

ИЗУЧЕНИЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ РЕШЕТОК

Д. Н. Козлов^{a,*}, В. Д. Кобцев^{a,b}, О. М. Стельмах^a, В. В. Смирнов^a

^a Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова
111116, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г.

В смесях H_2/O_2 экспериментально исследован процесс столкновительной дезактивации молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, возбужденных импульсом резонансного лазерного излучения с длиной волны 762 нм и длительностью 10 нс. Интенсивность этого излучения и эффективность возбуждения молекул имели пространственно-периодическую модуляцию, что приводило к формированию лазерно-индуцированных решеток показателя преломления. Изучение временной эволюции этих решеток позволяет определять скорости столкновительной релаксации возбужденных состояний молекул и температуру газа. Измерены скорости дезактивации состояния $(b^1\Sigma_g^+)$ молекул O_2 в смеси с 4.3 об. % H_2 при плотности 2 Амага в температурном интервале 294–850 К. Показано, что вплоть до температур 780–790 К при задержках до 10 мкс после импульса возбуждения в столкновениях молекул H_2 с молекулами $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$ доминирует физическая дезактивация последних. Параметры полученной температурной зависимости скорости дезактивации состояния $b^1\Sigma_g^+$ хорошо согласуются с данными независимых измерений, проведенных ранее при более низких (200–400 К) температурах. С помощью спектроскопии поглощения с использованием перестраиваемых диодных лазеров измерена зависимость от температуры плотности числа молекул H_2O , появляющихся по мере нагрева смеси в результате «темновой» брутто-реакции $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ молекул O_2 в основном состоянии. Измерения показали, что при достижении температур 790–810 К эта реакция приводит к полной переработке H_2 в H_2O .

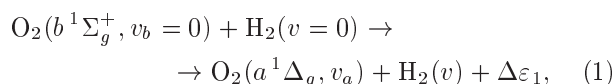
DOI: 10.7868/S0044451013070055

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов физической и химической дезактивации электронно-возбужденных молекул синглетного кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ или $O_2(a^1\Delta_g)$ в газовых смесях не только представляет фундаментальный интерес для химической кинетики, но также важно с точки зрения ряда практических применений, направленных, в частности, на интенсификацию цепных реакций, воспламенения и горения.

Столкновительная дезактивация верхнего синглетного состояния $b^1\Sigma_g^+$ молекулами H_2 с перехо-

дом O_2 в нижнее синглетное состояние $a^1\Delta_g$ и передачей части электронной энергии в колебательные степени свободы H_2 или O_2 ($E-E, V, T$ -релаксация), которую обычно представляют в виде реакции энергообмена



где v_b , v_a и v — колебательные квантовые числа молекул O_2 и H_2 ($v_a = 0$, $v = 1$ и $v_a = 3$, $v = 0$), а $\Delta\varepsilon_1$ — энергия, выделяющаяся в результате столкновения ($\Delta\varepsilon_1 \approx 1000 \text{ см}^{-1} = 2.9 \text{ ккал/моль}$), исследовалась во многих работах (см. обзор [1]). Горючая смесь водорода с кислородом проста с точки зрения анализа релаксационных процессов и практически

*E-mail: dnk@kapella.gpi.ru

интересна, поскольку является одним из основных видов современных топлив аэрокосмических систем. Измеренные константы скорости процесса физической дезактивации (1) при комнатной температуре $T = 298$ К составляли $k_1^{\text{H}_2} = (0.37-1.10) \cdot 10^{-12}$ см³/с [1] и, таким образом, более чем на четыре порядка превышали соответствующие константы для столкновений с молекулами O_2 ($k_1^{\text{O}_2} = 3.9 \cdot 10^{-17}$ см³/с при $T = 298$ К) [2]. Кроме того, в области невысоких температур (200–400 К) наблюдалось возрастание величины $k_1^{\text{H}_2}$ с температурой в соответствии с соотношением [3]

$$k_1^{\text{H}_2}(T) = 7.9 \cdot 10^{-12} \exp(-686/T) \text{ см}^3/\text{с}.$$

Как правило, динамика дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, предварительно импульсно-возбужденных в синглетные состояния из триплетного основного состояния $X^3\Sigma_g^-$, изучалась путем регистрации временной зависимости мощности спонтанного излучения из состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ или «димольного» излучения [4] из состояния $a^1\Delta_g$. При этом для возбуждения молекул O_2 использовались [1] воздействие электронов (в пучке или в СВЧ-разряде) или резонансного с ровибронными переходами A -полосы поглощения $b^1\Sigma_g^+(v_b = 0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$ [5] лазерного излучения вблизи 760 нм либо фотолиз молекул O_2 или O_3 вакуумным УФ-излучением.

В работах [6, 7] процессы физической дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, возбужденных наносекундными импульсами лазерного излучения, исследовались с использованием лазерно-индуцированных, или динамических, решеток (ЛИР) — пространственно-периодических модуляций показателя преломления среды, возникающих в области интерференции двух пересекающихся пучков накачки [8]. При резонансном возбуждении молекул в газе такие модуляции возникают в основном за счет локальных изменений температуры и плотности газа в результате релаксации возбужденных молекул при столкновениях, а их амплитуда непосредственно связана с количеством энергии, которой возбужденные молекулы обмениваются с окружающей средой, и скоростью этого обмена. Время формирования ЛИР ограничено характерным временем диффузии возбужденных молекул поперек «штрихов» решетки, т. е. зависит от плотности газа. Протекающие с более высокими, чем скорость диффузии, скоростями процессы столкновительной релаксации неравновесно-возбужденных внутренних степеней свободы молекул проявляются во временной эволюции ЛИР. Это позволяет определять их характеристики путем

регистрации мощности части непрерывного пробного лазерного излучения, дифрагированной на модуляциях показателя преломления. Эффективность дифракции определяется при этом квадратом модуля амплитуды этих модуляций.

В экспериментах [6, 7] молекулы $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ пространственно-периодически возбуждались лазерным излучением накачки на отдельные вращательные подуровни нижнего колебательного уровня синглетного состояния $b^1\Sigma_g^+$. При этом, вследствие слабости используемых магнитодипольных переходов, доля возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ была невелика и не превышала при нормальных условиях приблизительно 0.2 % от полной плотности числа молекул. Измерения с использованием ЛИР проводились в чистом газе O_2 [6, 7] и в смесях $\text{CO}_2\text{--O}_2$ [6] при различных давлениях и комнатной температуре. Результаты анализа временной формы зарегистрированных сигналов ЛИР [7, 9, 10] показали соответствие найденных параметров их профиля имеющимся в литературе количественным характеристикам процессов столкновительного энергообмена при $E\text{--}E, V, T\text{--}, E\text{--}V, T\text{--}$ и $V\text{--}T$ -релаксации молекул O_2 . В частности, было установлено, что один из основных вкладов в амплитуду сигнала ЛИР при малых задержках после короткого импульса возбуждения обеспечивается за счет выделения значительного количества энергии при $E\text{--}E, V, T$ -релаксации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (реакция (1)), и вклад этот тем больше, чем выше скорость этого процесса.

В экспериментах настоящей работы также используются ЛИР, возникающие в результате резонансного лазерного возбуждения молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+, v_b = 0$ наносекундными импульсами, при этом изучается столкновительная дезактивация молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ молекулами H_2 в смесях H_2/O_2 при высоких температурах.

