

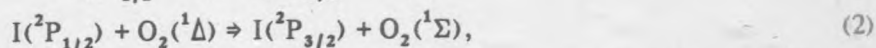
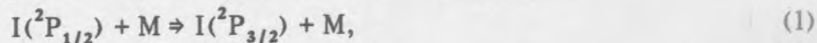
КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЗАСЕЛЕННОСТЬ КИСЛОРОДА И МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ I_2 В КИСЛОРОДНО-ЙОДНОМ ЛАЗЕРЕ

В.Н. Аязов, В.И. Игошин, Н.Л. Куприянов

Проведен расчет колебательной заселенности кислорода в активной среде химического кислородно-йодного лазера; показано, что она может превышать равновесную в 50—100 раз. Предложен новый механизм диссоциации молекулярного йода в синглетном кислороде с участием $O_2(^1\Delta, v=1)$. Проведено сравнение с экспериментальными результатами и с другими механизмами диссоциации.

Активная среда химического кислородно-йодного лазера (ХКИЛ) создается смешением двух газовых потоков: синглетного кислорода и молекулярного йода. Релаксация электронной энергии в активной среде ХКИЛ приводит к неравновесной колебательной заселенности O_2 и I_2 . Энергия в колебательных степенях свободы может сильно влиять на кинетику процессов в активной среде ХКИЛ, в особенности на процессы, связанные с диссоциацией I_2 . Диссоциация I_2 в ХКИЛ во многом определяет эффективность лазера и предъявляет жесткие требования к смешению газовых потоков. Кинетика диссоциации I_2 в синглетном кислороде до настоящего времени еще полностью не изучена. Было предложено несколько механизмов. Наибольшей популярностью пользуется модель, предложенная Хайднером /1/. В ней принято, что диссоциация происходит с участием колебательно-возбужденных молекул I_2 . Однако и эта модель не описывает всего набора экспериментальных данных.

В данной работе проведен расчет колебательной заселенности кислорода в условиях активной среды кислородно-йодного лазера. Рассматривается также вопрос о возможном участии колебательно-возбужденного кислорода в диссоциации I_2 . Эта проблема рассматривалась ранее в /2/. Обратим внимание на очевидный факт, что скорость поступления квантов электронного возбуждения, вызывающих диссоциацию I_2 , должна быть по крайней мере не меньше, чем скорость диссоциации, наблюдаемая в эксперименте. В реальных лазерных условиях этому требованию удовлетворяют следующие скорости реакций тушения электронного возбуждения:



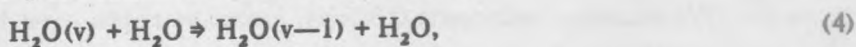
где $M = I_2, H_2O$. По-видимому, энергия на диссоциацию I_2 поступает при столкновениях $I(^2P_{1/2})$ с I_2 или $O_2(^1\Delta)$, или по обоим каналам одновременно. Реакция $I(^2P_{1/2})$ с H_2O не может являться

основным каналом, так как отмечается диссоциация и при отсутствии паров воды. В модели, предложенной в /1/, в качестве основного канала выбрано тушение верхнего лазерного уровня $I(^2P_{1/2})$ на молекулах йода.

Скорость реакции (2) соизмерима с наблюдаемой скоростью диссоциации I_2 в активной среде ХКИЛ. Колебательное заселение кислорода в активной среде ХКИЛ происходит в этой реакции, а также в столкновениях с потерей электронного возбуждения $O_2(^1\Delta)$ с $O_2(^1\Delta)$ и $O_2(^1\Sigma)$ с H_2O . Перераспределение колебательных квантов между молекулами $O_2(^1\Delta)$, $O_2(^3\Sigma)$, $O_2(^1\Sigma)$ и H_2O осуществляется в квазирезонансных реакциях

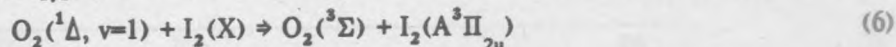


где $M = O_2(^1\Sigma), O_2(^3\Sigma), H_2O$. VT-релаксация имеет место в реакциях:



В данной схеме учтен тот факт, что VV-релаксация с валентных мод на изгибную моду H_2O намного быстрее VT-релаксации валентных мод /3/. Преобладающим каналом VT-релаксации в активной среде ХКИЛ является процесс (3).

Авторами работы /4/ предложен механизм, где предполагалось, что в реакции $O_2(^1\Delta) + I_2(X) \rightleftharpoons O_2(^3\Sigma) + I_2(A^3\Pi_{2u})$ образуется электронно-возбужденная молекула $I_2(A^3\Pi_{2u})$. Это состояние является промежуточным в процессе диссоциации. В последующих столкновениях с $O_2(^1\Delta)$ или $I(^2P_{1/2})$ молекула I_2 забрасывается на более высокий электронный уровень, откуда она столкновительно или спонтанно диссоциирует. Выписанная выше реакция сильно эндотермическая: $\Delta E \approx 2100 \text{ см}^{-1}$. При равновесных условиях данная схема явно не сможет объяснить наблюдаемую скорость диссоциации I_2 . К тому же в данной схеме никак не учитывается тот факт, что с увеличением концентрации $I(^2P_{1/2})$ растет темп диссоциации. Мы предположили, что в реакции



происходит заселение электронного состояния $I_2(A^3\Pi_{2u})$. В последующих столкновениях с СК

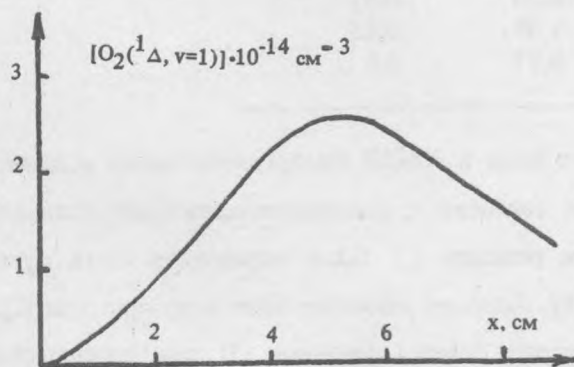


Рис. 1. Распределение концентрации $O_2(^1\Delta, v=1)$ вдоль по потоку.

