

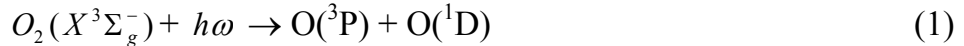
# ИССЛЕДОВАНИЕ ТУШЕНИЯ $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ПРИ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОРОДА

К.С. Клоповский, Е.А. Крылова, Н.А. Попов, Т.В. Рахимова  
НИИ Ядерной физики МГУ им. Д.В.Скобелева.  
TRAKHIMOVA @ MICS.MSU.SU

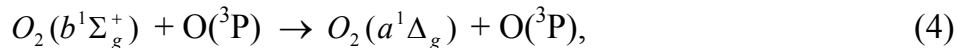
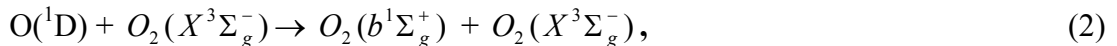
В последнее время заметно вырос интерес к исследованиям процессов образования и гибели молекул синглетного кислорода, что связано с возможностью использования генераторов  $O_2(a^1\Delta_g)$  для накачки кислород-йодного лазера [1]. Для инвертирования соответствующего лазерного перехода необходимо при  $T = 300$  К перевести в возбужденное состояние  $a^1\Delta_g$  не менее 17% молекул кислорода. Таким образом, для создания эффективного генератора  $O_2(a^1\Delta_g)$  необходим анализ возможных механизмов гибели синглетных состояний кислорода при высоких энерговкладах и уровнях возбуждения кислородных смесей.

В работах [2-3] исследовалась динамика населенностей состояний  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в He :  $O_2$  смесях, возбужденных излучением импульсного сильноточного разряда в аргоне. Длительность импульса составляла 30 мкс, плотность потока излучения  $\cong 10^{17}$  квант/см<sup>2</sup>. Давление смеси изменялось от 15 до 300 Тор при доле кислорода 1 - 10%. Регистрация относительного изменения концентрации  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  осуществлялась по затуханию люминесценции в полосе 0 - 0 перехода  $O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$  [2]. Кроме того, в работе [3] аналогичные измерения проводились по поглощению на длинах волн  $\lambda = 149.5$  нм ( $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ) и  $\lambda = 148.6$  нм ( $O_2(a^1\Delta_g)$ ).

Возбуждение молекул синглетного кислорода происходило в результате фотодиссоциации  $O_2$  в области континуума Шумана-Рунге:



с последующей передачей возбуждения молекулам кислорода:



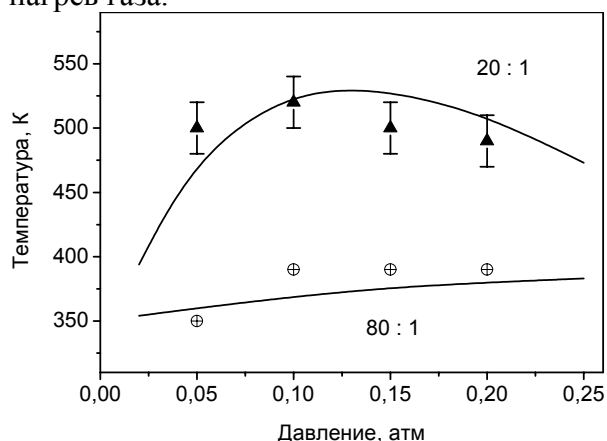
В работе [4] приведен спектр излучения используемого сильноточного разряда  $F(\lambda)$ ,  $\lambda = 130 - 250$  нм, на основании которого было определено среднее значение сечения поглощения этого излучения кислородом  $\sigma_* = \int F(\lambda)\sigma(\lambda)d\lambda / \int F(\lambda)d\lambda$ . Это значение составило  $\sigma_* \cong 3.0 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>, что позволяет при интенсивности источника  $10^{17}$  квант/см<sup>2</sup> получать в рассматриваемых условиях очень высокие степени возбуждения и диссоциации молекул кислорода.

При моделировании воздействия фотолизирующего излучения на рассматриваемые смеси учитывалось ослабление этого излучения (за счет поглощения кислородом) на пути

от источника до зоны диагностики. Предполагалось, что результатом воздействия фотолизирующего импульса является только диссоциация молекул кислорода (1) и нагрев смеси. Образование синглетных состояний  $O_2$ , как уже отмечалось, является следствием реакций (2,3). Соотношение скоростей этих процессов составляет  $k_2 : k_3 \cong 8 : 2$  [5]. В рассматриваемых условиях при высоких степенях диссоциации  $O_2$  следует ожидать значительного тушения  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  на атомах кислорода  $O(^3P)$ . Константа этого процесса полагалась равной  $8 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с [6].

