

На правах рукописи

**АЗЯЗОВ ВАЛЕРИЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННО- И КОЛЕБАТЕЛЬНО-  
ВОЗБУЖДЁННЫХ ЧАСТИЦ В КИСЛОРОДНО-ЙОДНОЙ  
ЛАЗЕРНОЙ СРЕДЕ**

01.04.21 - лазерная физика

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Самара – 2007

Работа выполнена в Физическом институте имени П.Н.Лебедева  
Российской Академии наук, Самарский филиал

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор **Напартович Анатолий Петрович**, начальник отдела "Кинетика и оптика низкотемпературной плазмы" Федерального Государственного унитарного предприятия "Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований"

доктор физико-математических наук, профессор **Захаров Валерий Павлович**, профессор кафедры "Автоматические системы энергетических установок" Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королёва

доктор физико-математических наук, профессор **Ивахник Валерий Владимирович**, зав. кафедрой "Оптика и спектроскопия" Самарского государственного университета

**Ведущая организация:** Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики

Защита состоится "2" ноября 2007 года на заседании диссертационного совета Д 212.218.01 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Самарского государственного университета.

Автореферат разослан "20" сентября 2007 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Жукова В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Актуальность изучения кинетики в среде кислородно-йодного лазера (КИЛ) обусловлена тем, что для создания оптимальной конструкции лазера и нахождения оптимальных режимов его работы требуются правильное понимание кинетики процессов в активной среде лазера и точные значения констант скоростей процессов. Длина волны излучения КИЛ ( $\lambda=1,315$  мкм) попадает в область малых потерь кварцевых волоконных световодов и в область прозрачности атмосферы. На основе КИЛ могут быть созданы лазерные системы с низкой расходимостью излучения и с мощностями генерации света, превышающими несколько десятков кВт [1], что позволяет ему успешно конкурировать с другими типами лазеров для применений в промышленности. КИЛ может быть использован в автоматическом лазерно-технологическом комплексе в промышленности, при ремонте и демонтаже отслуживших свой срок атомных реакторов, при проведении спасательных работ в зоне стихийных бедствий и т.д.

КИЛ действует на спин-орбитальном переходе атомарного йода  $I(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ . Возбуждение верхнего лазерного уровня осуществляется передачей электронной энергии от синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta)$ . Энергетические характеристики КИЛ в основном определяются эффективностью получения  $O_2(a^1\Delta)$ . Генераторы синглетного кислорода (ГСК) подразделяются на химические (ХГСК), электроразрядные (ЭГСК) и фотолизные (ФГСК). В зависимости от типа используемого генератора КИЛ подразделяются на химические (ХКИЛ), электроразрядные (ЭКИЛ) и фотолизные (ФКИЛ).

Наибольший прогресс был достигнут в развитии ХКИЛ, в котором  $O_2(a^1\Delta)$  нарабатывается в ходе хлорирования щелочного раствора перекиси водорода. На его основе проектируется лазер с мощностью излучения несколько МВт [1]. Однако, КИЛ имеет и другие многообещающие направления для своего развития, которые не могут быть реализованы в ХКИЛ. В частности, в схеме ХКИЛ весьма сложно организовать замкнутый цикл. Отработанные газы выбрасываются в атмосферу со значительными энергозатратами, что снижает общий КПД системы. Токсичные реагенты ( $Cl_2$ ,  $I_2$ , КОН) делают его непривлекательным в широком использовании.

В настоящее время повышенный интерес проявляется к ЭКИЛ, в котором  $O_2(a^1\Delta)$  нарабатывается в плазмохимических процессах в смесях, содержащих кислород. В электроразрядном КИЛ реализация замкнутого цикла выглядит выполнимой задачей. Предполагается, что кислород и буферный газ непрерывно циркулируют в замкнутом контуре, а молекулярный йод и тепло отбираются, соответственно, в ловушке и теплообменнике. Невысокое давление  $O_2$  на выходе ЭГСК (до 10 Тор) при низком относительном содержании возбужденных молекул синглетного кислорода (СК) 15-20 % не позволяет ЭКИЛ пока успешно конкурировать с ХКИЛ. Одним из направлений развития ЭКИЛ является увеличение давления кислорода в генераторе. Однако, рост давления  $O_2$  сопровождается падением доли СК [2]. Это обусловлено присутствием на выходе ЭГСК атомов кислорода  $O(^3P)$ . Атомарный кислород играет двойную роль в ЭКИЛ. Он ускоряет диссоциацию молекулярного йода, но он также де-

закирует как  $O_2(a^1\Delta)$  [2], так и  $I(^2P_{1/2})$  [3]. Избыток кислородных атомов удаляется посредством химической реакции  $O(^3P)+NO_2$  [3].

Многолетние исследования кинетики процессов в активной среде КИЛ способствовали созданию лазеров, не уступающих по основным характеристикам другим типам лазеров. В то же время нельзя считать работу завершённой, так как многие важные кинетические процессы, протекающие в его активной среде, недостаточно изучены. Это тормозит развитие лазера, возможности которого раскрыты ещё не в полной мере. Отсутствие четкого понимания механизма диссоциации  $I_2$  резко снижает ценность теоретического моделирования кинетики процессов в среде КИЛ. Длительные исследования данной проблемы свидетельствуют о сложности процесса диссоциации йода и о серьёзном пробеле в знаниях кинетических процессов в активной среде КИЛ. К малоизученным относятся процессы с участием колебательно-возбуждённого кислорода  $O_2(v)$ . Это в первую очередь обусловлено тем, что регистрация  $O_2(v)$  в активной среде КИЛ представляет собой сложную проблему из-за отсутствия у молекулы кислорода дипольного момента.

Моделирование кинетики в активной среде КИЛ встречает трудности из-за отсутствия надёжно измеренных констант скоростей процессов дезактивации  $I(^2P_{1/2})$  на  $O(^3P)$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$  и  $N_2O_4$ . Недостаточно изученным является процесс дезактивации  $O_2(a^1\Delta)$  в присутствии  $O(^3P)$  и  $O_2$ . Этот процесс играет важную роль в верхних слоях атмосферы. Излучение кислорода на переходе  $a^1\Delta-X^3\Sigma$  в ИК-области спектра является одним из самых интенсивных в свечении земной атмосферы [4]. Кинетика дезактивации  $O_2(a^1\Delta)$  в присутствии  $O(^3P)$  и  $O_2$  представляет интерес как для физики лазеров, так и для физики плазмы и исследований атмосферы.

**Целью диссертационной работы** является определение механизмов образования и дезактивации электронно- и колебательно-возбуждённых частиц в кислородно-йодной среде и выявление их роли в формировании активной среды КИЛ. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- Создание модели ХГСК для выявления общих закономерностей, сравнительного анализа типов химических генераторов, численного моделирования и поиска оптимальных режимов;
- Детектирование и количественное определение колебательной заселённости  $O_2$  на выходе ХГСК и в активной среде ХКИЛ;
- Экспериментальное исследование кинетики формирования электронно-возбуждённых молекул  $O_2(b^1\Sigma)$ ,  $I_2(A'^3\Pi_{2u})$ ,  $A^3\Pi_{1u})$ ,  $I_2(B^3\Pi_0)$  и  $O_2(a^1\Delta, v)$  в среде КИЛ и определение их роли в диссоциации молекулярного йода;
- Количественное определение квантового выхода  $O_2(a^1\Delta)$  в процессах  $N_2O + O(^1D) \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma) + N_2$  и  $O(^3P) + NO_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma) + NO$ ;
- Измерение констант скоростей реакций тушения  $I(^2P_{1/2})$  на  $O(^3P)$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2O$ ;  $I_2(A'^3\Pi_{2u})$  на  $I_2$ ,  $Ag$  и  $CO_2$ ;  $O_2(b^1\Sigma)$  на  $CO_2$  и  $O_3$ ;
- Изучение кинетики гетерогенного тушения запасённой в СК электронной энергии в активной среде КИЛ на основе численного моделирования;

- Определение скорости дезактивации СК в смеси  $O_2(a^1\Delta)$ -O-O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>.

### Научная новизна работы

1. Разработана теоретическая модель газожидкостных ГСК, позволяющая описывать все их типы. Очерчены области параметров, при которых достигается эффективная работа генераторов. На основе данной модели найдены общие для всех типов ГСК закономерности.
2. Определено количественное содержание колебательно-возбуждённых молекул кислорода на выходе химического ГСК и в активной среде КИЛ. Показано, что заселённость колебательных уровней кислорода существенно неравновесная.
3. Предложен и апробирован механизм диссоциации молекулярного йода в среде  $O_2(a^1\Delta)$ . Модель диссоциации, в которой электронно-возбуждённые состояния  $I_2(A^3\Pi_{2u}, A^3\Pi_{1u})$  заселяются при столкновениях с колебательно-возбуждёнными молекулами  $O_2(a^1\Delta, v)$  на первой стадии процесса, хорошо описывает наблюдаемые в эксперименте темпы диссоциации  $I_2$ . Показывается, что вклад  $I_2(B^3\Pi_0)$  и  $O_2(b^1\Sigma)$  в диссоционный процесс незначительный.
4. Выявлен механизм гетерогенной релаксации запасённой в  $O_2(a^1\Delta)$  энергии в активной среде КИЛ. Показано, что скорость гетерогенной релаксации электронной энергии сопоставима со скоростью её потерь в газовой фазе.
5. Измерены значения квантового выхода  $O_2(a^1\Delta)$  в реакциях  $O(^1D)+N_2O \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma)+N_2$  и  $O(^3P, ^1D)+NO_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma)+NO$ .
6. Измерены значения констант скоростей процессов дезактивации  $I(^2P_{1/2})$  на  $O(^3P)$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2O$ . Дезактивация  $I(^2P_{1/2})$  на  $O(^3P)$  является одним из основных каналов потерь запасённой энергии в активной среде ЭКИЛ.
7. Экспериментально обнаружен быстрый канал тушения  $O_2(a^1\Delta)$  во вторичных процессах инициируемых импульсным УФ лазерным фотолизом смеси  $O_3$ - $O_2$ . Определена константа скорости трехчастичной реакции  $O(^3P) + O_2(a^1\Delta) + O_2 \rightarrow O(^3P) + 2O_2$  при комнатной температуре.

### Практическая ценность работы

Кинетическая модель КИЛ, дополненная измеренными значениями констант скоростей процессов, моделью диссоциации молекулярного йода и процессами, описывающими динамику колебательного возбуждения  $O_2$ , позволяет надежно прогнозировать выходные параметры КИЛ на основе моделирования. Это существенно снизит стоимость разработки КИЛ с выходной мощностью генерации свыше 10 кВт, в котором затраты на оптимизацию путем систематических экспериментов очень высоки.

Найденный диапазон значений безразмерных параметров подобия, при которых достигается высокая степень возбуждения кислорода в газожидкостных ГСК, позволяет выбирать оптимальные режимы работы генераторов.

Показано, что молекула  $CO_2$  не замедляет скорость диссоциации  $I_2$  и не ускоряет скорость диссипации запасённой в синглетном кислороде энергии в

активной среде КИЛ. Углекислый газ может быть использован в качестве буферного газа в лазере. Использование дешёвого углекислого газа, вместо гелия или азота, позволит снизить стоимость лазерной энергии КИЛ.