По мере нагрева смеси H_2/O_2 возрастает вероятность вступления электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ или $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в химические реакции инициирования цепи процесса горения [11–13]. Недавно [14, 15] сокращение времени индукции и уменьшение температуры самовоспламенения подогретой смеси H_2/O_2 при участии в реакциях молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ было экспериментально продемонстрировано с использованием непрерывного проточного газового реактора. Если упомянутые реакции протекают достаточно быстро, то при изучении столкновительной дезактивации молекул O_2 с использованием ЛИР они могут проявиться в специфических изменениях временной формы сигнала

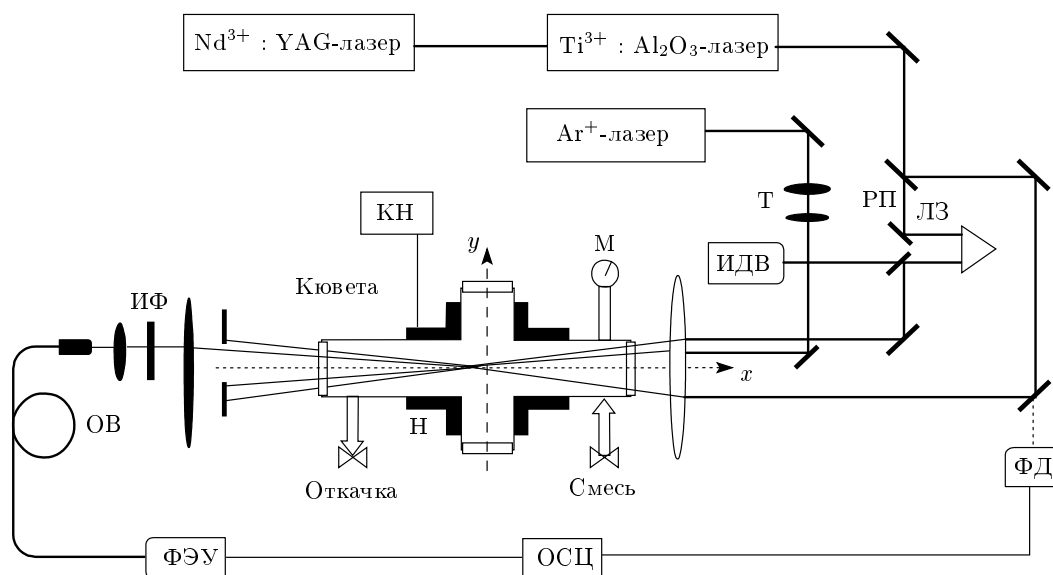


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: РП — расщепитель пучка; ЛЗ — линия задержки; Т — телескоп; ИФ — интерференционный фильтр; ОВ — оптическое волокно; ФЭУ — фотоэлектронный умножитель; ОСЦ — цифровой осциллограф; ИДВ — измеритель длин волн; ФД — фотодиод синхронизации; Н — нагреватель кюветы; КН — контроллер нагревателя с термопарным датчиком; М — цифровой манометр

лов ЛИР. Такие изменения будут обусловлены тем, что скорости энергообмена молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$ с окружающей средой и количества выделяемой или поглощаемой энергии при химических реакциях отличаются от соответствующих характеристик процессов их физической дезактивации. В этом случае может оказаться возможным экспериментально зарегистрировать проявления реакций инициирования цепи с участием электроно-возбужденных молекул O_2 даже при малой степени возбуждения и в обедненных смесях H_2/O_2 при их нагреве до температур ниже температуры самовоспламенения, т. е. в отсутствие горения.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование зависимости столкновительной дезактивации синглетного кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси H_2/O_2 от температуры газа с использованием ЛИР и определение скорости этого процесса на основе анализа временной эволюции сигналов ЛИР.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Резонансное импульсное возбуждение молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$, $v_b = 0$ осуществлялось с помощью излучения перестраиваемого по длине волны лазера на кристалле $Ti^{3+}:Al_2O_3$ (Lotis

LT-2211A), накачиваемого второй гармоникой излучения $Nd^{3+}:YAG$ -лазера (Lotis LS-2137/2) с частотой повторения 10 Гц. Энергия импульсов накачки на длине волны $\lambda_p = 760$ нм достигала 20 мДж, при длительности $\tau_L \approx 10$ нс, а спектральная ширина была порядка 0.04 cm^{-1} .

Излучение накачки расщеплялось полупрозрачным зеркалом на два пучка примерно одинаковой мощности. После прохождения линий задержек, установленных для компенсации различий в длинах оптических путей пучков накачки до точки пересечения, эти пучки направлялись параллельно друг другу на фокусирующую линзу ($f \approx 1100$ мм) так, чтобы пересечься в ее фокусе, находящемся в центре кюветы с исследуемым газом, под углом $\theta_p \approx 0.96^\circ$. При этом пространственный период модуляции интенсивности излучения накачки в области пересечения пучков (в объеме возбуждения ЛИР) составлял $\Lambda = \lambda_p/2 \sin(\theta_p/2) \approx 46$ мкм, диаметры пучков в фокальной плоскости линзы получались равными $2w_0 \approx 300$ мкм, а длина зондируемого объема достигала 25 мм.

Непрерывное излучение Ar^+ -лазера (Spectra-Physics, M 171) на длине волны $\lambda_r = 514.5$ нм и с мощностью до 400 мВт использовалось в качестве пробного для регистрации временной эволюции ЛИР. Это излучение направлялось через формирующий телескоп на фокусирующую линзу

параллельно пучкам накачки таким образом, чтобы угол падения на плоскости интерференционных полос был равен углу Брэгга $\theta_r \approx 0.32^\circ$, определяемому соотношением $\sin \theta_r = \lambda_r/2\Lambda$. Часть пробного излучения, дифрагированная на возбуждаемых излучением накачки модуляциях показателя преломления, пропусклась через коллимирующую линзу, диафрагму и интерференционный фильтр, а затем фокусировалась в многомодовое оптическое волокно. Волокно диаметром 100 мкм использовалось для доставки излучения к фотоумножителю (Philips, XP2020), выполняя одновременно функцию пространственного фильтра. Временная эволюция сигналов ЛИР с ФЭУ, полученных за один импульс накачки, регистрировалась и усреднялась (как правило, по 100 импульсам) с помощью цифрового осциллографа (Tektronix, TDS 620B) с полосой пропускания 500 МГц и частотой оцифровки до 2 ГГц. Отметим, что стабильность оптической части экспериментальной установки позволяла проводить измерения без подстройки пересечения лазерных пучков в течение нескольких часов.

Генерация ЛИР в смесях H_2/O_2 осуществлялась при возбуждении молекул O_2 на длине волны $\lambda_p = 760.565$ нм в вакууме (или на частоте 13148.122 см $^{-1}$) в максимуме поглощения одного из наиболее сильных ровибронных переходов полосы $b^1\Sigma_g^+(v_b = 0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$ — перехода ${}^R R(11)$. Здесь и далее использованы обозначения ${}^{\Delta K} \Delta J(K'')$ из работы [5], где K — чисто вращательный угловой момент, а J — полный угловой момент, при этом K'' и J'' относятся к квантовым числам нижнего вращательного уровня состояния $X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$ молекул O_2 . Для настройки лазера накачки на необходимую длину волны и ее контроля использовался измеритель длин волн с точностью измерений 0.001 см $^{-1}$ (ООО «Кластер», LM-007).

В экспериментах использовались водород марки ОСЧ с содержанием H_2 не менее 99.99999 об. % (примеси $\text{H}_2\text{O} < 3 \cdot 10^{-6}$ об. %, $\text{CH}_4 < 3 \cdot 10^{-6}$ об. %, $\text{N}_2 < 5 \cdot 10^{-6}$ об. %, $\text{O}_2 + \text{Ar} < 2 \cdot 10^{-6}$ об. %) и кислород особой чистоты с содержанием O_2 не менее 99.999 об. % (примеси $\text{N}_2 + \text{CH}_4 +$ инертные газы $< 9 \cdot 10^{-4}$ об. %, $\text{CO}_2 < 10^{-4}$ об. %, $\text{H}_2\text{O} < 7 \cdot 10^{-4}$ об. %). Смесь для проведения измерений приготавливалась в отдельном, предварительно очищенном баллоне.

Исследуемая водородно-кислородная смесь напускалась в кварцевую кювету с внутренним диаметром 24 мм и длиной нагреваемой центральной части около 200 мм. Давление газа в кювете контролировалось по цифровому манометру (Keller, ESO-1).

Центральная часть кюветы могла быть разогрета до температуры 900–1000 К, а стабилизация температуры внешней поверхности нагретых стенок в центральной части кюветы обеспечивалась термодатчиком с термопарным датчиком и микропроцессорным ПИД-регулятором (Autonics, TC4L). Примерная скорость нагрева при переходе от одной точки измерения к другой поддерживалась на уровне около 5 град./мин, а время нахождения в точке измерения при заданной температуре смеси (с вариацией температуры стенки менее 2°) составляло 2–3 мин. При этом длительность одного измерения, как правило, не превышала 10 с. Зондируемый объем находился в наиболее горячей области на оси кюветы. Температура газа непосредственно в зондируемом объеме определялась по форме зарегистрированных сигналов ЛИР. Это позволяло установить соответствие этой величины показаниям термопарного датчика (температуре стенок кюветы) при данном давлении.

