа $n_{CO_2} = \Gamma_b/k_5(CO_2) \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Допустим, что величины f_1 и f_2 превышают их равновесные значения. V–T-релаксация молекул кислорода молекулами CO_2 происходит с константой скорости $k_{O_2-CO_2} = 1.5 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ [9]. Поэтому в эксперименте А скорость V–T-релаксации молекул $O_2(a, v)$ в 7 раз выше, чем в эксперименте Б. Однако, как видно из рис.6, это не сказалось на скорости диссоциации I_2 . В экспериментах, результаты которых представлены на рис.5, 6, в пределах погрешности измерений спектров избытка колебательно-возбужденных молекул $O_2(b)$ над равновесной концентрацией обнаружено не было. Таким образом, можно утверждать, что на цепной стадии диссоциации I_2 вклад в нее механизма 10, 11 очень мал по сравнению с вкладами реакций 1–4 и 3 → 7, 8.

Найдем верхний предел концентрации атомов I^* , ниже которого скорость диссоциации K_d от нее не зависит. Это будет справедливо, если в реакции 1 образуется значительно больше молекул $O_2(b)$, чем в реакции 4, а вклад реакций 7, 8 в скорость диссоциации будет существенно меньше вклада реакции 2. Для этого на протяжении всего времени диссоциации должны соблюдаться условия $n_{I^*}/n_a \ll K^{-1}$ и $k_2 n_b^0 \gg k_7 n_{I^*}$. При наименьших концентрациях, которые использовались в настоящих экспериментах ($n_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $n_b^0 = 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$), оба условия выполняются, если $n_{I^*} \ll 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Как отмечалось выше, наши эксперименты по определению константы скорости реакции 2 проводились при $n_{I^*} < 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

4. Обсуждение результатов и выводы

Результаты проведенных экспериментов по диссоциации иода удовлетворительно описываются кинетической схемой, предложенной в работе [3]. Раньше наблюдаемые на эксперименте скорости диссоциации иода как в активной среде ХКИЛ [13, 14], так и в кинетических экспериментах [4, 5], не объяснялись механизмом, предложенным в работе [3], при использовании констант скоростей реакций 1, 2 и 4, приведенных в стандартном кинетическом пакете (СКП) [39]. В настоящей работе получены новые значения этих констант, $k_1 = 4.3 \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 8.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_4 = 2.8 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, примерно в два раза большие, чем в СКП. Однако механизм реакций 1–4 по-прежнему не позволял объяснить наблюдаемую в наших экспериментах скорость диссоциации иода. Дополнительный учет реакций 7, 8, как предложено в работе [3], полностью объясняет скорость диссоциации иода в наших экспериментах. При этом, как и в [3], необходимо предположить, что в реакции 7 с вероятностью, близкой к единице, образуются молекулы иода на колебательных уровнях с $v \geq 20$, а скорость диссоциации колебательно-возбужденных молекул иода в реакции 8 значительно превышает скорость их убыли в результате колебательной релаксации.

Реакции 6, 10 или 14 не вносят ощутимого вклада в инициирование диссоциации иода в активной среде кислородно-иодного лазера. Не обнаружено и вклада реак-

ций 10, 11 в диссоциацию на стадии разветвления. Таким образом, гипотеза о существенной роли колебательно-возбужденных молекул $O_2(a)$ в диссоциации иода проведенными экспериментами не подтверждается. Поскольку наблюдаемые скорости диссоциации иода не объяснялись на основе кинетических данных, приведенных в СКП, активно проводились поиски альтернативных каналов его диссоциации. В [4, 15] предложен феноменологический механизм диссоциации иода, включающий процессы 10а и 10b. При этом константы скоростей этих процессов рассматривались как параметры модели. Включение этих процессов в СКП позволяло удовлетворительно описывать скорость диссоциации в экспериментах как с проточной камерой [4, 15], так и с активной средой сверхзвукового ХКИЛ [12–14]. Однако, чтобы объяснить темпы диссоциации иода в наших экспериментах с новыми увеличенными константами скоростей процессов 1, 2 и 4, нет необходимости включать в рассмотрение процессы 10 и 11. Нами показано также, что реакция 15 не играет существенной роли в активной среде кислородно-иодного лазера.

Относительный вклад в диссоциацию I_2 каждого из рассмотренных механизмов зависит от исходного состава среды. Рассмотрим для примера кинетику диссоциации иода в активной среде кислородно-иодного лазера, начальный состав которой близок к используемому в работе [40]: $n_{O_2} = 4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_a = 2.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_{I_2}^0 = 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_{H_2O} = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $n_b^0 = k_1 n_a^2 / (k_5(H_2O)n_{H_2O}) \approx 2.9 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Для упрощения анализа будем считать смешение кислородного и иодсодержащего потоков мгновенным. Примем во внимание то, что высокая скорость обмена энергией в реакции 3 задает содержание возбужденных атомов иода: $n_{I^*}/n_I = F_{I^*} \approx K_e n_a / [(K_e - 1)n_a + n_{O_2}] \approx 0.8$, где $K_e = 2.85$ – константа равновесия реакции 3 при температуре 300 К. В процессе диссоциации концентрация молекул $O_2(b)$ в первом приближении равна квазистационарному значению

$$n_b = \frac{(k_1 n_a + k_4 n_{I^*}) n_a}{k_5(H_2O)n_{H_2O} + k_2 n_{I_2}}$$

В этом случае скорость диссоциации по механизму 1–4

$$D_1 = k_2 n_b n_{I_2} = \frac{k_1 k_2 n_a^2}{k_5(H_2O)n_{H_2O} + k_2 n_{I_2}} \left(1 + K \frac{n_{I^*}}{n_a}\right),$$