### На защиту выносятся следующие положения

1. Впервые определено количественное содержание колебательно-возбуждённого кислорода в среде КИЛ с использованием эмиссионной методики. Доля колебательно-возбуждённых молекул синглетного кислорода на первом колебательном уровне от общей массы молекул  $O_2(a^1\Delta)$  на выходе химического генератора высокого давления достигает 2 %, что на порядок превышает ее равновесное значение. В активной среде КИЛ приблизительно 20 % молекул  $O_2(b^1\Sigma)$  находятся на первом колебательном уровне и 10 % – на втором. Среднее число колебательных квантов, приходящихся на каждую из молекул  $O_2(X^3\Sigma)$ ,  $O_2(a^1\Delta)$  и  $O_2(b^1\Sigma)$ , достигает 0,3-0,4.
2. Разработанный двухстадийный механизм диссоциации  $I_2$  в активной среде КИЛ, в котором промежуточными состояниями служат нижние электронно-возбуждённые состояния молекулярного йода  $A^3\Pi_u$  и  $A^3\Pi_u$ , удовлетворительно описывает наблюдаемые темпы диссоциации  $I_2$  в кислородно-йодной среде. На первой стадии промежуточные состояния заселяются в процессах с участием колебательно-возбуждённых молекул синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta, v)$ :
 
$$O_2(a^1\Delta, v=1) + I_2(X^1\Sigma) \rightarrow O_2(X^3\Sigma) + I_2(A^3\Pi_u)$$

$$O_2(a^1\Delta, v=2) + I_2(X^1\Sigma) \rightarrow O_2(X^3\Sigma) + I_2(A^3\Pi_u).$$
 Атомарный йод образуется на второй стадии в процессе:
 
$$I_2(A^3\Pi_u, A^3\Pi_u) + O_2(a^1\Delta) \rightarrow O_2(X^3\Sigma) + 2 I.$$
3. Эффективная наработка  $O_2(a^1\Delta)$  в газожидкостных генераторах со степенью возбуждения кислорода более 50 % лежит в области изменения безразмерных параметров подобия:  $A \leq 20$ ,  $Q < 0,1$ . Параметр  $A$  определяется отношением скорости химической реакции в растворе к скорости переноса ионов  $NO_2^-$  из глубины раствора к поверхности. Параметр  $Q$  определяется отношением скорости релаксации  $O_2(a^1\Delta)$  в газовой фазе к скорости выработки хлора.
4. Квантовый выход молекул  $O_2(a^1\Delta)$  в реакции  $O(^1D) + N_2O \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma) + N_2$ , измеренный с использованием импульсного лазерного фотолиза смеси  $N_2O$ -Ar на длине волны 193 нм, близок к 100 %. Квантовый выход  $O_2(a^1\Delta)$  в реакции  $O(^3P$  или  $^1D) + NO_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta, X^3\Sigma) + NO$  не превышает 10 %. Замедление скорости спада концентрации  $O_2(a^1\Delta)$  при добавлении  $NO_2$  в среду КИЛ с электроразрядным генератором синглетного кислорода обусловлено не дополнительным притоком  $O_2(a^1\Delta)$  в этой реакции, а удалением избытка атомов  $O(^3P)$ .
5. Значения констант скоростей реакций  $I(^2P_{1/2}) + O(^3P)$  и  $I(^2P_{1/2}) + O_3$ , определённых на основе моделирования кинетики вторичных процессов в смесях  $N_2O$ - $I_2$ - $N_2$ - $CO_2$  и  $O_3$ - $I_2$ -Ar, инициируемых УФ лазерным фотолизом, равны  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и  $(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  соответственно. Дезак-

тивация  $I(^2P_{1/2})$  на  $O(^3P)$  является одним из основных каналов потерь запасённой энергии в активной среде КИЛ с электроразрядным генератором  $O_2(a^1\Delta)$ . Вклад процесса  $I(^2P_{1/2})+O_3$  в убыль электронной энергии тем больше, чем выше давление кислорода на выходе электроразрядного генератора  $O_2(a^1\Delta)$ .

6. Величина константы скорости реакции  $I(^2P_{1/2})+N_2O_4$  составляет  $(3,7\pm 0,5)\times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> при температуре газа  $T=293$  К, что почти на два порядка величины больше, чем для реакции  $I(^2P_{1/2}) + NO_2 - (2,9 \pm 0,3)\times 10^{-15}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Скорость тушения  $I(^2P_{1/2})$  на  $N_2O_4$  при комнатной температуре превалирует над скоростью дезактивации на  $NO_2$  при существующем равновесии между  $NO_2$  и димером  $N_2O_4$ . Вклад  $N_2O_4$  в тушение  $I(^2P_{1/2})$  незначительный при  $T\geq 320$  К и давлении  $NO_2+N_2O_4 \leq 8$  Тор. Величина константы скорости реакции  $I(^2P_{1/2})+N_2O$  не зависит от температуры в интервале  $T=293-378$  К и равна  $(1,3 \pm 0,1)\times 10^{-15}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>.
7. Величина константы скорости дезактивации синглетного кислорода в процессе  $O(^3P)+O_2(a^1\Delta)+O_2\rightarrow O(^3P)+2O_2$ , измеренная с использованием импульсного лазерного фотолиза смеси  $O_3-O_2-Ar$ , равна  $(1,1\pm 0,1)\times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>с<sup>-1</sup> при  $T=300$  К.

#### **Апробация работы**

Результаты работы доложены на 4-ой Европейской конференции по атомной и молекулярной физике, Латвия, Рига, 1992 год; на третьем международном семинаре "Йодный лазер и его приложения", ЧССР, Бехин, 1992 год; на IV Международных Харитоновских тематических научных чтениях, Россия, Саров, 2002г.; International Conference "Laser Optics", St. Petersburg, Russia, 2003; Photonics West, San-Jose, USA, 2006; XV International Symposium on Gas Flow and High-Power Lasers, Prague, Czech Republic, 2004; 36<sup>th</sup> AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference, Toronto, Ontario, Canada, 2005; Photonics West, San-Jose, USA, 2007; на научных семинарах ФИАН и Самарского филиала ФИАН.

#### **Публикации**

Результаты диссертации опубликованы в 25 печатных работах. Список работ приведен в конце автореферата.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Общий объем диссертации 245 страницы, в том числе 10 таблиц и 55 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 259 наименований.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении проведен обзор литературы, сформулированы цели диссертации, приведено краткое содержание глав диссертации.

В первой главе разработана теоретическая модель газожидкостных генераторов синглетного кислорода. Она пригодна для описания различных типов ГСК, работающих в турбулентных режимах, когда процессы массопереноса интенсифицированы и наиболее высока их производительность. Разработанная расчётная модель ХГСК включает в себя: процессы массопереноса

хлора к поверхности контакта фаз газ-жидкость; абсорбцию и диффузию  $\text{Cl}_2$  в растворе; наработку  $\text{O}_2(a)$  в жидкофазной реакции и его диффузию к поверхности раздела и десорбцию его в газовую фазу; релаксацию СК как в жидкой, так и в газовой фазах и турбулентный перенос реагентов из глубины раствора к поверхности. Здесь и далее  $\text{O}_2(X)$ ,  $\text{O}_2(a)$  и  $\text{O}_2(b)$  обозначают молекулярный кислород в электронных состояниях  $X^3\Sigma$ ,  $a^1\Delta$  и  $b^1\Sigma$  соответственно. Нарботка  $\text{O}_2(a)$  в жидкофазной реакции и его выход в газовую фазу описывались моделью поверхностной реакции, описанной ранее в работе [5]. Массоперенос в турбулентном газожидкостном потоке описывался с помощью коэффициентов массоотдачи  $\beta$ , широко используемых в химической технологии. Эти коэффициенты определяются экспериментальным путем и представляются через безразмерный параметр подобия: число Шервуда -  $Sh = d\beta/D$  ( $d$  - характерный масштаб газовой или жидкой фазы,  $D$  - коэффициент диффузии).

Система уравнений, представленная в данной главе, позволяет проводить самосогласованный расчёт различных типов ХГСК. В силу того, что полная система уравнений содержит большое число переменных и физических величин, встала трудность в интерпретации результатов численных расчётов. С целью упрощения задачи были рассмотрены ряд интересных в практическом отношении предельных режимов. В этих случаях задачу со многими размерными параметрами удалось свести к задаче с несколькими безразмерными параметрами подобия. Использование безразмерных параметров подобия позволило провести общий анализ всех типов ГСК и очертить диапазоны их значений, при которых достигается эффективная наработка синглетного кислорода.

Например, параметром подобия  $B = \beta_{жс}[\text{HO}_2^-]_0 / (2\beta_2[\text{Cl}_2]_2)$  - характеризующим дисбаланс потоков реагентов к поверхности, где протекает химическая реакция, и параметром  $b = \beta_2 / (\beta_s)_0$  очерчиваются режимы работы генераторов, при которых истощения поверхности раствора ионами  $\text{HO}_2^-$  не происходит и выход СК из раствора максимален. Здесь  $\beta_{жс}$ ,  $\beta_2$  - коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах соответственно,  $(\beta_s)_0$  - коэффициент поверхностного переноса хлора при неистощенной поверхностной концентрации ионов  $[\text{HO}_2^-]_0$ ,  $[\text{Cl}_2]_2$  - концентрация молекул хлора в газовой фазе. Истощение поверхностной концентрации ионов незначителен при  $B > 0,2$  и  $b > 1$ .

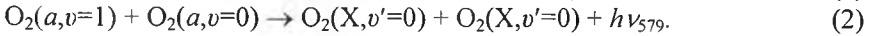
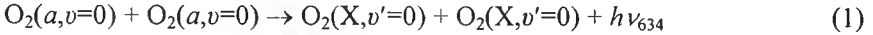
Диапазон изменения параметров  $A = 1/(Bb) \leq 20$  и  $Q < 0,1$  соответствует эффективной наработке кислорода со степенью возбуждения более 50 %. Параметр  $A$  определяется как отношение скорости химической реакции в растворе к скорости переноса ионов  $\text{HO}_2^-$  из глубины раствора к поверхности. Параметр  $Q$  определяется как отношение скорости релаксации  $\text{O}_2(a)$  в газовой фазе к скорости выработки хлора.

Проведены расчёты доли СК и доли неутрализованного хлора на выходе насадочных и барботажных ГСК. Проведен их сравнительный анализ. Было проведено сравнение теории с экспериментом на примере барботажного



ГСК. Наблюдалось хорошее соответствие между расчётными и экспериментальными выходными параметрами ГСК.

Во второй главе приведены результаты измерений доли колебательно-возбуждённых молекул  $O_2$  в газовом потоке на выходе ХГСК и в активной среде ХКИЛ. Регистрация колебательно-возбуждённого кислорода представляет собой сложную проблему из-за отсутствия у молекулы  $O_2$  собственного дипольного момента. Для измерений доли колебательно-возбуждённых молекул  $O_2$  в газовом потоке на выходе ХГСК использовалась экспериментальная методика, основанная на сравнении интенсивностей полос люминесценции димоля кислорода с центрами на длинах волн  $\lambda=634$  и  $579$  нм:



Полоса излучения с  $\lambda=579$  нм принадлежит димолу кислорода, образованному из двух молекул синглетного кислорода, одна из которых колебательно возбуждена с  $v=1$ . Населенность колебательно-возбуждённых молекул синглетного кислорода  $O_2(a,v=1)$  на выходе ХГСК определялась из сравнения интенсивностей полос излучения димоля кислорода на этих полосах с использованием известных из литературы [6] значений констант скоростей процессов  $K_1$  и  $K_2$ .