Измерения температурной зависимости константы скорости $k_1^{\text{H}_2}$ дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ проводились в диапазонах температур 291–850 К и давлений 0.3–6.0 атм (т. е. при плотностях числа частиц $\tilde{N} \approx 0.25$ – 5.70 Амага 1) с использованием смеси H_2/O_2 с молярной долей водорода $x = 0.043$. Такая концентрация является безопасной, поскольку соотношение компонент далеко от порога воспламенения, и в то же время достаточной для интенсивного процесса столкновительной дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ молекулами H_2 . Локальная плотность числа частиц \tilde{N} рассчитывалась в соответствии с уравнением состояния для идеального газа,

$$\tilde{N} = \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T},$$

где P и T — измеренные давление и температура газа, а P_0 и T_0 — эти же величины при нормальных условиях.

3. ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ O_2

Резонансное возбуждение импульсом лазерного излучения по слабому магнитодипольному пе-

¹ В качестве единиц плотности числа частиц газа (или, кратко, плотности газа), как правило, используются Амага. Соответствие между величинами плотности числа частиц в см $^{-3}$, N , и в Амага, \tilde{N} , дается соотношением N [см $^{-3}$] = \tilde{N} [Амага] N_L , где $N_L = 2.68676 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ /Амага — число Лошмидта.

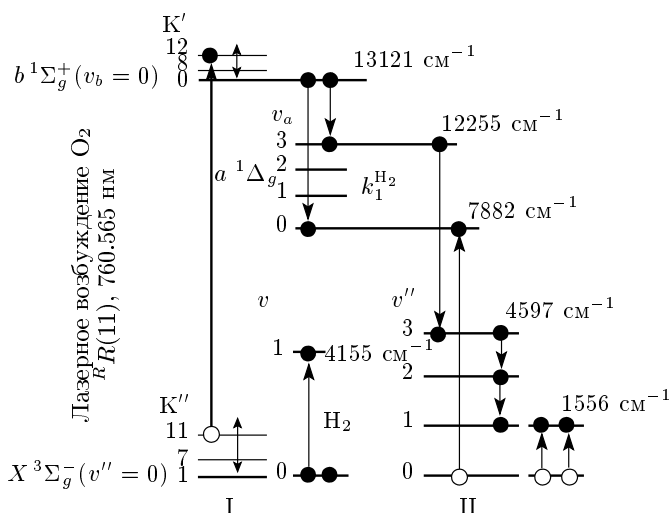
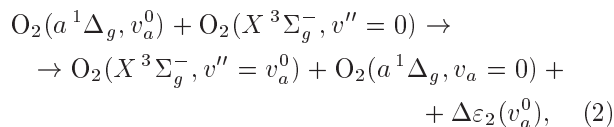


Рис. 2. Схематическое представление процессов лазерного возбуждения молекул O_2 по ровибронным переходам A -полосы, последующей физической дезактивации электронно-возбужденных молекул O_2 и колебательного возбуждения молекул H_2 и O_2 в водородно-кислородной смеси: I — «мгновенное» перераспределение вращательной энергии (R - T -релаксация) в основном и возбужденном электронных состояниях молекул O_2 ; II — «быстрая» дезактивация (E - E , V , T -релаксация) молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v_b = 0)$, с образованием молекул $O_2(a^1\Delta_g, v_a = 0)$ и колебательно-возбужденных молекул $H_2(v = 1)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-, v'' = 1)$

реходу $R(11)$ A -полосы поглощения и процессы последующей физической дезактивации электронно-возбужденных молекул O_2 и колебательного возбуждения молекул H_2 и O_2 схематически показаны на рис. 2. После перехода молекул O_2 на данный колебательно-вращательный уровень возбужденного электронного состояния $b^1\Sigma_g^+$ столкновительная релаксация вращательной энергии (R - T -релаксация), сопровождаемая энергообменом с окружающим газом, происходит быстро по сравнению с длительностью τ_L лазерного импульса накачки (характерное время бинарных столкновений в кислороде составляет $\tau_c \approx 0.2$ нс при давлении $P = 1$ бар и температуре $T = 295$ К), и поэтому во время лазерного импульса как возбужденные, так и невозбужденные молекулы «мгновенно» равномерно распределяются по вращательным уровням. Плотность числа возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v' = 0)$ к концу лазерного импульса накачки, N_{10} , остается практически постоянной в диапазоне плотностей газа, отвечающих однородному столкновительному уширению отдельных линий поглощения (больше 0.3 Амага в чистом

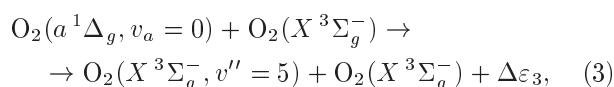
O_2) и достигает всего нескольких долей процента от плотности числа молекул в начальном состоянии $X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$. Следует отметить, что вследствие исключительно малой вероятности люминесценции молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (их излучательное время жизни достигает 11 с [16, 17]) населенность состояния $b^1\Sigma_g^+$ реально уменьшается только за счет его столкновительной дезактивации.

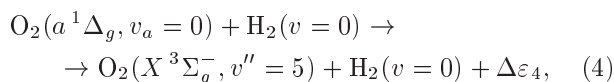
Если в результате реакции (1) в смеси происходит появление колебательно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g, v_a)$, то, согласно экспериментальным результатам [18], за этим быстро следует столкновительная слабоэндотермическая квазирезонансная передача электронной энергии (E - E -обмен), приводящая одновременно к образованию колебательно-возбужденных молекул O_2 в основном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ и метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g, v_a = 0)$:



аналогично тому, как это происходит при столкновительной колебательной дезактивации молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v_b = 1, 2)$ [19–22]. Количество поглощенной при столкновении энергии, $|\Delta\varepsilon_2(v_a^0)|$, заметно меньше, чем выделяющейся в реакции (1), поэтому среднее количество энергии, выделившейся в последовательности реакций (1), (2), остается весьма значительным (порядка $\Delta\varepsilon_1$). Из приведенных в литературе экспериментальных данных следует, что дезактивация молекул $O_2(a^1\Delta_g, v_a)$ в соответствии с реакцией (2) происходит с гораздо большей скоростью, чем одноквантовый резонансный V - V -обмен при их столкновениях либо с молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в основном колебательном состоянии, либо с небольшим количеством колебательно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Отметим, что V - T -процессы для $O_2(a^1\Delta_g, v_a)$ имеют еще меньшие скорости, чем V - V -обмен.

По сравнению с быстропротекающими реакциями (1) и (2), последующие процессы физической дезактивации (E - V , T -обмен) образовавшихся молекул $O_2(a^1\Delta_g, v_a = 0)$, в области пересечения их синглетного ($a^1\Delta_g$) и триплетного ($X^3\Sigma_g^-$) термов (intersystem crossing [23]), также приводящие (дополнительно к реакции (1)) к появлению колебательно-возбужденных молекул O_2 в основном электронном состоянии:





являются существенно более медленными. Процессы (3), (4) характеризуются сравнимыми по величине константами скоростей, равными (при $T = 298 \text{ K}$) соответственно $k_3 = 1.7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$ [2] и $k_4 \approx 4.7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$ [1], и относительно небольшим количеством выделяющейся в результате столкновения энергии $\Delta\varepsilon_{3,4} \approx 340 \text{ см}^{-1}$ (0.97 ккал/моль). Этими факторами обусловлен незначительный, по сравнению с реакцией (1), вклад реакций (3) и (4) в амплитуду сигнала ЛИР. В то же время медленные $V-T$ -процессы дезактивации колебательно-возбужденных молекул O_2 (см. (2)) при быстром $V-V$ -обмене и H_2 (см. (1)) сопровождаются значительным энерговыделением порядка колебательного кванта, что обуславливает их больший вклад в сигнал ЛИР.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 3 показаны профили сигналов ЛИР, зарегистрированных при резонансном возбуждении молекул O_2 в чистом кислороде и в исследуемой смеси H_2/O_2 при комнатной температуре и давлении газа $P \approx 2 \text{ атм}$, т. е. при плотности $\tilde{N} \approx 2 \text{ Амага}$.

