

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П. Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

21

Н.П. ВАГИН, А.А. ИОНИН, Ю.М. КЛИМАЧЕВ,
А.Ю. КОЗЛОВ, А.А. КОТКОВ, И.В. КОЧЕТОВ,
А.П. НАПАРТОВИЧ, О.А. РУЛЕВ, Л.В. СЕЛЕЗНЕВ,
Д.В. СИНИЦЫН, Н.Н. ЮРЫШЕВ

**ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКИСЛОВ АЗОТА
NO И NO₂ НА НАРАБОТКУ СИНГЛЕТНОГО
КИСЛОРОДА В ИМПУЛЬСНОМ
ЭЛЕКТРОИОНИЗАЦИОННОМ РАЗРЯДЕ**

МОСКВА 2007

Влияния добавок окислов азота NO и NO₂ на наработку синглетного кислорода в импульсном электроионизационном разряде

Н.П.Вагин, А.А.Ионин, Ю.М.Климачев, А.Ю.Козлов, А.А.Котков, И.В.Кочетов*,
А.П.Напартович*, О.А.Рулев*, Л.В.Селезнев, Д.В.Синицын, Н.Н.Юрышев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 53,
тел.132-62-30, тел./факс. 132-04-25, e-mail: aion@sci.lebedev.ru

*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, 142190,
г. Троицк, Моск. обл., Россия, Тел. 334-04-50, тел./факс. 334-51-58,
e-mail: apn@triniti.ru

Аннотация

Экспериментально и теоретически исследовано влияние добавок окислов азота NO и NO₂ в кислородосодержащую газовую смесь, возбуждаемую импульсным электроионизационным разрядом, на величину удельного энерговклада и временную динамику люминесценции синглетного кислорода в состоянии O₂(a¹Δ_g). Теоретически показано, что добавка NO немного увеличивает удельный энерговклад, а добавка NO₂ приводит к его уменьшению. Путём обработки экспериментальных данных по временной динамике люминесценции O₂(a¹Δ_g) получена оценка температурной зависимости константы релаксации O₂(a¹Δ_g) на невозбужденном O₂. Численные расчёты показали, что небольшая добавка окислов азота (~0.2%) приводит к полному устранению атомарного кислорода, который образуется во время электрического разряда в результате диссоциации молекул кислорода под действием электронного удара.

Influence of nitrogen oxides NO and NO₂ admixtures on singlet oxygen production in pulsed electron-beam sustained discharge

N.P.Vagin, A.A.Ionin, Yu.M.Klimachev, A.Yu.Kozlov, A.A.Kotkov, I.V.Kochetov*,
A.P.Napartovich*, O.A.Rulev*, L.V.Seleznev, D.V.Sinitsyn, N.N.Yuryshev

P.N.Lebedev Physical Institute, Leninsky pr., 53, Moscow, 119991, Russia tel.132-62-30, fax.
132-04-25, e-mail: aion@sci.lebedev.ru

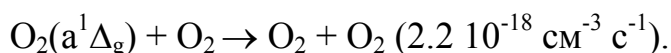
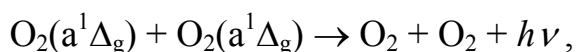
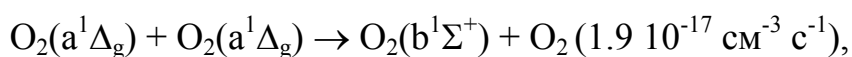
* Troitsk Institute for Innovation and Thermonuclear Research, Troitsk, Moscow region,
142190, Russia, tel. 334-04-50, fax. 334-51-58, e-mail: apn@triniti.ru

Abstract

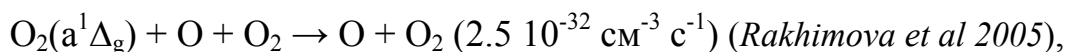
Experimental and theoretical study of influence of nitrogen oxides NO and NO₂ admixtures in oxygen contained gas mixture excited by pulsed electron-beam sustained discharge on input energy and time behavior of singlet delta oxygen O₂(a¹Δ_g) luminescence was carried out. It was theoretically demonstrated that NO addition results in a little input energy increase and NO₂ addition results in its decrease. Temperature dependence of constant of O₂(a¹Δ_g) relaxation by unexcited O₂ was estimated with experimental data processed. The calculations showed that a little admixture of nitrogen oxides (~0.2%) results in total atomic oxygen removal which produced with oxygen molecule dissociation by electron impact during the electric discharge.