Для генерации синглетного кислорода был использован струйный ГСК при давлении газа в генераторе 85 Тор, температуре раствора  $-10^\circ\text{C}$ , скорости струй 20 м/с и расходе хлора 10 ммоль/с. Доля  $O_2(a)$  в газовом потоке на выходе ГСК составляла  $\approx 65\%$ , а степень утилизации хлора превышала 90 %. В измерительной ячейке давление и скорость газа составляли 70 Тор и 30 м/с соответственно. Очевидно, что отношение скоростей процессов (1) и (2) равно отношению экспериментально измеренных интенсивностей излучения  $I_{579}$  и  $I_{634}$  на длинах волн 579 и 634 нм соответственно:

$$\frac{K_2 N_{a,1} N_{a,0}}{K_1 N_{a,0} N_{a,0}} = \frac{I_{579}}{I_{634}},$$

где  $N_{a,0}$ ,  $N_{a,1}$  - концентрация СК с колебательным квантовым числом  $v=0$  и  $v=1$  соответственно. Экспериментально найденное отношение интенсивностей полос излучения с центрами на длинах волн  $\lambda=634$  и  $579$  нм составило  $I_{579}/I_{634} \approx 0,02$ . В работе [6] приведено отношение констант скоростей данных процессов как  $K_2/K_1=0,93$ . Подставляя эти величины в отношение скоростей процессов (1) и (2), легко находится относительная колебательная заселённость синглетного кислорода на выходе струйного генератора:  $N_{a,1}/N_{a,0} \approx 0,02$ .

Таким образом, около 2 % молекул синглетного кислорода на выходе генератора колебательно возбуждённые. Температура газового потока в измерительной ячейке определялась из распределения интенсивности излучения кислорода по вращательным линиям в полосе вблизи 762 нм. Оценённая данным способом температура составила 350 К. При этой температуре газа равновесная концентрация колебательно-возбуждённого кислорода на порядок ниже измеренной величины.

Колебательно-возбуждённый кислород в активной среде ХКИЛ был заре-

гистрирован в проточной камере низкого давления с использованием эмиссионной методики на основе анализа спектров люминесценции молекул  $O_2$  на электронно-колебательно-вращательных переходах  $O_2(b, v'=i) \rightarrow O_2(X, v''=i) + h\nu$  ( $i=0, 1$  и  $2$ ). Исследовалась газовая смесь, близкая по составу к активной среде ЖКИЛ. Измерения показали, что спектр её излучения в области длин волн  $\lambda=480\div 820$  нм представлен в основном широкополосным излучением молекулярного йода с максимумом интенсивности при  $\lambda \approx 570$  нм. Его излучение перекрывает ряд полос люминесценции кислорода. В области длин волн  $\lambda=750\div 800$  нм интенсивность излучения йода слабее интенсивности излучения кислорода на переходах  $O_2(b, v'=i) \rightarrow O_2(X, v''=i) + h\nu$  ( $i=0, 1$  и  $2$ ). На рис. 1 представлены значения интенсивностей сигналов  $I$  регистрирующей аппаратуры в интервале значений длин волн  $\lambda = 757\div 785$  нм для двух значений начальной доли молекулярного йода  $\eta_{I_2} = G_{I_2}/G_{Cl_2}$ : для верхней кривой  $\eta_{I_2} = 0,83$  %, для нижней кривой  $\eta_{I_2} = 0,31$  % ( $G_{I_2}$ ,  $G_{Cl_2}$  – расходы  $I_2$  и  $Cl_2$  соответственно). Давления в газовом потоке составляли  $P_g \approx 35$  Тор и  $P_c \approx 3$  Тор в ГСК и в измерительной ячейке соответственно. Точка наблюдения располагалась на расстоянии  $L_c = 5$  см от среза соплового блока вдоль по потоку. На рисунке символами  $R(bi-Xi)$  и  $P(bi-Xi)$  обозначены контуры  $R$  и  $P$  вращательных ветвей для трех электронно-колебательно-вращательных переходов  $O_2(b, v'=i) \rightarrow O_2(X, v''=i) + h\nu$  ( $i$  – номер колебательного уровня). Регистрация спектров излучения производилась с разрешением по длинам волн  $0,5$  нм.

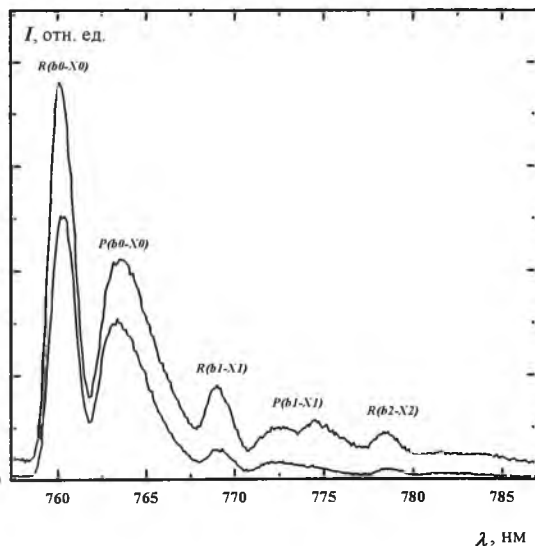


Рис. 1. Интенсивность излучения  $I$  в относительных единицах в зависимости от длины волны  $\lambda$  при следующих условиях:  $N_2:O_2:H_2O = 100:100:4$ ,  $P_g \approx 35$  Тор,  $P_c = 3$  Тор,  $L_c = 5$  см, доля йода  $\eta_{I_2} = 0,83$  % для верхней кривой и  $\eta_{I_2} = 0,31$  % для нижней кривой.  $R(bi-Xi)$ ,  $P(bi-Xi)$  – контуры  $R$  и  $P$  полос излучения молекулы кислорода  $O_2(b, v'=i) \rightarrow O_2(X, v''=i) + h\nu$ , где  $i$  – номер колебательного уровня.

Анализ спектров люминесценции молекул кислорода на электронно-колебательно-вращательных переходах  $O_2(b, v'=i) \rightarrow O_2(X, v''=i)$  ( $i=0, 1$  и  $2$ ) показал, что  $\approx 22\%$  молекул  $O_2(b)$  колебательно возбуждены с  $v=1$  и  $\approx 10\%$  – с  $v=2$ . Показано, что в ходе быстрого ЕЕ-обмена энергией колебательное воз-

буждение практически равномерно распределяется между молекулами  $O_2$ , находящимися в электронных состояниях  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ . Доли колебательно-возбуждённого синглетного кислорода на первом  $\eta_{a1}$  и втором  $\eta_{a2}$  уровнях находятся из следующих приближенных соотношений:  $\eta_{b1} \approx \eta_{a1} \exp(114/T)$  и  $\eta_{b2} \approx \eta_{a2} \exp(229/T)$ . Здесь  $\eta_{ai} = N_{ai}/N_{O_2}$  и  $\eta_{bi} = N_{bi}/N_{O_2}$  - доли колебательно-возбужденных молекул  $O_2(a, v=i)$  и  $O_2(b, v=i)$ ,  $N_{O_2}$  - общая концентрация молекул кислорода. Отсюда их максимальные значения составляют  $\eta_{a1} \approx 17\%$  и  $\eta_{a2} \approx 6\%$ . Средний запас колебательных квантов в исследуемой кислородно-йодной среде составляет  $\eta_v = \sum_n n \eta_n \approx 30-40\%$  ( $\eta_n$ -доля колебательно-возбужденного  $O_2$  на  $n$ -ом колебательном уровне,  $n=1, 2, 3 \dots$ ).

В главе 3 представлены результаты исследований кинетических процессов в кислородно-йодной среде, направленных на выявление роли нижних электронно-возбуждённых состояний йода  $I_2(A', A)$  в диссоциации молекулярного йода. Также исследуется роль реакции  $I_2 + O_2(b)$  в диссоциационном процессе на иницирующей стадии. Здесь и далее  $I, I^*$  - атом йода в состояниях  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$ ;  $I_2(X), I_2(A'), I_2(A), I_2(B)$  - молекула йода в состояниях  $X^1\Sigma, A^3P_{2u}, A^3P_{1u}, B^3P_0$ . Проточная камера в паре с ХГСК использовались для изучения вкладов реакции  $O_2(b) + I_2$  и электронно-возбуждённых молекул  $I_2(B)$  в диссоциацию молекулярного йода. Излучение среды на переходах  $I^* \rightarrow I, O_2(b) \rightarrow O_2(X)$  и  $I_2(B) \rightarrow I_2(X)$  регистрировалось для получения зависимостей относительных концентраций электронно-возбуждённых частиц  $I^*, O_2(b)$  и  $I_2(B)$  вдоль координаты по потоку. Для этого фотодетекторы монтировались на подвижной платформе.

Газовый канал в проточной камере имел поперечное сечение  $5 \text{ см} \times 1,5 \text{ см}$ . На расстоянии  $16 \text{ см}$  от выхода струйного ГСК располагались йодные сопла. На выходе соплового блока сформировывались чередующиеся йодные и кислородные плоскопараллельные газовые струи с одинаковыми поперечными сечениями  $2,5 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$ . Начальные скорости кислородных и йодных струй также были одинаковыми. Поэтому начальные локальные концентрации  $I_2$  в йодном потоке были только в два раза выше, чем в полностью перемешанном потоке. Расход хлора  $Cl_2$  во всех экспериментах выбирался равным  $G_{Cl_2} = 2,5 \text{ ммоль/с}$ . Доля  $O_2(a)$  на выходе ХГСК была  $\eta_a = N_a/N_{O_2} \approx 60 \pm 10\%$ . ( $N_a$  - концентрация СК). Утилизация  $Cl_2$  в генераторе превышала  $95\%$ .

$CO_2$  подходящая молекула, чтобы изучать роль  $O_2(b)$  в диссоциационном процессе, так как с одной стороны она хорошо тушит  $O_2(b)$  ( $6,1 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ), а с другой стороны она слабо тушит  $O_2(a)$  и  $I^*$ . Добавление  $CO_2$  должно будет уменьшать скорость диссоциации  $I_2$ , если только  $O_2(b)$  активно участвует в диссоциационном процессе. На рис. 2 показаны распределения концентраций возбуждённых атомов йода вдоль по потоку для различных разбавок кислорода азотом а) и углекислым газом б) при относительных содержаниях паров воды  $\eta_w = N_w/N_{O_2} = 3\%$  и йода  $\eta_{I_2} = 0,28\%$  ( $N_w$ -концентрация паров воды). Мак-

симальные значения концентраций  $I^*$  почти не зависят от степени разбавления кислорода азотом до соотношений  $N_2:O_2=3:1$  (рис. 2а). Положения максимумов сдвигаются вниз по потоку при увеличении степени разбавления. Это вызвано влиянием тепловыделения на распределение скорости газа в камере. С увеличением расхода буферного газа средняя скорость газа несколько возрастает из-за уменьшающего влияния тепловыделения.