Основными вкладами в амплитуду сигналов ЛИР в чистом газе O_2 при умеренных плотностях являются резонансные вклады: тепловые — за счет «мгновенного», по сравнению с длительностью τ_L лазерного импульса накачки, энергообмена с окружающей средой при $R-T$ -релаксации вращательно-неравновесно возбужденных молекул O_2 ($\Delta\varepsilon \approx 30 \text{ см}^{-1}$ или 0.09 ккал/моль) и «быстрого» энергообмена в процессе $E-E, V, T$ -релаксации, с переходом молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в синглетное состояние $a^1\Delta_g$ ($\Delta\varepsilon_1 \approx 500 \text{ см}^{-1}$ или 1.4 ккал/моль), вклад от решетки населенностей возбужденного состояния $b^1\Sigma_g^+$, а также нерезонансный вклад за счет электрострикции [7]. Проявления всех указанных вкладов отчетливо видны на рис. 3а,б: быстрозатухающие осцилляции амплитуды сигнала ЛИР в начальной его части обусловлены модуляциями плотности газа в виде стоячей звуковой волны, образующейся в результате адиабатического нагрева при мгновенном энергообмене и адиабатического сжатия за счет электрострикции, тогда как медленные изменения амплитуды сигнала определяются квазистационарными модуляциями плотности за счет быстрого энергообмена, а также решеткой населенностей,

дающей вдобавок «пьедестал» в момент появления сигнала (см. рис. 3а). Добавки к показателю преломления среды, обусловленные различными механизмами, интерферируют; при этом амплитуда сигнала ЛИР пропорциональна квадрату модуля амплитуды пространственно-модулированной части показателя преломления [8]. Механизмы, обуславливающие временную эволюцию сигналов ЛИР в чистом O_2 , и модельные соотношения, используемые для численного анализа экспериментальных данных и нахождения характерных параметров этих сигналов, детально рассмотрены в работе [7]. Приведенные на рис. 3 разности зарегистрированных и рассчитанных с использованием подгоночных параметров профилей сигналов ЛИР показывают, что временная форма сигналов моделируется с хорошей точностью.

Период осцилляций, проявляющихся в «тонкой» временной структуре начальной части сигналов ЛИР, определяется величиной периода возбуждаемой звуковой волны $T_a = \Lambda/v_s$ ($T_a \approx 128 \text{ нс}$ на рис. 3а), где v_s — адиабатическая скорость звука при данной температуре газа. В идеальном газе величина v_s является функцией температуры T газа, молярной массы M и показателя адиабаты γ , не зависит от давления и выражается соотношением

$$v_s = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \quad (5)$$

где $\gamma = c_p/c_v$ — отношение молярных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме, $R = 8.31441 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ — универсальная газовая постоянная, а M — молярная масса. Таким образом, в пренебрежении неидеальностью газа и слабой зависимостью величины γ от температуры величина периода T_a звуковой волны, найденная при анализе осциллирующей части сигнала ЛИР, позволяет достаточно точно определить температуру T газа в зондируемом объеме с помощью простого соотношения

$$T = T_r(T_a^0/T_a)^2, \quad (6)$$

где T_a^0 — период возбуждаемой звуковой волны, измеренный при известной температуре T_r . Затухание осцилляций определяется прежде всего относительно небольшим временем ($\tau_{tr} \approx 0.67 \text{ мкс}$) выхода из объема возбуждения решетки (с характерным поперечным размером порядка $2w_0$) звуковых волн, распространяющихся в противоположных направлениях и формирующих стоячую звуковую волну, а не гораздо большим классическим временем затухания акустической волны ($\tau_a \approx 5.9 \text{ мкс}$), обусловленным вязкостью и теплопроводностью среды [7].

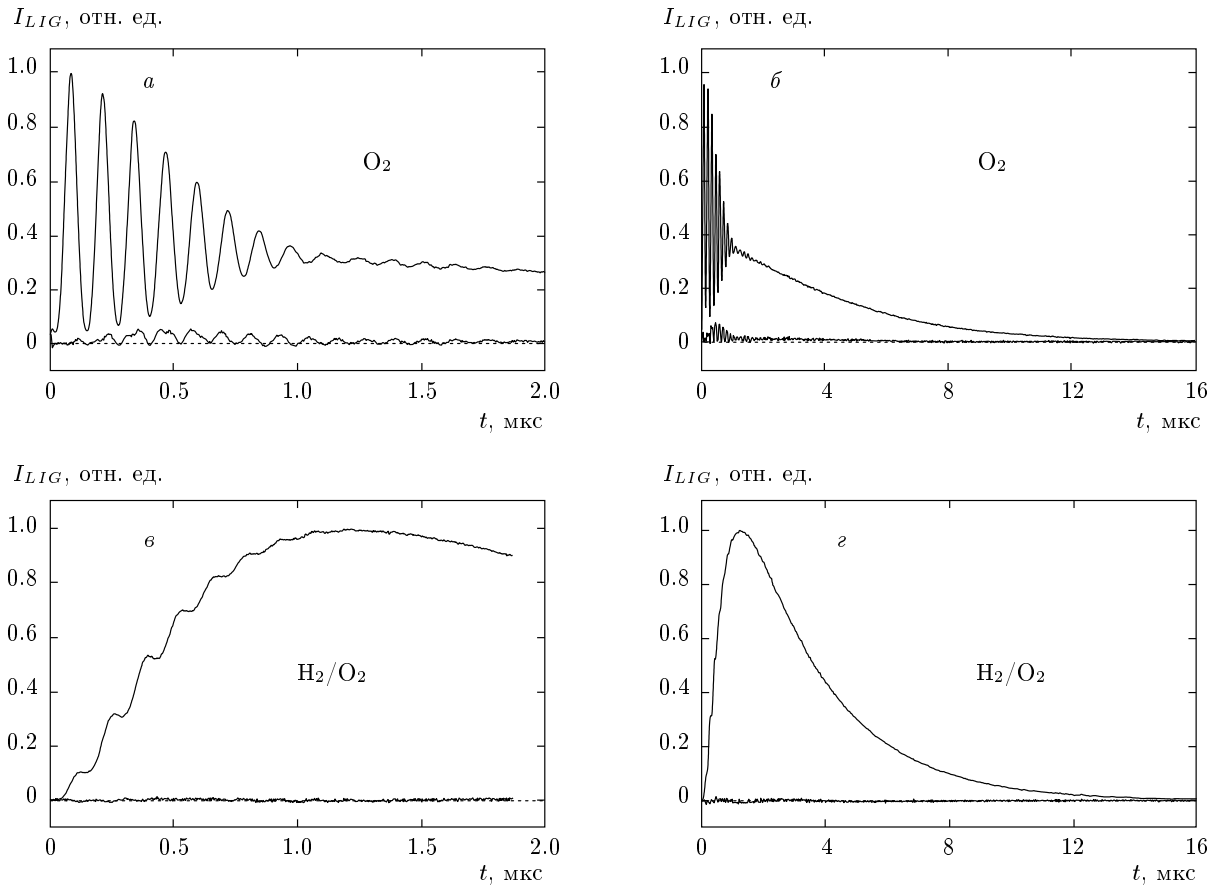


Рис. 3. Интенсивность I_{LIG} сигналов ЛИР в чистом газе O_2 (а,б) и в смеси 4.3 об.% H_2 с O_2 — (в,г) при давлении 2 атм и комнатной температуре в диапазонах временных задержек 0–2 мкс (а,в) и 0–16 мкс (б,г). Внизу приведены разности между зарегистрированным и рассчитанным профилями сигнала ЛИР

Характерное время τ_1 появления квазистационарного вклада в сигнал ЛИР за счет быстрого энергообмена определяется временем столкновительной дезактивации молекул синглетного кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $\tau_{R1} = (k_1^{O_2} N_L \tilde{N})^{-1}$, и временем диффузии этих электронно-возбужденных молекул O_2 поперек «штрихов» ЛИР, $\tau_D = (\Lambda/2\pi)^2/D^{O_2}$, где D^{O_2} — коэффициент диффузии при данной плотности газа:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{R1}} + \frac{1}{\tau_D}. \quad (7)$$

Величина D при давлении $P = 1$ атм и данной температуре T определяется известным соотношением $D = D_0(T/273)^\alpha$, где D_0 — коэффициент диффузии при нормальных условиях; при данной плотности газа можно положить $D = D_0(T/273)^{\alpha-1} \tilde{N}$. В чистом O_2 для невозбужденных молекул имеем $D_{0X}^{O_2} = 0.18 \text{ см}^2/\text{с}$, $\alpha = 1.92$ [25]. Поскольку время столкновительной дезактивации при плотности $\tilde{N} = 1.9$ Амага ($\tau_{R1} \approx 516$ мкс) заметно больше ха-

рактерного времени диффузии ($\tau_D^{O_2} \approx 4.3$ мкс при $\Lambda \approx 42$ мкм), получаем $\tau_1 \approx \tau_D$. Характерные времена медленного уменьшения квазистационарных вкладов определяются диффузией поперек штрихов ЛИР электронно-возбужденных молекул O_2 (в случае вклада от решетки населенностей) и тепловой энергии в газе (в случае вкладов за счет энергообмена). В частности, время затухания сигнала ЛИР за счет теплопроводности (τ_{th}) определяется как

$$\tau_{th} = (\Lambda/2\pi)^2(\kappa/\rho c_P)^{-1}, \quad (8)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, ρ — пространственно-однородная плотность (так, в чистом O_2 при $\tilde{N} = 1.9$ Амага $\tau_{th} \approx \tau_D \approx 4.2$ мкс). Таким образом, временная эволюция (возникновение и затухание) медленно меняющихся вкладов в сигнал ЛИР определяется в данном случае (в O_2 умеренной плотности) диффузионными процессами. Следует отметить, что коэффициенты диффузии невозбужден-

ных и электронно-возбужденных молекул могут, вообще говоря, различаться.