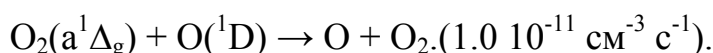
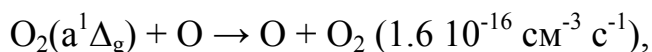
Введение

В электроразрядном кислород-йодном лазере (КИЛ) (Carroll 2005b, Nicks 2006), также, как и в химическом КИЛ (McDermott 1978), возбуждение излучающих атомов йода происходит посредством передачи энергии от молекул кислорода, находящихся в синглетном электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$. Нарботка такого синглетного кислорода (СК) осуществляется в генераторе СК. Далее СК транспортируется в зону смешения с атомами йода, который поставляют йодсодержащие молекулы, например, CH_3I при фотодиссоциации. Генерация излучения происходит непосредственно после смешения СК с атомарным йодом в лазерном резонаторе. Таким образом, для эффективной работы КИЛ необходимо, чтобы потери СК при транспортировке от генератора до лазерного резонатора были минимальны. При наработке СК в химическом генераторе тушение СК происходит в результате следующих реакций:



Эти реакции относительно медленные (в скобках указаны константы скорости реакций), поэтому при давлении газа несколько десятков Тор потери СК малы в течение, по крайней мере, нескольких секунд. Другая ситуация возникает при использовании электроразрядного генератора СК, где на выходе помимо СК и невозбужденного кислорода присутствуют O , O_3 , $O_2(b^1\Sigma^+)$ и другие продукты разряда. Особенно быстрое тушение СК происходит в результате реакций с долгоживущим атомарным кислородом:





Поэтому при наработке СК в электроразрядном генераторе приходится принимать меры по устранению атомарного кислорода из газовой смеси после ее возбуждения в разряде. В работе (Arakoni 2007) представлены результаты теоретического исследования влияния молекул NO и NO₂ на характеристики КИЛ с наработкой СК в емкостном ВЧ разряде при низких давлениях (около 3 Тор). В этой работе показано, что добавление молекул NO и NO₂ уменьшает концентрацию атомов O и увеличивает коэффициент усиления в активной среде КИЛ. В экспериментальной работе (Hicks 2007) продемонстрировано, что малая добавка NO (~0.01%) действительно приводит к увеличению коэффициента усиления и выходной мощности КИЛ с наработкой СК в несамостоятельном разряде. Кроме того, добавка NO стабилизирует электрический разряд и позволяют поддерживать его при значительно большей вкладываемой мощности.

В работах (Fujii 2000; Carroll 2004, 2005a, 2005b; King 2006) для устранения атомарного кислорода в газовую смесь добавлялись окислы азота NO и/или NO₂. Однако регистрация генерации излучения в КИЛ, люминесценции СК и йода проводилась в этих экспериментах только на двух фиксированных расстояниях от разрядной области вдоль потока газа, что определялось конструкцией установки. Более полную информацию о влиянии окислов азота на наработку СК может дать проведение измерений на различных расстояниях от разрядной области. Аналогом таких измерений может служить регистрация временной динамики люминесценции СК после однократного импульсного возбуждения газовой смеси. Поэтому целью нашей работы было исследование влияния добавок окислов

азота (NO и NO₂) на величину удельного энерговклада и на временную динамику люминесценции СК в кислородосодержащей газовой смеси, возбуждаемой импульсным электроионизационным разрядом. Кроме того, в работе выполнена оценка константы релаксации O₂(a¹Δ_g) на невозбужденном O₂ в зависимости от температуры газа.

Экспериментальная установка

В экспериментах возбуждение газовой смеси осуществлялось импульсным электроионизационным (ЭИ) разрядом на установке, описанной в (Ionin 2003; Вагин 2004, 2006). Длительность ЭИ разряда составляла ~0.15 мс. Напряжение на электроды ЭИ разряда подавалось от батареи импульсных конденсаторов общей емкостью 215 мкФ. Удельный энерговклад Q_{in} в экспериментах варьировался от 100 до 1200 Дж л⁻¹ атм⁻¹. Давление газа в разрядной камере в различных экспериментах составляло от 30 до 60 Тор. В экспериментах применялась газовая смесь CO:O₂:He, в которую добавлялся NO с парциальным давлением не более 0.2 Тор. Начальное содержание NO в газовом баллоне составляло более 99.85%, причем содержание примесей N₂ и CO₂ составляло менее 0.05% 0.1%, соответственно. В газовой смеси, содержащей большое количество кислорода, оксид азота NO может окисляться до диоксида азота NO₂:
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Поэтому в кислородсодержащей газовой смеси присутствовали как молекулы NO, так и молекулы NO₂, которые могли преобразовываться друг в друга в ходе плазмохимических реакций: NO₂ + O → NO + O₂ и NO + O + M → NO₂* + M, где O - атомарный кислород, который образуется в разряде, M - третья частица. В описании экспериментов указывается количество газа,

добавленного из газового баллона NO. Люминесценция СК регистрировалась на длине волны $\lambda=1.27$ мкм германиевым фотодетектором со временем отклика ~ 200 мкс. Для спектральной селекции излучения применялся дифракционный монохроматор, при этом спектральные измерения проводились со спектральным разрешением ~ 10 нм (Вагин 2004, 2006).