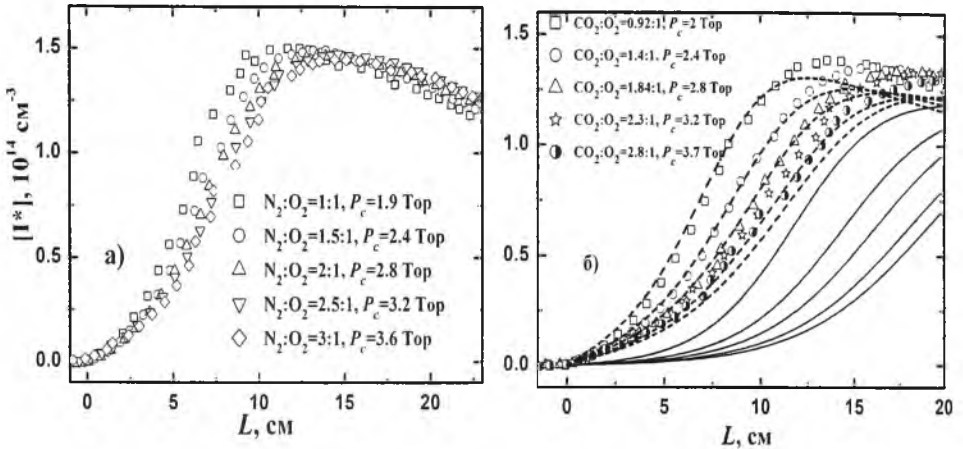
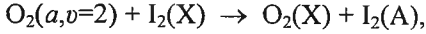
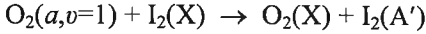


Рис. 2. Распределения концентраций возбужденных атомов йода  $[I^*]$  вдоль координаты по потоку  $L$  для  $\eta_{I_2}=0,28\%$  и  $\eta_{O_2}=3\%$  при разбавлении кислорода азотом  $N_2$  (а) или углекислым газом  $CO_2$  (б). Символы - эксперимент; сплошные линии - расчёт по модифицированной стандартной модели; пунктирные линии - расчёт по  $O_2(a,v) + I_2(A', A)$  модели.

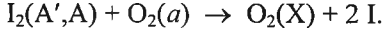
Распределения концентраций  $I^*$  вдоль координаты по потоку для нескольких значений разбавок кислорода углекислым газом  $CO_2$  показаны на рис. 2б. Сдвиг максимумов в распределениях концентраций  $I^*$  вдоль по потоку при увеличении разбавления заметно больше для  $CO_2$ , чем  $N_2$ . Добавление  $CO_2$  уменьшает скорость диссоциации  $I_2$  при  $\eta_{I_2}=0,28\%$ . Однако, сдвиг максимумов в распределениях концентраций  $I^*$  вдоль координаты по потоку становится малозаметным при  $\eta_{I_2} \geq 1\%$ .

Это обусловлено тем, что скорость диссоциации ускоряется при увеличении  $\eta_{I_2}$ . В этом случае, скорости процессов, замедляющих диссоциацию, с участием  $CO_2$  намного меньше скорости диссоциации. Оптимальное содержание йода в среде КИЛ  $\eta_{I_2} \geq 1\%$ . В этом случае добавление углекислого газа не приводит к замедлению диссоциации  $I_2$  и он может использоваться в качестве буферного газа в КИЛ.

В данной диссертационной работе развита модель диссоциации  $I_2$ , в которой промежуточными состояниями служат нижние электронно-возбуждённые состояния  $I_2(A', A)$ , заселяемые при столкновениях с колебательно-возбуждёнными молекулами синглетного кислорода в процессах:



с константами скоростей процессов  $2 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и  $3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  соответственно. Атомарный йод образуется на второй стадии в процессе:



В дальнейшем эта модель обозначается как « $\text{O}_2(a, v) + \text{I}_2(\text{A}', \text{A})$  модель».

Расчёты распределений концентраций возбужденных йодных атомов  $\text{I}^*$  вдоль координаты по потоку  $L$  с использованием  $\text{O}_2(a, v) + \text{I}_2(\text{A}', \text{A})$  модели показаны на рис. 2 и 3. Как видно из данных рисунков, кинетический расчёт с развитой моделью диссоциации удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными в широком диапазоне изменения состава среды. Сдвиг максимумов расчётных концентраций вправо (пунктирные линии) на рис. 2б обусловлен тушением колебательно-возбуждённых молекул  $\text{O}_2$  на  $\text{CO}_2$ .

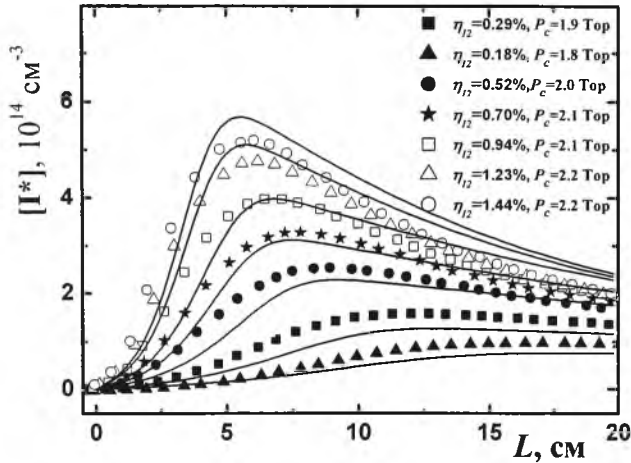


Рис. 3. Распределение концентраций  $\text{I}^*$  вдоль координаты по потоку при  $\eta_w=3\%$  и  $\text{O}_2:\text{N}_2=1:1$ . Сплошными кривыми представлены результаты расчётов по  $\text{O}_2(a, v) + \text{I}_2(\text{A}', \text{A})$  модели диссоциации  $\text{I}_2$ . Расчётные кривые смещаются вниз с уменьшением  $\eta_{\text{I}_2}$ .

В стандартном кинетическом пакете (СКП) для ХКИЛ диссоциация на иницирующей стадии обеспечивается процессом



с константой скорости реакции  $K_3=7 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Промежуточным состоянием  $\text{I}_2^*$  в СКП служит молекула  $\text{I}_2$  в основном электронном состоянии с колебательными квантовыми числами  $v \geq 23$ . Прямыми измерениями показано [7], что значение константы  $K_3$  как минимум на один порядок ниже. В работе [7] предложена модифицированная стандартная модель диссоциации. В этой модели иницирование диссоциации обеспечивается процессом



с константой скорости реакции  $K_4=3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [8].

Кроме того, феноменологические значения констант скоростей процессов дезактивации промежуточного состояния  $\text{I}_2^*$ , представленные в СКП, были заменены на значения констант скоростей тушения колебательно-возбуждённого йода, полученные в работе [9] ( $K_{\text{O}_2}=5,6 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{N}_2\text{O}}=1,3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ). Величина константы скорости тушения  $\text{I}_2^*$  на  $\text{CO}_2$  не

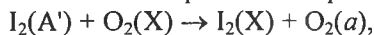
известна. Предполагается, что ее значение близко к значению как и для  $O_2$ . В расчётах полагалось, что  $K_{CO_2} = 6 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$

Расчёты показали, что скорость диссоциации сильно зависит от вероятностей возбуждения колебательных уровней йода с выше  $v \geq 23$  в процессе



Величина вероятности возбуждения  $\gamma_{5,v \geq 23}$  являлась искомым параметром. Наилучшее совпадение расчётных распределений  $[I^*]$  вдоль координаты по потоку с экспериментальными было получено при значении  $\gamma_{5,v \geq 23} = 0,4$ . Результаты расчётов с использованием данной модели диссоциации  $I_2$  представлены на рис. 2б. Как видно из рисунка, не удается подобрать варьируемые параметры так, чтобы получить удовлетворительное согласие расчётных и экспериментальных результатов во всем диапазоне изменений составов среды. Расчёты, проведенные с использованием модифицированной стандартной модели, показывают сильную зависимость скорости диссоциации йода от содержания углекислого газа  $CO_2$  в кислородно-йодной среде, что противоречит эксперименту. Показывается, что вклад  $O_2(b)$  в диссоционный процесс незначительный.

Для изучения кинетики дезактивации  $I_2(A')$  в присутствии  $CO_2$ ,  $Ag$  и  $I_2$  использовались импульсное УФ лазерное возбуждение для наработки  $I_2(A')$  и лазерно-индуцированная флуоресценция для измерения относительной населенности  $I_2(A')$ . Измерения показали, что константы скорости дезактивации  $I_2(A')$  –  $2,7 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  на  $Ag$ ,  $6 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  на  $O_2$  и  $4,8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  на  $I_2$  находятся в хорошем согласии с ранее измеренными значениями, приведенными в работах [10,11]. Измеренное значение константы скорости процесса дезактивации  $I_2(A')$  на  $CO_2$  равняется  $(8,5 \pm 0,9) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Интересно заметить, что значение константы скорости тушения  $I_2(A')$  на  $O_2$  выше значений констант скоростей тушения на  $CO_2$  и  $H_2O$  ( $3,4 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [11]). На основании этого факта можно предположить, что высокая скорость тушения  $I_2(A')$  на  $O_2$  обусловлена ЕЕ-передачей энергии в процессе



где могут образовываться также колебательно-возбуждённые продукты.

Концентрации возбуждённых молекул йода  $I_2(B)$  в среде КИЛ, оценённые из анализа спектров излучения кислородно-йодной среды на переходе  $I_2(B-X)$ , оказались относительно низкими  $[I_2(B)] = (3-4) \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ . В условиях проводимых экспериментов молекула  $I_2(B)$  диссоциирует на атомы практически при первом столкновении. Однако, концентрация молекул  $I_2(B)$  слишком мала, чтобы обеспечить наблюдаемые темпы образования атомов йода. Поэтому, канал диссоциации  $I_2$ , идущий с образованием  $I_2(B)$ , дает незначительный вклад в процесс наработки атомов йода.

В данной главе предложен механизм возбуждения  $I_2(B)$  в зоне и за зоной диссоциации. В обоих случаях молекулы йода в нижних электронно-возбуждённых состояниях  $I_2(A',A)$  являются промежуточными в процессе формирования  $I_2(B)$ . В зоне диссоциации они заселяются в столкновениях  $I_2(X)$  с колебательно-возбуждённым кислородом  $O_2(a,v)$ . За зоной диссоциа-

ции промежуточное состояние образуется в ходе рекомбинации атомов I.