Для описания эволюции состава He :  $O_2$  смесей, возбужденных описанным выше источником излучения, решалась система уравнений баланса для следующих основных компонент:  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  и  $O_3$ . Система реакций и зависимости констант скоростей соответствующих процессов от температуры приведены в [5]. Кроме того, решались уравнения для колебательной энергии молекул  $O_2$  и температуры смеси. В последнем уравнении учитывалось теплопроводностное остывание газа.

В течение фотолизирующего импульса непосредственно в нагрев смеси поступает всего около 25 % вкладываемой энергии. Основная часть, как уже отмечалось, расходуется на диссоциацию молекул кислорода (реакция (1)). Затем эта энергия при тушении электронно-возбужденных молекул, рекомбинации атомов  $O(^3P)$  и др. «перекачивается» в колебательное возбуждение молекул  $O_2$ , а оттуда уже поступает в нагрев газа.

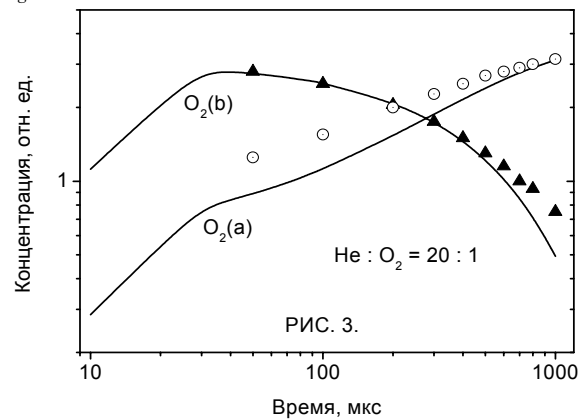
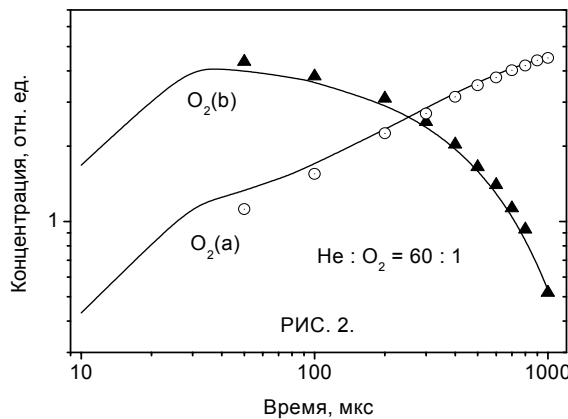


**Рис. 1.** Зависимость температуры газа на 600 мкс после импульса излучения от давления для смесей He :  $O_2 = 20 : 1$  и  $80 : 1$ . Значки - экспериментальные данные [7], кривые - результаты расчетов. Погрешность измерений составляет  $\pm 30$  К [7].

В работе [7] были проведены измерения температуры He :  $O_2$  смесей после фотолизирующего импульса. Температура определялась по огибающей вращательной структуры полосы люминесценции  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  ( $\lambda = 763 - 768$  нм). Измерения проводились на 600 мкс после начала фотолизирующей вспышки. На рис. 1 приведены экспериментальные данные и результаты расчета зависимости температуры газа от давления для смесей He :  $O_2 = 80 : 1$  и  $20 : 1$ . Как уже отмечалось, в рассматриваемых условиях основным источником нагрева являются реакции VT релаксации колебательного возбуждения  $O_2$  на атомах  $O(^3P)$ . При фиксированной доле кислорода в смеси, концентрация атомов и скорость нагрева возрастают с ростом давления. С другой стороны, при увеличении давления возрастает и поглощение фотолизирующего излучения на пути от источника до зоны диагностики. Конкуренция этих двух факторов определяет немонотонный характер зависимости температуры газа от давления в смесях с большим содержанием кислорода.

На рис. 2, 3 приведены экспериментальные данные [3] и результаты расчетов динамики относительных населенностей состояний  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . Для сравнения с экспериментальными данными расчетные концентрации нормировались на величину  $N_0 = 2,0 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Как видно, при  $t \leq 700 - 800$  мкс результаты расчета адекватно описывают

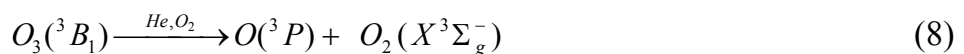
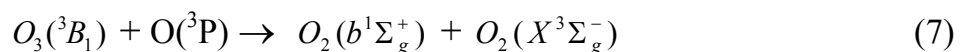
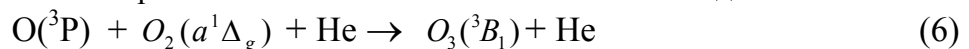
данные эксперимента. На этом этапе гибель  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  определяется в основном тушением на атомах  $O(^3P)$ . Отметим удовлетворительное согласие с экспериментом и данных по динамике  $O_2(a^1\Delta_g)$ , что свидетельствует о том, что реакция (4) является основным каналом тушения состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  атомами кислорода.