а по механизму 7, 8 – $D_2 = k_7 n_{I^*} n_{I_2}$. Отношение скоростей диссоциации I_2 по первому и второму механизмам

$$\begin{aligned} \frac{D_1}{D_2} &= \frac{k_1 k_2 n_a^2}{k_7 F_{I^*} n_I (k_5(H_2O)n_{H_2O} + k_2 n_{I_2})} \left(1 + K \frac{F_{I^*} n_{I^*}}{n_a}\right) \\ &= \frac{N_1 N_2}{(N_2 - n_I) n_I} \left(1 + \frac{n_{I^*}}{N_3}\right), \end{aligned}$$

где

$$N_1 = \frac{k_1 k_2 n_a^2}{k_7 (k_5(H_2O)n_{H_2O} + k_2 n_{I_2}) F_{I^*}} \approx 10^{12} \text{ см}^{-3};$$

$$N_2 = \frac{2(k_5(H_2O)n_{H_2O} + k_2 n_{I_2}^0)}{k_2} \approx 1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3};$$

$$N_3 = \frac{n_a}{K F_{I^*}} \approx 4.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}.$$

До тех пор, пока в среде $n_1 < 1.3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, будут выполняться соотношения $D_1/D_2 > 1$ и $F_1 n_1/n_a < K$ и диссоциация будет происходить, в основном, по иницирующему механизму 1, 2. Когда концентрация атомов иода возрастет и будет выполняться условие $1.3 \times 10^{12} < n_1 < 1.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, отношение D_1/D_2 станет меньше единицы и основной вклад в диссоциацию будет давать механизм реакций 7, 8. При достижении большой степени диссоциации, когда $n_1 > 1.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, вновь начнет выполняться неравенство $D_1/D_2 > 1$, но основной вклад в диссоциацию будет давать цепной механизм 2–4.

Авторы выражают благодарность В.Н.Аязову за плодотворные дискуссии и замечания.

Работы в СФ ФИАН поддержаны в рамках государственной темы №114091840046, в СГАУ поддержаны Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания вузам и научным организациям в сфере проведения научной деятельности (проект №3.161.2014/К).

- Arnold S.J., Ogryzlo E.A., Witzke H. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1769 (1964).
- Derwent R.G., Kearns D.R., Thrush B.A. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 115 (1970).
- Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
- Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **130**, 104306 (2009).
- Lilenfeld H.V. *Oxygen-Iodine Laser Kinetics* (St. Louis, MO: McDonnell Douglas Research Lab., Final Report, AFWL-TR-83-1, May 1983).
- Schurath U. *J. Photochem.*, **4**, 215 (1975).
- Аязов В.Н. *Квантовая электроника*, **39**, 989 (2009).
- Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **123**, 044309 (2005).
- Pejaković D.A., Campbell Z., Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **135**, 094309 (2011).
- Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4237 (1998).
- Hays G.N., Fisk G.A. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 3 (1983).
- Madden T.J., Noren C.A., Ortiz T., Wilkinson M., Klennert W., Chan R.W., Behrens H.W., Decker R., Walter R. *AIAA Paper*, 2010-1156 (2010).
- Waichman K., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *J. Chem. Phys.*, **133**, 084301 (2010).
- Waichman K., Barmashenko B.D., Rosenwaks S. *J. Chem. Phys.*, **136**, 244307 (2012).
- Azyazov V.N., Heaven M.C. *AIAA J.*, **44**, 1593 (2006).
- Загидуллин М.В., Малышев М.С., Аязов В.Н. *Квантовая электроника*, **45**, 720 (2015).
- Зырянов С.М., Лопаев Д.В. *Физика плазмы*, **33**, 1 (2007).
- Загидуллин М.В., Хватов Н.А., Нягашкин А.Ю. *Квантовая электроника*, **41**, 135 (2011).
- Zagidullin M.V., Khvatov N.A., Malyshev M.S., Svistun M.I. *J. Phys. Chem A.*, **116**, 10050 (2012).
- Загидуллин М.В., Хватов Н.А., Малышев М.С. *Химическая физика*, **30**, 3 (2011).
- Heidner R.F., Gardner C.E., El-Sayed T.M., Segal G.I., Kasper J.V.V. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5618 (1981).
- Noxon J.F. *J. Chem. Phys.*, **52**, 1852 (1970).
- Azyazov V.N., Mikheyev P., Postell D., Heaven M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 56 (2009).
- 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. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461 (2004).
- Lilenfeld, H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
- Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2036 (1971).
- Heidner R.F. *J. Photochem.*, **25**, 449 (1984).
- Han J.D., Komissarov A.V., Tinney S.P., Heaven M.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5777**, 198 (2005).
- Muller D.F., Young R.H., Houston P.L., Wiesenfeld J.R. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 404 (1981).
- Howard C.J. *J. Phys. Chem.*, **83**, 3 (1976).
- Загидуллин М.В. *Квантовая электроника*, **40**, 794 (2010).
- Blake J.A., Burnes G. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1480 (1971).
- Burde D.H., McFarlane R.A. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1850 (1976).
- Hofmann H., Leone S.R. *J. Chem. Phys.*, **69**, 641 (1978).
- Hall G.E., Marinelli W.J., Houston P.L. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2153 (1983).
- Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. *J. Chem. Phys.*, **106**, 127 (1997).
- Huestis D.L. *J. Phys. Chem.*, **110**, 6638 (2006).
- Collins R.J., Husain D. *J. Photochem.*, **1**, 481 (1972).
- Perram G.P. *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 817 (1995).
- Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **35**, 907 (2005).