В четвертой главе теоретически исследуется вопрос о влиянии гетерогенной дезактивации электронной энергии в лазерной кювете в процессах:



на инверсные и энергетические характеристики КИЛ. Темп релаксации в этих процессах определяется, во-первых, вероятностями гетерогенного тушения синглетного кислорода  $\gamma_{\Delta}$  и электронно-возбуждённых атомов йода  $\eta_1$  и, во-вторых, переносом электронного возбуждения к стенкам. Для целого ряда легко доступных материалов  $\gamma_{\Delta} < 10^{-4}$ , поэтому потерями энергии при столкновениях СК со стенками можно пренебречь. Вероятность гетерогенной релаксации I\* может быть близкой к единице. Электронное возбуждение переносится к стенкам как кислородом, так и йодом. Перенос энергии йодом незначителен в силу низкой его концентрации (доля йода в кислороде  $\approx 1\%$ ). Быстрая передача электронной энергии от кислорода к йоду приводит к существенному росту темпа гетерогенной релаксации по следующему механизму. Электронное возбуждение переносится к стенкам высококонцентрированной компонентой синглетным кислородом. У поверхности стенки электронное возбуждение передается к атомам йода, которые с высокой вероятностью теряют свое возбуждение при столкновениях со стенками лазерной кюветы.

В расчётной модели полагалось, что лазерная кювета представляет собой плоский канал постоянного сечения с высотой  $h$ . На входе в кювету заданы скорость газа  $U$ , температура  $T$ , давление  $P$ , расход кислорода  $g_{\text{ox}}$ , доли компонентов среды в потоке  $\eta_i = g_i / g_{\text{ox}}$ , где  $g_i$  - расход  $i$ -го компонента. Предполагалось, что смешение потоков кислорода и молекулярного йода происходит мгновенно, а гидравлические потери давления отсутствуют. В расчётах использовался механизм диссоциации  $\text{I}_2$ , описанный в стандартном кинетическом пакете ХКИЛ [12]. Быстрая резонансная реакция



устанавливает квазиравновесную относительную концентрацию возбуждённых атомов йода  $\eta_{1^*}$  как в ядре потока, так и у поверхности стенок кюветы

$$\eta_{1^*} = \frac{\eta_1}{1 + (1 - \eta_{\Delta}) / (K_{\text{eq}} \eta_{\Delta})} \quad (9)$$

Очевидно, что в стационарном случае поток электронного возбуждения к стенке равен числу потушенных атомов I\* на единице площади поверхности в единицу времени

$$v_1 \eta_1 \eta_{1^*}^s / 4 = \beta_g (\eta_{\Delta} - \eta_{\Delta}^s) \quad (10)$$

Здесь  $\beta_g = Nu D_{\Delta} / h$ ,  $Nu$  - число Нуссельта,  $D_{\Delta}$  - коэффициент диффузии кислорода в смеси,  $\eta_b$ ,  $\eta_{1^*}$  - доли атомарного йода в состояниях  ${}^2P_{3/2}$  и  ${}^2P_{1/2}$  соответственно,  $\eta_{1^*}^s$ ,  $\eta_{\Delta}^s$  - доли соответствующих компонентов у поверхности стенок кюветы;  $v_1$  - тепловая скорость атомов йода.

Из уравнений (9) и (10) можно получить следующее квадратное уравне-

ние для доли синглетного кислорода у поверхности стенки  $\eta_{\Delta}^s$ :

$$(K_{eq} - 1) (\eta_{\Delta}^s)^2 + [A_g K_{eq} - (K_{eq} - 1) \eta_{\Delta} + 1] \eta_{\Delta}^s - \eta_{\Delta} = 0,$$

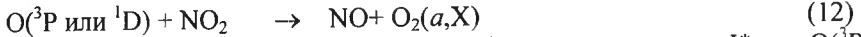
где  $K_{eq} = 0,75 \exp(402/T)$  – константа равновесия реакции (8);  $A_g = v_1(T_w) \gamma_1 \eta / (4\beta_g)$  – безразмерный параметр подобия, представляющий собой отношение скорости релаксации электронного возбуждения в реакции (7) к темпу его переноса к поверхности кюветы;  $v_1(T_w)$  – тепловая скорость атомов йода при температуре стенки. При  $A_g \gg 1$  темп релаксации электронного возбуждения лимитируется его переносом от ядра потока к стенке (диффузионный режим), при  $A_g \ll 1$ , наоборот, скорость тушения лимитируется реакцией (7) (кинетический режим). Так при давлении газа в кювете  $P \approx 1$  Тор,  $h \approx 1$  см,  $T \approx 300$  К и при  $\gamma_1 = 1$  параметр  $A_g \ll 1$ . Для этого случая эффективную вероятность тушения  $O_2(a)$  на стенке  $\gamma_{\Delta}^{ef}$  найдем из равенства потоков к стенке СК и электронно-возбужденных атомов йода, претерпевающих тушение:  $v_1 \gamma_1 N_{I^*}/4 = v_{ox} \gamma_{\Delta}^{ef} N_{O_2}/4$ , где  $v_{ox}$  – тепловая скорость молекул кислорода;  $N_{I^*}$  – концентрация  $I^*$ . Отсюда находим, что  $\gamma_{\Delta}^{ef} = \gamma_1 \eta_{I^*} v_1 / \eta_{\Delta} v_{ox} \approx \gamma_1 \eta_{I^*}$ . Если учесть, что  $\eta_{I^*} \approx 0,01$ , то при  $\gamma_1 \approx 1$  эффективная вероятность гетерогенной релаксации  $O_2(a)$  в активной среде может быть весьма высокой:  $\gamma_{\Delta}^{ef} \approx 0,01$ .

Расчёты показали, что потери запасённой в СК энергии по данному механизму могут быть сравнимы с её потерями в газовой фазе. Скорость переноса электронного возбуждения к стенкам падает с ростом высоты канала как  $1/h^2$  в диффузионном режиме и как  $1/h$  в кинетическом режиме. Очевидно, что увеличение высоты канала может являться одним из способов, позволяющих уменьшать отрицательное воздействие данного канала потерь на работу лазера. Другим способом может являться использование таких материалов стенки, на которых вероятность гетерогенной релаксации электронно-возбуждённых атомов йода  $\gamma_1 < 0,1$ . В этом случае, как показывают расчёты, влияние данного канала потерь становится несущественным. Гетерогенный процесс (7) необходимо учитывать при измерениях температуры газа в активной среде кислородно-йодного лазера. Релаксация электронной энергии на поверхности измеряющего элемента может привести к существенному завышению температуры газа в активной среде КИЛ.

В главе 5 представлены результаты использования импульсного лазерного фотолиза на длине волны 193 нм для изучения кинетики фотохимических реакций в смеси  $N_2O-I_2-CO_2$ . Импульсный лазерный фотолиз (ИЛФ) использовался для инициирования фотохимических реакций. Временные зависимости концентраций компонентов среды были получены с помощью ЛИФ и эмиссионной спектроскопии. ИЛФ осуществлялся эксимерным лазером (Lambda Physik Compex Pro 102, длительность импульса 10 нс) на длинах волн 193 нм (ArF) или 248 нм (KrF).

Целями проводимых экспериментов были определение квантовых выходов синглетного кислорода в процессах:





и нахождение скорости дезактивации возбуждённых атомов  $\text{I}^*$  на  $\text{O}(^3\text{P})$ . Квантовый выход  $\text{O}(^1\text{D})$  при лазерном фотолизе молекул  $\text{N}_2\text{O}$  на длине волны 193 нм близок к 100%. Фото фрагмент  $\text{O}(^1\text{D})$  реагирует с  $\text{N}_2\text{O}$  практически с газокинетической константой скорости. В канале (11б) одним из продуктов может быть  $\text{O}_2(a)$ . Число молекул  $\text{O}_2(a)$ , образующихся в канале (11б), равняется

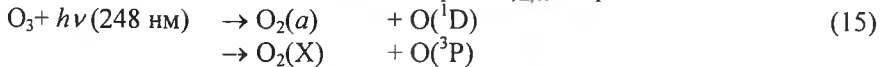
$$N_{\Delta}^{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\Delta E_{193} \lambda_{193}}{hc} \gamma_{116} \eta_{\Delta, 116}, \quad (13)$$

где  $\gamma_{116}$  – относительный выход канала (11б) (0,38) и  $\eta_{\Delta, 116}$  – квантовый выход  $\text{O}_2(a)$  в канале продуктов реакции (11б),  $\Delta E$  – энергия, поглощённая озоном в фотолизном объеме за время импульса. Энергии импульсов после прохождения лазерным лучом пустой ( $E_0$ ) и заполненной реагентом ( $E_a$ ) фотолизной ячейки определялись с помощью измерителя мощности лазерного излучения (OPHIR 10A-P-V2). Поглощённая средой энергия находилась из соотношения  $\Delta E = (E_0 - E_a) / (1 - \beta)$ , где  $\beta$  – коэффициент потерь на выходном окне. Типичные значения поглощённой энергии  $\Delta E$  были в пределах 5-15 мДж за один импульс при падающей энергии импульсов от 30 до 50 мДж.

Калибровка детектирующей аппаратуры для измерений концентраций  $\text{O}_2(a)$  осуществлялась с использованием ИЛФ смеси  $\text{O}_3\text{-N}_2$  на длине волны 248 нм (эксиммерный KrF лазер). Число молекул  $\text{O}_2(a)$ , образующихся при фотолизе  $\text{O}_3$ , определяется выражением

$$N_{\Delta}^{\text{O}_3} = \frac{\Delta E_{248} \lambda_{248}}{hc} \eta_{\Delta, 15}. \quad (14)$$

Квантовый выход синглетного кислорода  $\eta_{\Delta, 15}$  в процессе



близок к 0,9. Используя тот факт, что интенсивность излучения на длине волны 1268 нм прямо пропорциональна концентрации  $\text{O}_2(a)$ , то из отношения уравнений (13) и (14) может быть легко найдена искомая величина  $\eta_{\Delta, 116}$ :

$$\eta_{\Delta, 116} = \frac{I_{\text{N}_2\text{O}}}{I_{\text{O}_3}} \frac{\Delta E_{248} \lambda_{248}}{\Delta E_{193} \lambda_{193}} \frac{\eta_{\Delta, 15}}{\gamma_{116}} = 3,08 \frac{I_{\text{N}_2\text{O}}}{I_{\text{O}_3}} \frac{\Delta E_{248}}{\Delta E_{193}}, \quad (16)$$

где  $I_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $I_{\text{O}_3}$  – интенсивности регистрируемых сигналов при лазерном фотолизе  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_3$  соответственно. В таблице 1 представлены данные для определения квантового выхода  $\text{O}_2(a)$  в канале (11б). Обработка этих и не включенных в таблицу данных на основе уравнения (16) показала, что квантовый выход  $\text{O}_2(a)$  близок к единице  $\eta_{\Delta, 116} = 1,00 \pm 0,12$ . Дополнительная систематическая ошибка может быть вызвана неопределенностью измеренных ранее величин  $\eta_{\Delta, 15}$  и  $\gamma_{116}$ .