происходит распад I_2 . В отличие от модели Хайднера и др. в данной модели присутствует практически один определяемый параметр — константа скорости реакции K_6 . На возможную роль электронно-возбужденного состояния $I_2(A^3\Pi_{2u})$ в диссоциации указывалось также в работе /5/.

Нами был проведен расчет колебательной заселенности кислорода в активной среде ХКИЛ в предположении мгновенного смешения. Рассматривалось адиабатическое и одномерное движения газа. В расчетах использовались типичные составы, характерные для активной среды ХКИЛ O_2 , H_2O , I_2 , Ag. Использовались следующие значения констант скоростей основных реакций: $K_3^{H_2O} = 10^{-12}$ см³/с /6/, $K_3^{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-12}$ см³/с /6/, $K_4 = 5 \cdot 10^{-11}$ см³/с /3/, $K_5 = 10^{-18}$ см³/с /7/. На рис. 1 приведен для иллюстрации пример колебательной заселенности кислорода с $v = 1$ при следующих условиях /8/: давление кислорода 0,3 торр, давление паров воды 45 мторр, концентрация йода $[I_2] = 1,7 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $[O_2(^1\Delta)]/[O_2(^3\Sigma)] = 0,71$, скорость потока 15 м/с. В расчетах использовалась модель диссоциации, предложенная в этой работе. Положение максимума колебательной заселенности совпадает с максимумом концентрации электронно-возбужденных атомов йода. При типичных для ХКИЛ условиях колебательная заселенность кислорода $O_2(v = 1)$ превышает равновесную в 50—100 раз.

Т а б л и ц а 1

*Положение максимума концентрации $I(^2P_{1/2})$ x_{max}
и доля недиссоциированного йода η
как функции давления паров воды P*

| P, мторр | x_{max} , см | | η ($x = 5$ см) | |
|-------------|----------------|---------|----------------------|---------|
| | расчет | экспер. | расчет | экспер. |
| 45 | 5 | 5 | 0,1 | 0 |
| 82 | 7,5 | 8,5 | 0,43 | 0,5 |
| 101 | 9 | 10,5 | 0,53 | 0,57 |
| 131 | 10 | 11 | 0,68 | 0,85 |
| 162 | 12 | 15 | 0,77 | 0,8 |

Результаты расчетов диссоциации молекулярного йода в ХКИЛ по предложенному в данной работе механизму находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, приведенными в /8/ (табл. 1). Константа скорости реакции (5) была определена нами путем сравнения с экспериментальными данными работы /8/. Хорошее согласие было получено при $K_6 = 5 \cdot 10^{-12}$ см³/с. При этом значении константы скорости темпы реакции (5) при равновесной

концентрации $O_2(^1\Delta, v=1)$ и инициирующей реакции в модели Хайднера и др. $O_2(^1\Delta) + I_2(X) \Rightarrow O_2(^3\Sigma) + 2I$ практически совпадают. Этот факт говорит в пользу нашего предположения. Мы не могли провести сравнение своих результатов с результатами работы /1/, где синглетный кислород получали в разряде. В этом случае колебательную заселенность кислорода трудно определить, в особенности при низких концентрациях паров воды.

Было проведено сравнение результатов расчетов по предложенной здесь модели с моделью Хайднера и др. в широком диапазоне изменений состава смеси O_2, H_2O, I_2, Ar . Сравнение показало, что обе модели дают приблизительно одинаковые результаты; существенные различия имеют место лишь когда доля I_2 превышает 2—3 %. Важным параметром активной среды ХКИЛ является коэффициент усиления. Расчеты по предложенной в этой работе модели показали, что коэффициент усиления имеет максимум при доле I_2 1—2 %. В модели Хайднера и др. отчетливого максимума не наблюдалось, а коэффициент усиления оставался постоянным при доле I_2 более 5—10 %.

Таким образом, колебательная заселенность кислорода в активной среде ХКИЛ существенно превышает равновесную. Предложенный механизм дает удовлетворительное согласие с экспериментом /8/ и может являться еще одним каналом диссоциации I_2 в синглетном кислороде.

Авторы благодарны Вагину Н.П., Фролову М.П. и Юрышеву Н.Н. за полезные дискуссии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Heidner R.F. et al. J. Phys. Chem., **87**, 2348 (1983).
2. Бирюков А.С., Щеглов В.А. Квантовая электроника, **13**, №3, 510 (1986).
3. Finzi J., Novis F.E. J. Chem. Phys., **67**, 4053 (1977).
4. Heidner R.F. et al. Chem. Phys. Lett., **81**, No 1, 142 (1981).
5. Vagnault B. et al. 2nd Int. Conf. Laser M2P, Grenobl, July, 9—11, 1991, p. L44.
6. Британ А.Б., Старик А.М. ЖПМТФ, №4, 41 (1980).
7. Parker J.G., Ritke D.N. J. Chem. Phys., **61**, 3408 (1974).
8. Bonnet J. et al. Appl. Phys. Lett., **45**, No 10, 1009 (1984).

Поступила в редакцию 27 декабря 1991 г.