При переходе от чистого O_2 к исследуемой смеси H_2/O_2 с аналогичной плотностью (2 Амага) наблюдаются трансформация формы сигнала ЛИР (амплитуда осцилляций уменьшается, а у квазистационарного вклада появляется крутой передний фронт с характерным временем нарастания $\tau_1 \approx 0.42$ мкс) и значительное увеличение как его амплитуды, так и интегральной величины (см. рис. 3*в,г*). Такие изменения обусловлены тем, что в смеси H_2/O_2 даже при небольшой молярной доле молекул H_2 ($x = 0.043$) доминирующим становится тепловой вклад в сигнал ЛИР, обусловленный проходящим с высокой скоростью и значительным количеством выделяемой энергии быстрым энергообменом в процессе реакции (1). При этом остальные из обсуждавшихся выше вкладов в сигнал в чистом O_2 — от мгновенного энергообмена и электрострикции, а также от решетки населенностей — оказываются настолько незначительными, что не проявляются во временных профилях сигнала на рис. 3*в* и *г* и не могут быть однозначно выделены путем численного анализа. В частности, наблюдаемые на рис. 3*в* осцилляции малой амплитуды обусловлены низкоэффективным возбуждением звуковых волн в процессе проходящего с конечной скоростью быстрого энергообмена, а не «мгновенными» энергообменом и/или электрострикционным сжатием.

Если считать исследуемую смесь, как и ранее чистый O_2 , идеальным газом, то адиабатическая скорость звука $v_s(x)$ будет по-прежнему определяться соотношением (5), в котором зависящие от состава смеси молярные теплоемкости и масса являются суммами соответствующих величин для отдельных компонент смеси, умноженных на их молярные доли, например,

$$c_P(x) = (1-x)c_P^{O_2} + xc_P^{H_2}.$$

Таким образом, предполагая слабую зависимость величины $\gamma(x)$ от температуры газа, можно по-прежнему использовать соотношение (6) для определения его температуры T в зондируемом объеме, используя величины $T_a(x)$ и $T_a^0(x)$, найденные при данном составе смеси. Величина $\tau_1(x)$, которая определяет время нарастания квазистационарного вклада в сигнал ЛИР за счет быстрого энергообмена, зависит, в соответствии с выражением (7), от времени столкновительной дезактивации молекул O_2 ($b^1\Sigma_g^+$) с константой скорости $k_1(x) = k_1^{O_2}(1-x) + k_1^{H_2}x$ и от времени их диффузии в смеси. При этом соответ-

ствующий коэффициент диффузии представляется в виде [24]

$$\frac{1}{D^{O_2}(x)} = \frac{1-x}{D^{O_2-O_2}} + \frac{x}{D^{O_2-H_2}}, \quad (9)$$

где $D^{O_2-O_2}$ и $D^{O_2-H_2}$ — коэффициенты диффузии при данных температуре и плотности газа для чистого O_2 и для смеси H_2/O_2 . Так, для невозбужденных молекул O_2 в смеси имеем $D_0^{O_2-H_2} = 0.69$ см²/с, $\alpha = 1.732$ [24]. В итоге, в смеси H_2/O_2 с $x = 0.043$ при плотности $\tilde{N} = 2$ Амага и температуре 291 К (см. рис. 2*в,г*) характерное время дезактивации уменьшается до $\tau_{R1} \approx 0.46$ мкс, тогда как величина τ_D практически сохраняет прежнее значение ($\tau_D^{O_2} \approx 5.3$ мкс при $\Lambda \approx 46$ мкм). Таким образом, в отличие от случая чистого O_2 , в смеси получаем $\tau_1 \approx \tau_{R1}$.

Коэффициент теплопроводности смеси, определяющий время медленного уменьшения квазистационарного теплового вклада в результате диффузии тепловой энергии, можно рассчитать, используя табличные данные для компонент смеси и соотношения [25]

$$\kappa(x) = \frac{(1-x)\kappa_{O_2}}{1 - (1 - A_{O_2-H_2})x} + \frac{x\kappa_{H_2}}{A_{H_2-O_2} + (1 - A_{H_2-O_2})x}, \quad (10)$$

где выражения для зависящих от молекулярных характеристик компонент смеси и температуры газа параметров $A_{O_2-H_2}$ и $A_{H_2-O_2}$ приведены в [25]. Как показывает расчет, величины $\kappa(x)$ и $\rho(x)$, а следовательно, и время τ_{th} незначительно изменяются при замене чистого газа исследуемой обедненной смесью.

Для описания временной эволюции сигналов ЛИР в смеси H_2/O_2 в данной работе используется более простая модель с меньшим, чем в работе [7], числом параметров, поскольку, как показывает эксперимент и обсуждалось выше, определенными малыми вкладами в сигнал ЛИР можно пренебречь. Однако в диапазоне плотностей $1 \text{ Амага} \leq \tilde{N} \leq 6 \text{ Амага}$ в форме сигнала начинают проявляться дополнительные вклады за счет тепловых механизмов формирования ЛИР, прежде всего за счет медленного, но значительного энергообмена при $V-T$ -релаксации образующихся в реакциях (1) и (4) колебательно-возбужденных молекул H_2 и O_2 ($\Delta\varepsilon^{VT H_2} \approx 4155$ см⁻¹, или 11.9 ккал/моль, $\Delta\varepsilon^{VT O_2} \approx 1556$ см⁻¹, или 4.5 ккал/моль, см. рис. 2) в результате их столкновений с невозбужденными

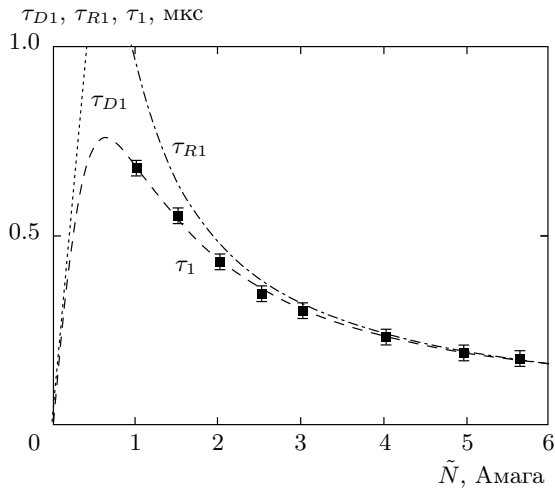


Рис. 4. Зависимость от плотности \tilde{N} смеси H_2/O_2 характерного времени τ_1 появления квазистационарного вклада в сигнал ЛИР при молярной доле H_2 $x = 0.043$ и комнатной температуре $T = 291$ К. Штриховая линия — наилучшая подгоночная кривая для величин τ_1 ; пунктирная и штрихпунктирная линии — расчетные зависимости от плотности времен диффузии, $\tau_{D1}^{\text{O}_2}$ и дезактивации τ_{R1} молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в исследуемом диапазоне плотностей

молекулами. Относительно небольшой квазистационарный вклад за счет этого механизма был учтен путем введения в модель соответствующих параметров и расчета их величин на основании литературных данных [22, 26, 27]. Так, поскольку скорости V - T -релаксации молекул H_2 и O_2 относительно малы (оценки на основе литературных данных дают $\tau_R^{VT\text{H}_2} \approx 1.9 \cdot 10^3$ мкс, $\tau_R^{VT\text{O}_2} \approx 16 \cdot 10^3$ мкс в смеси при 291 К и 2 Амага), величины τ^{VT} характерных времен появления соответствующих вкладов в сигнал ЛИР в расчетах были положены равными диффузионным параметрам $\tau_D^{\text{H}_2}$ и $\tau_D^{\text{O}_2}$, найденным с помощью соотношения, аналогичного (9). Поскольку $D_0^{\text{H}_2} = 1.28$ см²/с, $\alpha = 1.5$ [24] для молекул H_2 , в смеси при 291 К и 2 Амага получаем $\tau_D^{\text{H}_2} \approx 1.5$ мкс. Как отмечалось выше, одновременные процессы E - V , T -обмена молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (реакции (3) и (4)) происходят со значительно меньшей скоростью (по оценке $\tau_R^{EVT\text{O}_2} \approx 10.2 \cdot 10^3$ мкс в смеси при 291 К и 2 Амага) и сопровождаются гораздо меньшим энерговыделением, так что их вкладом в сигнал ЛИР можно пренебречь.