Таблица 1. Данные для определения квантового выхода  $O_2(a) - \eta_{\Delta,116}$ 

№	$I_{N_2O}$ , мВ	$I_{O_2}$ , мВ	$\Delta E_{193}$ , мДж	$\Delta E_{248}$ , мДж	$\eta_{\Delta,116}$
1	0,15	0,35	14,4	11,2	1,03
2	0,15	0,35	15,8	11,2	0,94
3	0,14	0,33	14,2	11,2	1,03
4	0,14	0,51	16	18,4	0,97
5	0,11	0,33	11	11,2	1,05
6	0,1	0,3	9,2	8,4	0,94
7	0,14	0,38	12,6	12,6	1,13
8	0,17	0,54	16,8	16,8	0,97
9	0,072	0,3	6,4	8,4	0,97
10	0,14	0,56	12,6	15,6	0,95

Фотолиз смеси  $N_2O-I_2-CO_2-Ag$  на длине волны 193 нм инициирует генерацию возбуждённых атомов йода  $I^*$  в последовательности вторичных фотохимических процессов. Атомарный йод образуется в ходе взаимодействия  $I_2$  с  $O(^3P)$ . Возбуждённые атомы йода  $I^*$  нарабатываются в ходе ЕЕ обменного процесса (8). Временные зависимости профилей интенсивностей излучения  $I^*$  детектировались для различных составов среды и удельных энергий лазерного импульса. Типичные профили интенсивностей излучения  $I^*$  показаны на рисунке 4 при общем давлении  $P_{tot}=50$  Тор,  $P_{N_2O}=16,7$  Тор,  $P_{I_2}=4,1$  мТор и удельной энергии лазерного импульса  $E=31,5$  мДж/см<sup>2</sup>. Эксперименты были проведены при большом избытке атомов  $O(^3P)$  над молекулярным йодом. Молекулы  $I_2$  полностью потреблялись в химической реакции за  $t \leq 100$  мсек. Спад в интенсивностях излучения  $I^*$  на рис. 4 обусловлен дезактивацией электронной энергии в процессе



Численное моделирование фотохимических процессов использовалось для анализа динамики профилей концентраций  $I^*$ . Наилучшее согласие расчётных и экспериментальных результатов было достигнуто при величине константы скорости реакции (17) равной  $K_{17}=(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>.

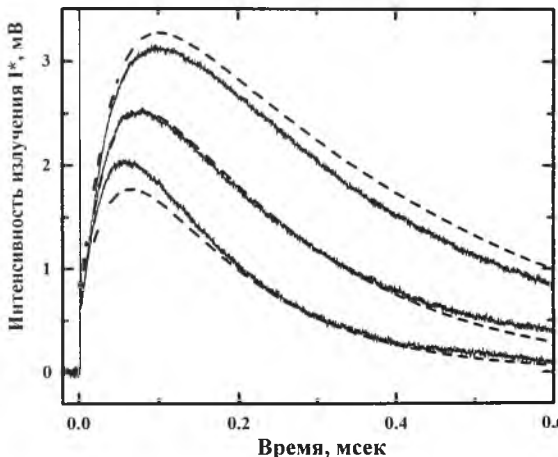


Рис. 4. Кривые зависимостей интенсивностей излучения  $I^*$  от времени после ИЛФ смеси  $N_2O-I_2-CO_2-Ag$  на длине волны 193 нм при  $P_{tot}=50$  Тор,  $P_{N_2O}=16,7$  Тор,  $P_{I_2}=4,1$  мТор,  $E=31,5$  мДж/см<sup>2</sup>. Давление  $CO_2$  варьировалось:  $P_{CO_2}=8,3, 16,7$  и  $33,3$  Тор соответственно для верхней, средней и нижней кривых. Пунктирными кривыми показаны результаты расчётов относительных концентраций  $I^*$  при  $K_{17}=1,2 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>.

Процесс тушения  $I^*$  на  $O(^3P)$  в активной среде ЭКИЛ подавляется удалением избыточного атомарного кислорода в реакции (12), в которой выделяется энергия соизмеримая с энергией возбуждения  $O_2(a)$ . Предполагалось, что процесс (12) может являться существенным каналом в генерации  $O_2(a)$ . Импульсный лазерный фотолиз  $NO_2$  на длинах волн 193 нм и 248 нм использовался для генерации  $O(^3P)$  или  $O(^1D)$ . Синглетный кислород не был обнаружен в реакции  $O(^3P)$  или  $O(^1D)$  с  $NO_2$ . Верхний предел значения квантового выхода  $O_2(a)$  в этом процессе, определяемого чувствительностью регистрируемой аппаратуры, не превышает  $<0,1$ .

Глава 6 посвящена результатам измерений констант скоростей тушения  $I^*$  на  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2O$  в интервале температур 293 – 381 К. Возбужденный атомарный йод нарабатывался импульсной лазерной фотодиссоциацией  $CF_3I$  на длине волны 248 нм. Излучение атомарного йода в ближней ИК-области на переходе  $I^* \rightarrow I$  детектировалось и использовалось для определения скорости дезактивации  $I^*$  на выбранных компонентах.

Процесс (17) вызывает быструю дезактивацию электронной энергии запасенной в  $O_2(a)$ . В работе [3] было показано, что темп дезактивации энергии падает при добавлении в газовый поток  $NO_2$  на выходе ЭГСК до места инжекции в поток молекулярного йода. В данной работе сделано заключение, что замедление темпов релаксации электронной энергии связано с удалением избытка  $O(^3P)$  в химической реакции (12). Оптимальное содержание добавляемого  $NO_2$  должно зависеть от скорости тушения  $I^*$  в процессах



Димер  $N_2O_4$  всегда сопровождает  $NO_2$ . Точно также оптимальное содержание молекул  $N_2O$ , добавляемых в лазерную среду ФКИЛ, будет зависеть от скорости дезактивации  $I^*$  на молекуле  $N_2O$  в процессе



Измерения констант скоростей данных процессов при повышенных температурах были выполнены по нескольким причинам. Во-первых, температура газа в послеразрядной зоне относительно высокая ( $>400$  К), и поэтому важно выявить температурную зависимость констант скоростей процессов. Во-вторых, содержание димера  $N_2O_4$  в смеси сильно убывает с увеличением температуры. Чтобы исключить влияние  $N_2O_4$  на измерения константы скорости процесса (18), эксперименты выполнены при температурах выше комнатной.

Измерение скорости дезактивации  $I^*$  на  $NO_2$  при комнатной температуре не проводилось, в виду того, что при этой температуре концентрация димеров  $N_2O_4$  относительно высокая и спад в излучении атомарного йода определялся в основном тушением на димере. При температурах газа  $T \geq 320$  К влиянием  $N_2O_4$  можно пренебречь. Величина константы скорости тушения  $I^*$  на  $NO_2$  не зависит от температуры в интервале  $T=320-381$  К, а ее среднее значение равно  $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

Исследование процесса тушения  $I^*$  на  $NO_2$  было осложнено влиянием продуктов вторичных реакций. Одним из продуктов фотолиза  $NO_2$  является

атомарный кислород, который быстро конвертируется в молекулярный в процессе (12). В условиях экспериментов, описанных в данной главе, вклад молекулярного кислорода в скорость тушения  $I^*$  был такого же порядка, как и исследуемой молекулы. Сложно отделить вклад в тушение, даваемого молекулярным кислородом, поскольку его концентрация пропорциональна содержанию  $\text{NO}_2$ . Чтобы избавиться от влияния  $\text{O}_2$ , скорость дезактивации  $I^*$  измерялась для ряда значений удельной энергии лазерного импульса в диапазоне 3,5-12,6 мДж/см<sup>2</sup> при фиксированном значении давления  $\text{NO}_2$  ( $P_{\text{NO}_2}$ ). Затем значения скоростей тушения  $R$  экстраполировались линейной функцией на значение  $E=0$ . Значение скорости тушения  $R_{E=0}$  равно сумме скоростей тушения на  $\text{NO}_2$  ( $R_{\text{NO}_2}$ ) и примеси  $\text{I}_2$  ( $R_{\text{I}_2}$ ). Скорость тушения на  $\text{NO}_2$  находилась из соотношения  $R_{\text{NO}_2} = R_{E=0} - R_{\text{I}_2}$ . Значение  $R_{\text{I}_2}$  измерялось при  $P_{\text{NO}_2}=0$ .

Влияние вторичных продуктов, вызванных фотолизом  $\text{CF}_3\text{I}$ , на измерения констант скоростей процессов было намного слабее, чем вторичных продуктов, вызванных фотодиссоциацией  $\text{NO}_2$ . На основе анализа зависимостей скоростей дезактивации  $I^*$  от парциального давления  $\text{CF}_3\text{I}$  оценено значение константы скорости дезактивации  $I^*$  на одном из продуктов реакции  $\text{CF}_3 + \text{NO}_2$  как  $2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Наиболее вероятно, что этим продуктом является молекула  $\text{CF}_2\text{O}$ .

Величина константы скорости процесса  $I^* + \text{N}_2\text{O}_4$  составляет  $(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , что почти на два порядка величины больше, чем для процесса  $I^* + \text{NO}_2$ . Константа скорости тушения  $I(^2P_{1/2})$  на  $\text{N}_2\text{O}$  не зависит от температуры в интервале 293-378 К и равна  $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

Глава 7 посвящена изучению процессов, протекающих в послеразрядной и резонаторной зонах ЭКИЛ. Атомарный кислород играет важную роль в активной среде ЭКИЛ. Он ускоряет диссоциацию молекулярного йода, но он также дезактивирует возбужденные атомы йода в процессе (17). В ходе рекомбинации атомарного кислорода образуется  $\text{O}_3$ . Озон является другим потенциальным источником осложнений, поскольку он реагирует с атомами  $I^*$  и  $\text{I}$  в процессах



В данной главе представлены результаты измерений величины константы скорости процесса (21), с использованием двух методик. По первой методике, где атомы  $I^*$  нарабатывались ИЛФ молекул  $\text{I}_2$  на длине волны  $\lambda=485 \text{ нм}$ , измеренное значение константы скорости тушения составило  $K_{21} = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Присутствие примесей  $\text{O}_2$  в озоне могло стать источником систематической ошибки и быть причиной завышенного значения измеренной константы  $K_{21}$ . Во второй методике атомы  $I^*$  нарабатывались в ходе протекания вторичных процессов, инициируемых импульсным лазерным фотолизом, в среде  $\text{I}_2\text{-O}_3\text{-N}_2$ . Величина константы скорости процесса (21) в последней методике находилась моделированием кинетики вторичных фотохимических процессов. При этом значения констант скоростей процессов (17) и (21) являлись параметрами модели. Удовлетворительное согласие расчётных значений относительных концентраций  $I^*$  с экспериментальными было дос-

тигнуто при значениях констант  $K_{17}=(1,2\pm 0,2)\times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> и  $K_{21}=(1,8\pm 0,2)\times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Значение константы  $K_{21}$ , найденное по второй методике, следует считать более точным, поскольку результаты расчётов были нечувствительны к начальному относительному содержанию кислорода в смеси I<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> вплоть до  $[O_2]/[O_3] \leq 10$  %. Различие в константах скоростей показывает, что содержание остаточного кислорода в приготовленном для экспериментов озоне составляло приблизительно 3 %.

Основываясь на измеренной константе скорости тушения I\* на O<sub>3</sub>, можно сделать вывод, что процесс (21) не оказывал сильного воздействия на скорость дезактивации запасенной энергии в ЭКИЛ из-за низких концентраций озона, которые реализовывались в существующих КИЛ с электроразрядными ГСК. Однако, дальнейшее развитие ЭКИЛ предусматривает существенное увеличение давления O<sub>2</sub> на выходе ЭГСК (50-100 Тор). В этих условиях концентрация озона будет существенной и роль канала тушения (21) возрастёт.