**Рис. 2,3.** Зависимость от времени концентрации  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$ .  
 $P = 0.12$  атм.,  $He : O_2 = 60 : 1$  (Рис. 2),  $P = 0.03$  атм.,  $He : O_2 = 20 : 1$  (Рис. 3)

В [2] при  $t \geq 800$  мкс было зафиксировано уменьшение частоты тушения молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  со временем, что, по существу, являлось одним из основных выводов этой работы. Расчетная частота дезактивации  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  со временем только возрастала за счет дополнительного тушения этого состояния молекулами озона, концентрация которых увеличивается. Для объяснения этого противоречия необходим дополнительный анализ процессов, приводящих к наработке и гибели молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ .

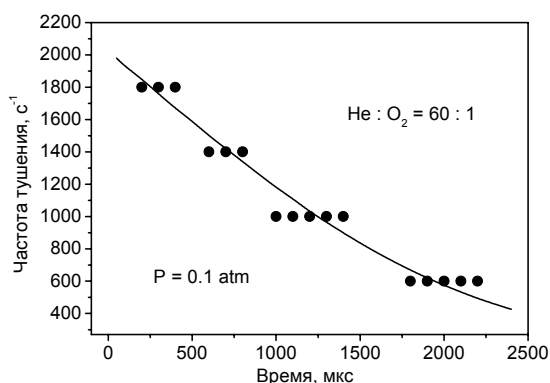
Согласно корреляционным диаграммам системы  $O \cdot O_2$  [8], разлетное состояние  $O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$  коррелирует с возбужденным состоянием молекулы озона  $O_3(^3B_1)$ , то есть процесс (6) является резонансным и константа его может быть достаточно велика [5].



Состояние  $O_3(^3B_1)$  лежит ниже диссоционного предела  $O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$  и может термически диссоциировать в процессе обратном (6). Кроме того, потенциальная кривая  $O_3(^3B_1)$  имеет пересечение с несколькими разлетными термами  $O_3^*$ , сходящимися к  $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$  [8], поэтому возможен процесс диссоциации (8). Однако, при высоких степенях диссоциации  $O_2$ , которые достигаются в рассматриваемых условиях, основным каналом распада  $O_3(^3B_1)$  может являться реакция (7). Тогда константа скорости (6) может быть определена на основании данных [2].

Реакции (6-8) были включены в расчетную схему и константа скорости (6) подбиралась таким образом, чтобы согласовать расчетные и экспериментальные данные по частотам тушения  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . Полученное значение составило  $k_6 = 5 \cdot 10^{-33} (T/300)^{-1.5}$  см<sup>6</sup>/с. Результаты расчетов и экспериментальные данные по динамике эффективной

частоты тушения  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  при  $P = 0.1$  атм, He:  $O_2 = 60 : 1$  приведены на Рис. 4. Аналогичные зависимости могут быть получены и для других параметров смеси.



**Рис. 4.** Зависимость от времени эффективной частоты тушения  $O_2(b^1\Sigma_g)$  при  $P = 0.1$  атм, He:  $O_2 = 60 : 1$ . Точки - экспериментальные данные [2], кривые - результаты расчетов с учетом реакции (6) при

$$k_6 = 5 \cdot 10^{-33} (T/300)^{-1.5} \text{ см}^6/\text{с}.$$

Как видно, учет реакции (6,7) приводит к заметному снижению эффективной частоты тушения состояния  $b^1\Sigma_g^+$  со временем, что связано как с уменьшением концентрации атомарного кислорода, так и с дополнительной наработкой самих молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . Следует отметить отсутствие надежной экспериментальной информации для более полного анализа реакций (6-8), которые, однако, могут существенно сказываться на динамике синглетных состояний кислорода при высоких давлениях и степенях диссоциации  $O_2$ .

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 1581), РФФИ (гранты № 00-15-96554, № 02-02-17373).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Napartovich A.P., Deryugin A.A., Kochetov I.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V.34. P. 1827.
2. Дворников И.В., Мелехин В.Г. // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 51, № 4. С. 616.
3. Дворников И.В., Кулагина Л.В. // *Там же.* 1984. Т. 57, № 6. С. 1015.
4. Демидов М.И., Подмошенский И.В. и др. // *Оптико-мех. пром.* 1975. № 11. С. 21.
5. Иванов В.В., Клоповский К.С., Лопаев Д.В. и др. // *Препринт НИИ Ядерной физики МГУ, № 2000-16/620. М. 2000. 30 с.*
6. Slanger T., Black G // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 3434.
7. Дворников И.В., Кулагина Л.В. // *Опт. и спектр.* 1995. Т. 78, № 3. С. 397.
8. Hay P.J., Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 67. P. 2290.