При изменении плотности \tilde{N} смеси в диапазоне от 0.25 до 5.7 Амага соответствующее увеличение плотности молекул H_2 приводит, за счет уменьшения времени дезактивации молекул

$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v_b = 0)$, к возрастанию амплитуды осцилляций и крутизны переднего фронта квазистационарного вклада в сигнал ЛИР. Одновременно возрастают как амплитуда, так и интегральная величина сигнала. Найденные в результате численного анализа временной эволюции сигналов ЛИР, зарегистрированных в диапазоне давлений $P = 0.27$ – 6.1 атм при $T = 291$ К, величины параметра τ_1 приведены на рис. 4 в зависимости от плотности \tilde{N} газа. Видно, что в соответствии с оценками, основанными на данных из литературы, $\tau_1 \approx \tau_{D1}^{\text{O}_2} \approx \tau_{th}$ при $\tilde{N} \approx 0.3$ Амага и $\tau_1 \leq \tau_{D1}^{\text{O}_2}$, τ_{th} при $\tilde{N} \geq 0.5$ Амага. Подгонка найденных экспериментально величин τ_1 зависимостью (7) в виде

$$\tau_1 = \left(\frac{1}{\tilde{\tau}_{R1}/\tilde{N}} + \frac{1}{\tilde{\tau}_{D1}\tilde{N}} \right)^{-1},$$

где параметры $\tilde{\tau}_{D1} = \tau_{D1}^{\text{O}_2}/\tilde{N}$ и $\tilde{\tau}_{R1} = \tau_{R1}\tilde{N}$ не зависят от плотности, позволяет найти величины этих параметров:

$$\tilde{\tau}_{R1} = 0.96 \pm 0.01 \text{ мкс} \cdot \text{Амага},$$

$$\tilde{\tau}_{D1} = 2.39 \pm 0.14 \text{ мкс/Амага}$$

(отметим, что величина τ_{D1} определяется коэффициентом диффузии электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$). Для сравнения на рис. 4 также показана подгоночная кривая $\tau_1(\tilde{N})$ вместе с рассчитанными зависимостями $\tau_{D1}^{\text{O}_2}(\tilde{N})$ и $\tau_{R1}(\tilde{N})$. Как и ожидалось, параметры $\tau_{D1}^{\text{O}_2}$ и τ_{th} оказываются близкими. Полученная величина $\tilde{\tau}_{R1}$ позволяет определить константу скорости $k_1^{\text{H}_2} = (0.90 \pm 0.01) \cdot 10^{-12}$ см³/с, значение которой соответствует (в пределах ошибки) приведенным в литературе [1, 2]. Величина $\tilde{\tau}_{D1}$ дает возможность с учетом значения $\Lambda = 45.7$ мкм, которое отвечает найденному периоду звуковой волны T_a^0 , рассчитать коэффициент самодиффузии молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, оказавшийся равным $D_{0b}^{\text{O}_2} = 0.200 \pm 0.014$ см²/с (при нормальных условиях). Эта величина близка к $D_{0b}^{\text{O}_2} = 0.188$ см²/с [28] и незначительно отличается от $D_{0X}^{\text{O}_2} = 0.1851$ см²/с для молекул $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ [29].

Таким образом, на основе экспериментально полученной зависимости $\tau_1(\tilde{N})$ удается с хорошей точностью определить времена столкновительной дезактивации и диффузии молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ при данной плотности смеси, а затем рассчитать константу скорости дезактивации $k_1^{\text{H}_2}$ и коэффициент диффузии при данной температуре смеси. Константу скорости дезактивации также можно найти из соотношения (7), измерив при известной плотности газа величину τ_1 и рассчитав величину диффузионного

параметра в смеси данного состава, с коэффициентом диффузии, заданным соотношением (9), в котором данные о температурной зависимости коэффициентов диффузии компонент смеси взяты из литературы. Именно так и было сделано при нахождении константы $k_1^{\text{H}_2}$ в исследуемой смеси при различных температурах.

Для исследования процесса столкновительной дезактивации резонансно-возбужденных молекул синглетного кислорода $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в зависимости от температуры газа смесь H_2/O_2 нагревалась в кювете от комнатной температуры до 850 К. При этом давление газа устанавливалось таким, чтобы сигналы ЛИР регистрировались при сравнимых плотностях числа молекул. Отметим, что при максимальном нагреве плотность числа возбужденных молекул N_{10} уменьшается примерно в два раза за счет уменьшения населенности нижнего вращательного уровня молекул O_2 , с которого происходит их возбуждение, и возрастания ширины линии перехода. Соответственно уменьшается и амплитуда сигнала. Общий вид сигналов ЛИР в смеси при плотности около 2 Амага и двух температурах, $T = 291$ К и $T = 780$ К, показан на рис. 5. При нагревании газа скорость столкновительной дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ возрастает, и, как следствие, возрастают амплитуда осцилляций и наклон переднего фронта сигнала ЛИР — так же, как и при увеличении плотности смеси. Одновременно, за счет увеличения скорости звука при нагреве, уменьшается период звуковой волны T_a .

В расчетах параметров формы сигнала ЛИР при ее подгонке температурные зависимости $c_P(T)$ ($c_V = c_P - R$) и $\kappa(T)$ для компонент смеси H_2 и O_2 аппроксимировались полиномами с использованием данных из таблиц [30]. Коэффициенты теплопроводности рассчитывались с помощью соотношения (10). Локальная температура газа в объеме возбуждения ЛИР определялась последовательными итерациями: начальное значение выбиралось равным измеренной термомпарой температуре T_1 стенок кюветы, затем это значение уточнялось с помощью соотношения (6) после нахождения величины T_a в результате подгонки формы сигнала ЛИР (T_2), а окончательное значение T_3 получалось путем коррекции T_2 на температурную зависимость показателя адиабаты γ :

$$T_3 = T_2 \frac{\gamma(T_r)}{\gamma(T_2)}.$$

Так, например, при $T_r = 291$ К и $T_1 = 755$ К находим $T_2 = 703$ К и вычисляем отношение $\gamma(T_r)/\gamma(T_2) \approx$

≈ 1.043 , что дает окончательную величину температуры, равную $T_3 = 734$ К.

Подгонка формы сигналов позволяет определить температуру газа в зондируемом объеме и величину параметра $\tau_1(T)$, необходимые для нахождения значений константы скорости дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси, $k_1^{\text{H}_2}(T)$. Показанные на рис. 5 экспериментальные и рассчитанные с использованием подгоночных параметров профили сигналов ЛИР совпадают с хорошей точностью. Как и при подгонке формы сигналов при комнатной температуре, в расчетные соотношения вводились добавочные слагаемые, позволяющие эффективно учесть относительно небольшие квазистационарные тепловые вклады в сигнал за счет медленной $V-T$ -релаксации колебательно-возбужденных молекул H_2 и O_2 . Так, например, в исследуемом диапазоне температур скорость $V-T$ -релаксации молекул H_2 , описываемая соотношением [12]

$$k^{VT\text{H}_2}(T) = 1.6 \cdot 10^{-11} T^{1/2} \exp(-100/T^{1/3}) \text{ см}^3/\text{с},$$

мала по сравнению со скоростью их диффузии поперек штрихов ЛИР. Поэтому, как и при комнатной температуре, величины характерных времен $\tau^{VT}(T)$ появления квазистационарного вклада в сигнал ЛИР за счет медленного энергообмена полагались равными рассчитанным величинам диффузионных параметров $\tau_D^{\text{H}_2}(T)$ и $\tau_D^{\text{O}_2}(T)$.