Важно установить значение константы скорости дезактивации I\* на O(<sup>3</sup>P) с хорошей точностью, так как процесс (17) претендует на самый быстрый дезактивирующий процесс в ЭКИЛ. Поэтому необходимо использование нескольких методик и подходов для измерения величины константы  $K_{17}$ . Величина константы скорости тушения I\* на O(<sup>3</sup>P), измеренная описанным в данной главе подходе, находится в превосходном согласии с её измеренным значением в экспериментах по УФ фотолизу смеси N<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (глава 5).

В данной главе также исследуется тушение O<sub>2</sub>(a) в смеси газов O(<sup>3</sup>P)-O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>. Атомарный кислород и молекулярный СК производились лазерным фотолизом озона на длине волны 248 нм. Темп релаксации O<sub>2</sub>(a) отслеживался по наблюдению его эмиссии на переходе O<sub>2</sub>(a-X) с длиной волны 1268 нм.

На рис. 5 показан типичный временной профиль интенсивности излучения O<sub>2</sub>(a) вблизи 1268 нм после лазерного фотолиза смеси O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-Ar при давлении кислорода  $P_{O_2}=680$  Тор, парциальном давлении аргона  $P_{Ar}=90$  Тор, начальном давлении озона  $P_{O_3}=2,4$  Тор, начальной температуре газа  $T=300$  К и удельной энергии лазерного импульса  $E=80$  мДж/см<sup>2</sup>. Типичные значения энергий поглощаемых средой за один импульс в объеме подвергающемся фотолизу 0,6 см<sup>3</sup> лежали в диапазоне 20-30 мДж. Излучение O<sub>2</sub>(a) вблизи  $\lambda=1268$  нм выделялось с помощью интерференционного фильтра.

На профиле интенсивности излучения кислорода на переходе O<sub>2</sub>(a)→O<sub>2</sub>(X), изображенного на рис. 5, можно выделить два участка. В первой части кривой на временном интервале до 20 мсек интенсивность излучения резко падает приблизительно в четыре раза. Наклон кривой во второй части при  $t > 20$  мсек пологий и он хорошо объясняется скоростью релаксации O<sub>2</sub>(a) на озоне.

Быстрая релаксация O<sub>2</sub>(a) на временном масштабе  $\leq 20$  мсек необычна, поскольку молекула синглетного кислорода чрезвычайно устойчива к столкновениям. Скорость дезактивации O<sub>2</sub>(a) на этом участке не может быть объяснена скоростью тушения в бимолекулярных реакциях на компонентах исследуемой среды: O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> и O(<sup>3</sup>P). Быстрое тушение O<sub>2</sub>(a) имеет место только в присутствии атомов O(<sup>3</sup>P). Это наблюдение подтверждает предположение,

выдвинутое в работе [2], что быстрое тушение в присутствии кислородных атомов обусловлено протеканием трехчастичного процесса



Скорость спада  $\text{O}_2(a)$  на начальных участках кривых, полученных в широком диапазоне изменений состава смеси, хорошо воспроизводится расчётами при величине константы скорости процесса (23) равной  $K_{23}=1,1 \times 10^{-31} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ .

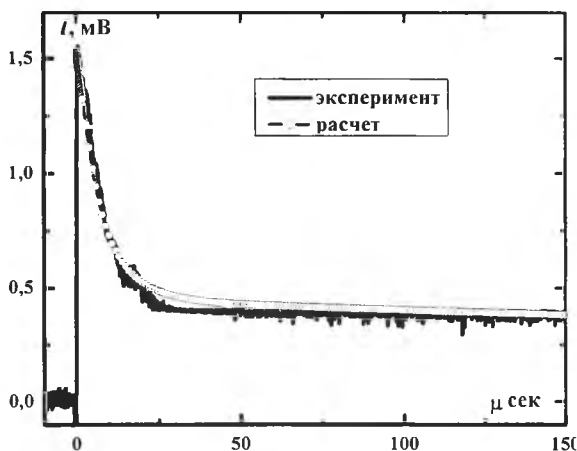


Рис. 5. Типичный временной профиль интенсивности излучения  $I$  после лазерного фотолиза смеси  $\text{O}_2\text{-O}_3\text{-Ar}$  при  $P_{\text{O}_2}=680$  Тор,  $P_{\text{Ar}}=90$  Тор,  $P_{\text{O}_3}=2,4$  Тор,  $E=80$  мДж/см<sup>2</sup> и  $T=300$  К. Символами показаны результаты расчётов относительной концентрации  $\text{O}_2(a)$  при условиях данного эксперимента и величине константы скорости реакции  $K_{23}=1,1 \times 10^{-31} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ .

Процессы с участием атомарного кислорода и синглетного кислорода играют важную роль в верхних слоях атмосферы. Излучение кислорода на переходе  $\text{O}_2(a-X)$  в ИК-области спектра является одним из самых интенсивных в свечении земной атмосферы [4]. При определенных условиях реакция (116) может давать заметный вклад в формирование  $\text{O}_2(a)$  наряду с УФ фотолизом озона. Убыль  $\text{O}_2(a)$  в трехчастичном процессе (23) может быть существенной в слое атмосфере на высоте около 90-100 км.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Впервые определено количественное содержание колебательно-возбуждённых молекул кислорода на выходе ХГСК и в активной среде ХКИЛ с использованием эмиссионной методики. Сравнение интенсивностей полос люминесценции димоля кислорода ( $\text{O}_2$ )<sub>2</sub> с центрами на длинах волн  $\lambda = 634$  и  $579$  нм показало, что доля колебательно-возбуждённых молекул синглетного кислорода от общей массы  $\text{O}_2(a)$ , нарабатываемого в ХГСК высокого давления, достигает 2 %, что на порядок превышает ее равновесное значение.

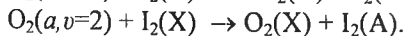
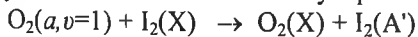
Анализ спектров люминесценции молекул кислорода на электронно-колебательно-вращательных переходах  $\text{O}_2(b, v'=i) \rightarrow \text{O}_2(X, v''=i)$  ( $i=0, 1$  и  $2$ ) показал, что  $\approx 22$  % молекул  $\text{O}_2(b)$  находятся на первом колебательном уровне и  $\approx 10$  % – на втором. Показано, что из-за быстрого ЕЕ-обмена энергией средний запас колебательных квантов в каждом из компонент  $\text{O}_2(X)$ ,  $\text{O}_2(a)$  и  $\text{O}_2(b)$  приблизительно одинаков и достигает 30 – 40 %.

2) Выявлен механизм гетерогенной релаксации электронного возбуждения в активной среде КИЛ. Он включает в себя перенос электронной энергии к поверхности раздела фаз газ-твердое тело синглетным кислородом, быстрый резонансный обмен между СК и атомарным йодом вблизи стенки и релаксацию электронно-возбужденных атомов йода на стенке. Темп релаксации электронного возбуждения по данному механизму соизмерим с темпами его потерь в газовой фазе.

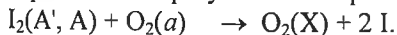
3) Показано, что двух стадийный механизм наработки  $I_2(B)$  в активной среде КИЛ с образованием на первой стадии молекул  $I_2(A',A)$  хорошо объясняет распределения интенсивности излучения йода на переходе  $I_2(B-X)$  вдоль координаты по потоку. В зоне диссоциации заселение состояний  $I_2(A',A)$  осуществляется в процессе  $O_2(a,v) + I_2(X) \rightarrow O_2(X) + I_2(A',A)$ . За зоной диссоциации состояния  $I_2(A',A)$  образуются в ходе рекомбинации йодных атомов в процессе  $I + I + M \rightarrow I_2(A',A) + M$ . Молекулы  $I_2(B)$  образуются на второй стадии при столкновениях молекул  $I_2(A',A)$  и  $O_2(a)$ . Максимальные значения концентраций  $I_2(B)$ , определенных путем сравнения интенсивностей излучения на переходах  $O_2(b,v'=0) \rightarrow O_2(X,v''=0)$  и  $I_2(B,v') \rightarrow I_2(X,v'')$ , лежат в диапазоне  $10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-3}$ . Эти концентрации слишком малы, чтобы обеспечить наблюдаемые темпы образования атомов йода в ходе индуцированной столкновениями диссоциации  $I_2(B)$ .

4) Экспериментально найдено, что темп релаксации электронной энергии, запасенной в синглетном кислороде, не зависит от содержания в кислородно-йодной смеси молекул  $CO_2$ . В связи с этим углекислый газ может использоваться в качестве буферного газа в КИЛ. Молекула  $CO_2$  дезактивирует электронно-возбужденные молекулы  $O_2(b)$  с константой скорости реакции равной  $(6,1 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Варьирование в широком диапазоне содержания  $O_2(b)$  за счет разбавления кислородно-йодной среды углекислым газом приводило к незначительному изменению скорости диссоциации  $I_2$ . Полученные данные позволяют утверждать, что  $O_2(b)$  играет несущественную роль в процессах формирования йодных атомов в кислородно-йодной среде.

5) Разработана и апробирована двух стадийная модель диссоциации  $I_2$  в активной среде КИЛ. На первой стадии заселяются нижние электронно-возбужденные состояния молекулярного йода  $I_2(A',A)$  в процессах:



Атомарный йод образуется во второй стадии в процессе:



Развитая модель удовлетворительно описывает наблюдаемые темпы диссоциации  $I_2$  в кислородно-йодной среде в проточной камере низкого давления. Импульсное лазерное возбуждение и лазерно-индуцированная флуоресценция использовались для изучения кинетики дезактивации  $I_2(A')$ . Измерены константы скорости тушения  $I_2(A')$  на Ar ( $2,7 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ),  $I_2$  ( $4,8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ) и  $CO_2$  ( $8,5 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ).

6) Разработана универсальная модель газо-жидкостных генераторов  $O_2(a)$ , в которой турбулентный массо- и теплоперенос в газо-жидкостной среде описывается с помощью эмпирически определенных коэффициентов массо- и теплоотдачи в газе и жидкости. Наряду с хорошо известными параметрами подобия в модель введены несколько новых параметров, отражающих специфику ХГСК – нестабильность получаемого продукта. Параметр  $A$  определяется отношением скорости химической реакции в растворе к скорости переноса ионов  $HO_2^-$  из глубины раствора к поверхности. Параметр  $Q$  определяется отношением скорости релаксации  $O_2(a)$  в газовой фазе к скорости выработки хлора. Показано, что эффективная наработка  $O_2(a)$  в ХГСК со степенью возбуждения кислорода более 50 % лежит в области изменения параметров подобия:  $A \leq 20$ ,  $Q < 0,1$ .