Следует отметить, что указанные вклады в сигнал ЛИР за счет медленной $V-T$ -релаксации проявляются только на больших временах задержки (более 2 мкс) относительно импульса возбуждения, так что их учет практически не сказывается на точности описания фронта нарастания сигналов и определения времени τ_1 . Приведенные рассуждения справедливы, поскольку полученное хорошее совпадение модели с экспериментом говорит об отсутствии заметных химических вкладов в дезактивацию молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на временах задержки, при которых еще существует сигнал ЛИР.

Модельные расчеты химической кинетики показывают, что при достижении температурой газа величины $T_{ch} \approx 770$ К все молекулы H_2 во всем объеме нагретой смеси за время порядка 1 с должны превратиться в такое же количество молекул H_2O в результате «темновой» брутто-реакции с молекулами O_2 в основном состоянии, представляющей собой разветвленную цепочку нескольких десятков химических реакций. Качественно изменения состава смеси H_2/O_2 в процессе нагрева подтверждаются измерениями поглощения вдоль оси кюветы излучения диодного лазера, перестраиваемого по

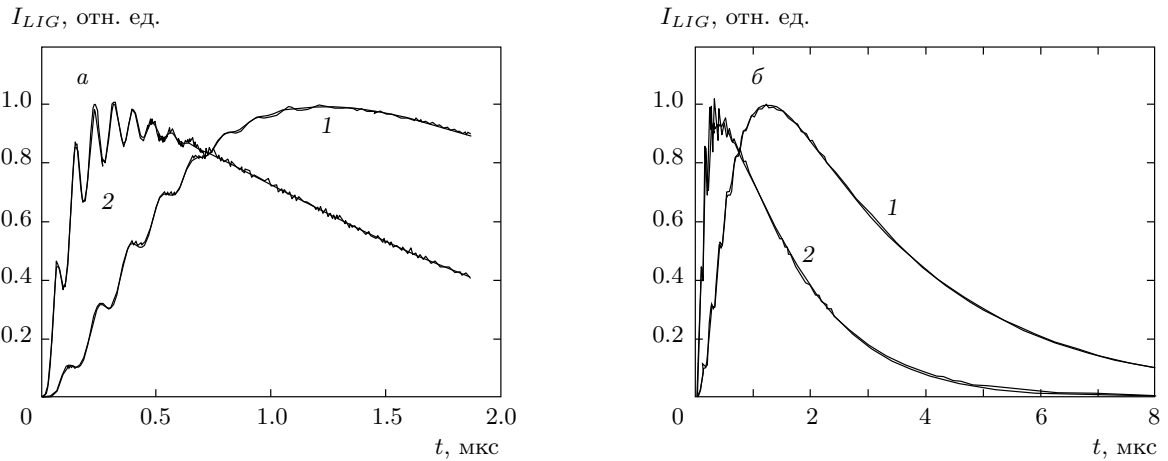


Рис. 5. Общий вид сигналов в смеси H_2/O_2 при примерно одинаковых плотностях около 2 Амага и температурах 291 К (кривые 1) и 780 К (кривые 2) в областях временных задержек 0–2 мкс (а) и 0–8 мкс (б). Приведенные здесь же расчетные профили сигнала практически совпадают с экспериментальными

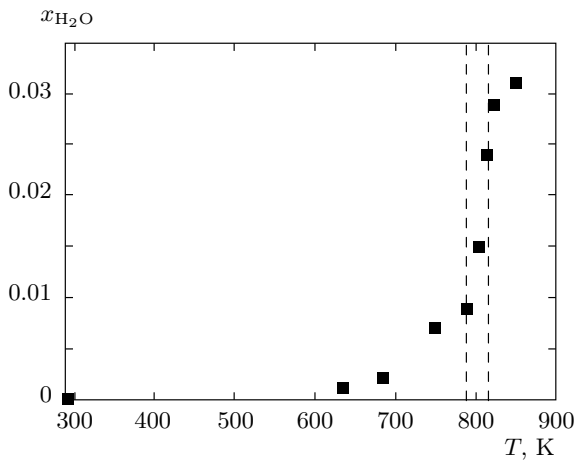
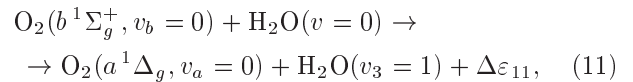


Рис. 6. Измеренные молярные доли молекул H_2O в наиболее прогретой части кюветы (в объеме возбуждения) в зависимости от температуры газа

длине волны вблизи 1360 нм (в области колебательно-вращательных переходов полосы $(101) \leftarrow (000)$ молекул H_2O) [31].

Результаты измерений молярной доли молекул H_2O в наиболее прогретой центральной части кюветы в зависимости от температуры газа приведены на рис. 6. Они показывают, что такие химические превращения действительно происходят в исследуемой смеси в узком диапазоне температур 790–810 К. Таким образом, при $T \geq 770$ К скорость дезактивации молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси будет в значительной мере определяться столкновениями с молекулами H_2O , например



и характеризоваться более высокой константой скорости физической дезактивации [2]

$$k_1^{\text{H}_2\text{O}}(T) = 3.9 \cdot 10^{-12} \exp(125/T) \text{ см}^3/\text{с},$$

величина которой при $T = 770$ К равна $k_1^{\text{H}_2\text{O}} \approx 4.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, т. е. примерно в 1.6 раза больше, чем у H_2 .

Кроме того, при том, что по мере повышения температуры амплитуда сигнала ЛИР уменьшается быстрее, чем $1/T^2$ [7], в узком интервале температур вблизи $T \approx 790$ К (± 5 К) наблюдается более чем трехкратное возрастание амплитуды I_{LIG} сигнала и заметное (примерно на 20%) уменьшение параметра τ_1 . Такое поведение характеристик сигнала ЛИР соответствует химическому превращению молекул H_2 в молекулы H_2O . А именно, увеличенная амплитуда сигнала может быть обусловлена большим, чем при столкновениях с H_2 , энерговыделением $\Delta\epsilon_{11} \approx 1.4\Delta\epsilon_1$ при меньшей величине возбуждаемого в реакции (11) колебательного кванта молекулы H_2O ($I_{LIG} \propto (\Delta\epsilon)^2$), а полученная меньшая величина τ_1 соответствует ее значению для смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{O}_2$ с молярными долями молекул воды около 0.031 и водорода около 0.008 при $T = 785\text{--}795$ К.

Таким образом, определять высокотемпературные параметры зависимости константы скорости столкновительной дезактивации состояния $b^1\Sigma_g^+$ молекулами H_2 из экспериментальных данных можно

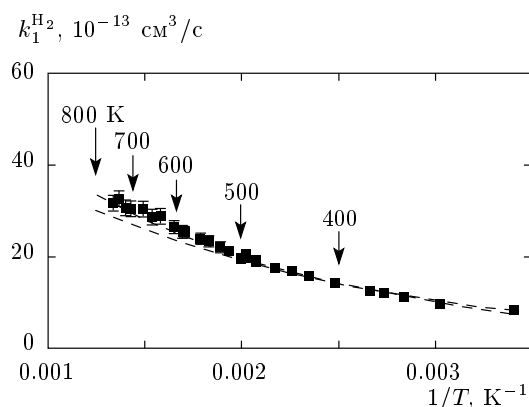


Рис. 7. Полученные из эксперимента значения константы скорости столкновительной дезактивации состояния $b^1\Sigma_g^+$ молекулами H_2 (k_1^{exp} — квадраты). Линиями показаны зависимость $k_1^{H_2}(T)$, найденная в [3] (сплошная), и усредненная зависимость $k_1^{H_2}(T)$, рекомендованная в [2] (штриховая)

только при $T \leq 770$ К. Найденные константы скорости k_1^{exp} в зависимости от температуры газа приведены на рис. 7. Видно, что в исследованном диапазоне величины $k_1^{exp}(T)$ хорошо описываются соотношением Аррениуса $k_1^{H_2}(T)$ с параметрами, найденными в работе [3] при невысоких температурах:

$$k_1' = 7.9 \cdot 10^{-12} \exp(-686/T) \text{ см}^3/\text{с}.$$

Отметим, что величины, рассчитанные из рекомендованного в [2] на основании усредненных данных соотношения

$$k_1''_{H_2}(T) = 6.4 \cdot 10^{-12} \exp(-600/T) \text{ см}^3/\text{с},$$

систематически отклоняются от измеренных значений в меньшую сторону.