7) Измерены величины квантового выхода синглетного кислорода  $\eta_\Delta$  в реакциях  $O(^1D) + N_2O \rightarrow O_2(a, X) + N_2$  (116) и  $O(^3P \text{ или } ^1D) + NO_2 \rightarrow O_2(a, X) + NO$  (12) на основе ИЛФ смеси  $N_2O$  (или  $NO_2$ )-Ag на длине волны 193 нм. Измеренная величина квантового выхода  $O_2(a)$  в процессе (116) составила  $\eta_\Delta = 1,00 \pm 0,12$ . Добавление  $N_2O$  в активную среду ФКИЛ позволяет поднять энергетическую эффективность лазера за счет дополнительной наработки  $O_2(a)$  и связывания кислородных атомов в этой реакции. Значение квантового выхода  $O_2(a)$  в реакции (12) не превышает  $\eta_\Delta < 0,1$ . Замедление скорости спада концентрации  $O_2(a)$  при добавлении  $NO_2$  в среду ЭКИЛ обусловлено не дополнительным притоком  $O_2(a)$  в реакции (12), а удалением избытка атомов  $O(^3P)$  в этой реакции.

8) Определена константа скорости процесса дезактивации  $I^* + O(^3P)$  на основе моделирования кинетики вторичных процессов в смесях  $N_2O$ - $I_2$ - $N_2$ - $CO_2$  и  $O_3$ - $I_2$ -Ag, инициируемых УФ фотолизом. Удовлетворительное согласие измеренных временных профилей концентраций  $I^*$  с расчётными достигается, если величина константы скорости реакции  $I^* + O(^3P)$  равняется  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Дезактивация  $I^*$  на  $O(^3P)$  является основным каналом потерь запасенной энергии в активной среде ЭКИЛ.

9) Измерены значения констант скоростей дезактивации  $I^*$  на  $N_2O_4$ ,  $NO_2$  и  $N_2O$  с использованием ИЛФ смесей  $CF_3I$ - $NO_2$ - $N_2O_4$ - $N_2O$  на длине волны 248 нм в интервале температур газа  $T = 293$ - $381$  К. Величина константы скорости реакции  $I^* + N_2O_4$  составляет  $(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , что почти на два порядка величины больше, чем для реакции  $I^* + NO_2 - (2,9 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Было найдено, что тушение  $I^*$  на  $N_2O_4$  при комнатной температуре превалирует над скоростью дезактивации на  $NO_2$  при существующем равновесии между  $NO_2$  и димером  $N_2O_4$ . Вклад  $N_2O_4$  в тушение  $I^*$  становился незначительным при  $T \geq 320$  К и давлении  $NO_2 + N_2O_4 \leq 8$  Тор. Величина константы скорости реакции  $I^* + N_2O$  не зависит от температуры в интервале  $T = 293$ - $378$  К и равна  $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

10) Найдено прямое экспериментальное подтверждение существования быстрого канала потерь  $O_2(a)$  в присутствии молекул и атомов кислорода с использованием ИЛФ газовой смеси  $O_2$ - $O_3$  на длине волны 248 нм. Измерен-



ная величина константы скорости дезактивации синглетного кислорода в процессе  $O(^3P) + O_2(a) + O_2 \rightarrow O(^3P) + 2 O_2$  равна  $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-31} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$ .

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией:

1. Аязов В.Н., Игошин В.И., Катулин В.А., Куприянов Н.Л. Явление теплового кризиса в химическом кислородно-йодном лазере.// Краткие сообщения по физике ФИАН, 1989, № 9, с.38-40.
2. Аязов В.Н., Игошин В.И., Куприянов Н.Л. Колебательная заселенность кислорода и модель диссоциации  $I_2$  в кислородно-йодном лазере.// Краткие сообщения по физике ФИАН, 1992, № 1,2, с.24-27.
3. Аязов В.Н. Новый механизм гетерогенной релаксации электронной энергии в активной среде кислородно-йодного лазера.// Квантовая электроника, 1994, том 21, с.25-28.
4. Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. Струйный генератор  $O_2(^1\Delta)$  с давлением кислорода до 13,3 кПа.// Квантовая электроника, 1994, том 21, с. 129-132.
5. Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. Транспортировка  $O_2(^1\Delta_g)$  высокого давления.// Квантовая электроника, 1994, том 21, с. 247-249.
6. Аязов В.Н., Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Уфимцев Н.И. Кинетика хемосорбции  $Cl_2$  растворами  $H_2O-H_2O_2-KOH$  и  $H_2O-KOH$ .// Журнал физической химии, 1998, том 72, с. 1850-1854.
7. Аязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. Люминесценция димоля кислорода на выходе химического генератора синглетного кислорода.// Квантовая электроника, 1999, том 28, с. 212- 216.
8. Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Распределение молекул  $O_2$  по колебательным уровням на выходе генератора синглетного кислорода.// Квантовая электроника, 2001, том 31, с. 794-798.
9. Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Диссоциация  $I_2$  и колебательная кинетика в кислородно-йодной среде.// Квантовая электроника, 2000, том 30, с. 687-693.
10. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. Регистрация колебательно-возбужденного  $O_2$  в активной среде химического кислородно-йодного лазера.// Квантовая электроника, 2003, том 33, с. 811-816.
11. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. Влияние колебательно-возбужденных молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  на характеристики активной среды кислородно-йодного лазера.// Квантовая электроника, 2004, том 34, с. 1116-1120.
12. Аязов В.Н., Пичугин С.Ю., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Колебательное возбуждение молекул кислорода в активной среде кислородно-йодного лазера.// Изв. Самарского научного центра РАН, 2002, том 4, с. 38-45.

13. Аязов В.Н., Сафонов В.С., Уфимцев Н.И. Эффективная генерация химического кислородно-йодного лазера с малым расходом буферного газа.// Квантовая электроника, 2002, том 32, с. 799-802.
14. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. Экспериментальное исследование распределения молекул  $O_2$  по колебательным уровням в  $O_2(a^1\Delta_g)$ -I среде.// Изв. Самарского научного центра РАН, 2003, том 5, с. 24-31.
15. Antonov I.O., Azyazov V.N., Mezhenin A.V., Popkov G.N., Ufimtsev N.I. Chemical oxygen-iodine laser with  $CO_2$  buffer gas.// Appl. Phys. Lett., 2006, vol. 89, p. 051115(3).
16. Azyazov V.N., Kabir M.H., Antonov I.O., Heaven M.C. Kinetics of  $O_2(a^1\Delta_g)$  and  $I(^2P_{1/2})$  in the photochemistry of  $N_2O/I_2$  mixtures.// J. Phys. Chem. A., 2007, vol. 111, p. 6592-6599.
17. Azyazov V.N., Heaven M.C. Role of  $O_2(b)$  and  $I_2(A',A)$  in chemical oxygen-iodine laser dissociation process.// AIAA Journal, 2006, vol. 44, p. 1593-1600.
18. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I. Experimental and theoretical study of distribution of  $O_2$  molecules over vibrational levels in  $O_2(a^1\Delta_g)$ -I mixture.// J. Chem. Phys., 2003, vol. 119, p. 10638-10646.
19. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N.I. Detection of vibrationally excited  $O_2$  in  $O_2(a^1\Delta_g)$ -I mixture.// Chem. Phys. Lett., 2003, vol. 376, p. 168-173.
20. Azyazov V.N., Antonov I.O., Heaven M.C. Quenching of  $I(^2P_{1/2})$  by  $O_3$  and  $O(^1P)$ .// J. Phys. Chem. A., 2007, vol. 111, p. 3010-3015.

**Работы, опубликованные в иных изданиях:**

1. Аязов В.Н., Куприянов Н.Л. Теоретическое моделирование химических генераторов синглетного кислорода для кислородно-йодного лазера.// Труды ФИАН им П.Н.Лебедева, 1989, том 194, с.148-170.
2. Azyazov V.N., Kupriyanov N.L. Theoretical modeling of chemical singlet-oxygen generators for the oxygen-iodine laser.// Journal of Russian Laser Research, 1994, vol.15, p.243-264.
3. Azyazov V.N., Vagin N.P., Kupriyanov N.L., Yuryshev N.N. Experimental and Theoretical Investigation of Singlet Oxygen Bubbler Generator for an Oxygen-Iodine Laser.// Journal of Soviet Laser Research, 1993, vol.14, p.114-126.
4. Azyazov V.N., Kabir M.H., Heaven M.C. Observation of fast  $O_2(a^1\Delta)$  quenching in the  $O/O_2/O_3$  system.// Proc. SPIE, 2007, vol. 6454, p. 64540K.
5. Azyazov V.N., Heaven M.C. Investigation of the Role of Electronically Excited  $I_2$  in the COIL Dissociation Process.// AIAA-2005-5037, 36<sup>th</sup> AIAA Plasmadynamics and Lasers Conf., Toronto, Ontario, Canada, 6-9 June, 2005.

Литература

1. Koop G., Hartlove J., Clendening C., Lohn P., Shih C.C., Rothenflue M.J., Huelick C.K., Truesdell K., Erkkila J., Plummer D., Walter R. Airborne laser flight-weighted laser module (FLM) and COIL modeling support.// AIAA-2000-2421, Denver, CO, June 19-22, 2000.
2. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K. S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. On the possibility of  $O_2(a^1\Delta_g)$  production by a non-self-sustained discharge for oxygen-iodine laser pumping.// J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, vol. 37, p. 2455-2468.
3. Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., Zimmerman J.W., Laystrom J.K., Woodard B.S., Benavides G.F., Kittell K.W., Solomon W.C. Path to the measurement of positive gain on the 1315-nm transition of atomic iodine pumped by  $O_2(^1\Delta_g)$  produced in an electric discharge.// IEEE J. Quantum Electron., 2005, vol. 41, p. 213-223.
4. Wayne R.P. Singlet oxygen afterglow.- J. Photochem., 1984, vol. 25, p. 345-363.
5. Басов Н.Г., Загидуллин М.В., Игошин В.И., Катулин В.А., Куприянов Н.Л. Теоретический анализ химических кислородно-йодных лазеров.// Труды ФИАН им П.Н. Лебедева, 1986, том 171, с. 30-53.
6. Boodaghians R., Borrell P.M., Borrell P., and Grant K.R. Intensities of Hot Bands in the Dimol Emissions of Singlet Molecular Oxygen,  $O_2(^1\Delta)$ .// J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1982, vol. 78, p. 1195-1209.
7. Han J., Komissarov A.V., Tinney S.P., Heaven M.C. Kinetic studies for advanced iodine laser concepts.// Proc. SPIE, 2005, vol. 5777, p. 198-206.
8. Heaven M.C., Han J., Davis S.J., Lee S. Re-examination of the role of  $O_2(b)$  in the  $I_2$  dissociation mechanism.// Proc. SPIE, 2004, vol. 5334, p. 53-59.
9. Lawrence W.G., Van Marter T.A., Nowlin M.L., Heaven M.C. Inelastic collision dynamics of vibrationally excited  $I_2(X)$ .// J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, p. 127-141.
10. Tellinghuisen J., and Phillips L.F. Kinetics of  $I_2$  following photolysis at 1930 Å: Temperature dependence of A'-state quenching.// J. Phys. Chem., 1986, vol. 90, p. 5108-5120.
11. Komissarov A.V., Goncharov V., Heaven M.C. Chemical oxygen-iodine laser (COIL) kinetics and mechanisms.// Proc. SPIE, 2001, vol. 4184, p. 7-12.
12. Perram G.P. Approximate analytic solution for the dissociation of molecular iodine in the presence of singlet oxygen.// Int. J. Chem. Kinet., vol. 27, No. 8, 1995, p. 817-828.