Таким образом, наблюдаемое в диапазоне $400 \text{ К} \leq T \leq 770 \text{ К}$ дальнейшее увеличение скорости столкновительной дезактивации молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ при нагреве смеси, по-видимому, является характеристикой чисто физического релаксационного процесса и не связано с проявлением химических реакций. В этой связи представляет интерес сравнить найденные константы скорости $k_1^{H_2}$ дезактивации состояния $b^1\Sigma_g^+$ с константами скорости химической реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+) + H_2 = H + HO_2$, рассчитанными из полученного теоретически и широко используемого в модельных расчетах соотношения $k = 3.5 \cdot 10^{-11} \exp(-11508/T) \text{ см}^3/\text{с}$ [11] (или $k = 3.5 \cdot 10^{-11} \exp(-20500/T) \text{ см}^3/\text{с}$ [13]). Сравнение показывает, что параметры температурной зависимости константы $k_1^{H_2}$ таковы, что

в диапазоне температур 400–770 К ее величины на несколько порядков превышают предсказанные теорией значения констант скорости k , пренебрежимо малые при комнатной температуре, но резко возрастающие при ее повышении [11, 14]. Так, при $T = 770$ К расчет дает всего $k = 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ [11] (или $k = 1 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{с}$ [13]). Следовательно, представленные измерения не позволяют говорить о проявлениях в температурной зависимости константы скорости дезактивации молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ вкладов химических реакций и о том, что величина $k_1^{H_2}$ является эффективной скоростью дезактивации состояния $b^1\Sigma_g^+$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе экспериментально изучался процесс столкновительной дезактивации молекул O_2 , резонансно возбужденных в синглетное состояние $b^1\Sigma_g^+$ наносекундным импульсом лазерного излучения. Измерения проводились в водородно-кислородной смеси с использованием лазерно-индуцированных решеток, возникающих в газе в результате возбуждения молекул O_2 , при различных плотностях (0.25–5.7 Амага) и температурах (291–850 К) смеси с исходной молярной долей молекул H_2 , равной 0.043. На основе анализа временного профиля сигналов ЛИР, позволяющего с помощью моделей происходящих столкновительных релаксационных процессов определить как локальную температуру газа в объеме возбуждения, так и характерные времена формирования и распада ЛИР, было установлено, что именно быстрая столкновительная дезактивация молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ молекулами H_2 является основным механизмом формирования ЛИР в исследуемых диапазонах плотностей и температур смеси H_2/O_2 . Была найдена зависимость константы скорости $k_1^{H_2}$ этой дезактивации от температуры в диапазоне 291–780 К. Вблизи температуры $T \approx 790$ К наблюдались более чем трехкратное возрастание амплитуды сигнала и заметное уменьшение характерного времени формирования сигнала ЛИР, обусловленные превращением молекул H_2 в молекулы H_2O в результате «темновой» брутто-реакции с молекулами O_2 в основном состоянии.

Результаты измерений показали, что при температурах ниже 770 К полученная зависимость $k_1^{H_2}(T)$ совпадает с измеренной ранее в диапазоне низких температур (200–400 К) для константы скорости физической дезактивации. Параметры температурной зависимости этой константы таковы, что в ис-

следованном диапазоне температур ее величины на несколько порядков выше предсказанных теоретическими расчетами значений констант скорости дезактивации $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ за счет химических реакций с молекулами H_2 , отвечающих за инициирование цепи горения смесей H_2/O_2 и начинающих проявляться при повышенных температурах.

В этой связи представляют интерес эксперименты с возбуждением лазерно-индуцированных решеток при высоких температурах смеси H_2/O_2 при одновременной регистрации появления какого-либо из продуктов химических реакций инициирования цепи горения, например, HO_2 . Кроме того, интересно провести аналогичные эксперименты в других горючих смесях, важных с точки зрения практических применений, например, в смеси CH_4/O_2 .

Проведенная работа демонстрирует возможности и целесообразность применения метода лазерной спектроскопии четырехволнового смешения с использованием лазерно-индуцированных решеток для исследований процессов физической дезактивации с участием возбужденных молекул (в частности, молекул O_2 в синглетных электронных состояниях) в газах в широких диапазонах плотностей и температур. Полученные результаты показывают, что нерегулярная и специфическая временная форма сигналов ЛИР может быть удовлетворительно описана с помощью относительно простых релаксационных моделей, что дает возможность с хорошей точностью определять величины информативных микроскопических и транспортных параметров среды. Результаты работы указывают также на перспективность использованного метода лазерной спектроскопии для диагностических применений в различных кислородсодержащих газовых средах, представляющих практический интерес.

Авторы выражают благодарность А. М. Старикку за стимулирующие обсуждения и предоставление оборудования, С. Ю. Волкову и А. Н. Климову за техническую поддержку, А. С. Шарипову за проведение модельных расчетов концентрации молекул H_2O в нагреваемой смеси H_2/O_2 , Е. В. Степанову и А. В. Ковалю за предоставление диодного лазерного спектрометра и консультации по проведению измерений концентрации молекул H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-08-01316-а, 11-02-01296-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Wayne, in *Singlet O_2* , Vol. 1, ed. by A. A. Frimer, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (1985).
2. S. P. Sander, B. J. Finlayson-Pitts, R. R. Friedl et al., Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA (2006).
3. K. Kohse-Höinghaus and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **72**, 3720 (1980).
4. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, and H. Witzke, *J. Chem. Phys.* **40**, 1769 (1964).
5. H. D. Babcock and L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167 (1948).
6. B. Hemmerling, R. Bombach, and W. Hubschmid, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 71 (1996).
7. B. Hemmerling and D. N. Kozlov, *Chem. Phys.* **291**, 213 (2003).
8. H. J. Eichler, P. Günter, and D. W. Pohl, *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer, Berlin (1986).
9. W. Hubschmid and B. Hemmerling, *Chem. Phys.* **259**, 109 (2000).
10. W. Hubschmid, *Appl. Phys. B* **94**, 345 (2009).
11. А. М. Старик, Н. С. Титова, *Кинетика и катализ* **43**, 1 (2003).
12. В. Е. Козлов, А. М. Старик, Н. С. Титова, *Физика горения и взрыва* **44**, 3 (2008).
13. А. С. Шарипов and А. М. Старик, *Combustion and Flame* **159**, 16 (2012).
14. V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky et al., *J. Phys. D* **41**, 2001 (2008).
15. В. В. Смирнов, А. М. Старик, О. М. Стельмах и др., *ДАН. Физика* **424**, 1 (2009).
16. K. J. Ritter and T. D. Wilkerson, *J. Mol. Spectr.* **121**, 1 (1987).
17. J. Wildt, E. H. Fink, P. Biggs et al., *Chem. Phys.* **159**, 127 (1992).
18. T. G. Slanger and R. A. Copeland, *Chem. Rev.* **103**, 4731 (2003).
19. J. Wildt, G. Bednarek, E. H. Fink et al., *Chem. Phys.* **122**, 463 (1988).
20. H. I. Bloemink, R. A. Copeland, and T. G. Slanger, *J. Chem. Phys.* **109**, 4237 (1998).
21. N. S. Hwang, A. Bergman, R. A. Copeland et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 18 (1999).

22. K. S. Kalogerakis, R. A. Copeland, and T. G. Slanger, *J. Chem. Phys.* **116**, 4877 (2002).
23. J. G. Parker, *J. Chem. Phys.* **67**, 5352 (1977).
24. *Справочник по физике*, Энергоатомиздат, Москва (1991), сс. 375–377.
25. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, Boston (1987).
26. Н. А. Попов, ТВТ **45**, 296 (2007).
27. M. M. Audibert, C. Joffrin, and J. Ducuing, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 26 (1973).
28. S. A. Lawton and A. V. Phelps, *J. Chem. Phys.* **69**, 1055 (1978).
29. A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 445 (1987).
30. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
31. Д. Н. Козлов, В. Д. Кобцев, О. М. Стельмах и др., КЭ **43**, 79 (2013).