Теоретическая модель

В разработанную нами ранее кинетическую модель для описания самостоятельного (Вагин 2003) и электроионизационного (Ionin 2003) разрядов были добавлены процессы с участием молекул NO и NO₂, которые представлены в Таблице 1. В кинетической модели решалась система динамических балансных уравнений для различных компонент плазмы, включая электроны, положительные и отрицательные ионы и химические компоненты: O₂; O; O₃; O₂(v); O₂(a¹Δ_g); O₂(b¹Σ_g⁺); O₂(4.5); O(³P); O(¹D); O⁺; O₂⁺; O₄⁺; O⁻; O₂⁻; O₃⁻; CO; CO(v=0, v=1,...v=10); CO⁺; He; He(19.8); He⁺; He₂⁺; NO; NO(v); NO(5.5); NO(7.3); NO⁺; N₂O₂⁺; NO₂; NO₂⁻ и e. Цифры в скобках обозначают энергию соответствующих молекулярных/атомных состояний в единицах электрон-вольт, буквой v обозначены колебательно-возбужденные состояния молекул, а другие символы обозначают электронно-возбужденные состояния. Система балансных уравнений решалась совместно с уравнением Больцмана в двухчленном приближении для функции распределения электронов по энергии. В уравнении Больцмана учитывались потери энергии электронов при упругих столкновениях с атомами и молекулами, возбуждение вращательных и колебательных уровней молекул, возбуждение электронных уровней и ионизация атомов и молекул,

прилипание электронов к различным компонентам плазмы. Учитывались также столкновения электронов с колебательно и электронно-возбужденными молекулами. Чтобы учесть колебательно-возбужденные состояния молекул NO и O₂, для каждой из этих молекул вводился свой эффективный колебательный уровень. Для молекул CO построена модель многоуровневой колебательной кинетики в рамках аналитического приближения (Ionin 2003). Совместно с этими уравнениями решались уравнения для электрической цепи и уравнение для поступательной температуры газа. В уравнении для поступательной температуры газа осуществлялась интерполяция от режима постоянной плотности газа к режиму сохранения давления газа. В балансные уравнения были добавлены члены, учитывающие газодинамическое расширение газа после импульсного разряда.

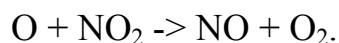
Таблица 1. Кинетические процессы с участием молекул NO и NO₂.

№	Реакция	K _f	K _r	Комментарий
1	NO + e <-> NO(v) + e	EEDF	EEDF	
2	NO + e <-> NO* + e	EEDF	EEDF	
3	NO + e <-> NO** + e	EEDF	EEDF	
4	NO + e -> NO ⁺ + e + e	EEDF		
5	NO + O ₂ ⁺ -> NO ⁺ + O ₂	6.3·10 ⁻¹⁰		<i>Вирин и др., 1979</i>
6	NO ⁺ + e -> N + O	EEDF		
7	NO + e -> N + O ⁻	EEDF		
8	O ⁻ + NO -> NO ₂ + e	1.6·10 ⁻¹⁰		<i>Мак-Ивен и Филлипс, 1978</i>
9	NO(v) + M <-> NO + M	10 ⁻¹³		
10	NO* + O ₂ -> NO + O ₂ (4.5)	10 ⁻¹²		оценка
11	NO** + O ₂ -> NO + O ₂ (4.5)	10 ⁻¹²		оценка
12	O + NO + M -> NO ₂ + M	9.9·10 ⁻³²		
13	O + NO ₂ -> NO + O ₂	9.1·10 ⁻¹²		
14	NO ⁺ + NO + M -> N ₂ O ₂ ⁺ + M	4·10 ⁻³⁰		<i>Вирин и др., 1979</i>

15	$N_2O_2^+ + e \rightarrow NO + NO$	EEDF		
16	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	$1.2 \cdot 10^{-9}$		<i>Вирин и др., 1979</i>
17	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O$	$1.25 \cdot 10^{-9}$		<i>Вирин и др., 1979</i>
18	$NO_2^- + O^+ \rightarrow NO_2 + O$	$4 \cdot 10^{-7}$		оценка
19	$NO_2^- + O_2^+ \rightarrow NO_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-7}$		оценка
20	$NO_2^- + O_4^+ \rightarrow NO_2 + O_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-7}$		оценка
21	$NO_2^- + N_2O_2^+ \rightarrow NO + NO + O_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-7}$		оценка
22	$O_2(a^1\Delta_g) + NO \rightarrow O_2 + NO$	$3.5 \cdot 10^{-17}$		<i>Wayne, 1985</i>
23	$O_2(a^1\Delta_g) + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_2$	$5 \cdot 10^{-18}$		<i>Wayne, 1985</i>

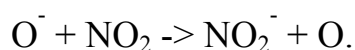
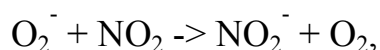
Примечание: K_f и K_r – константы скорости указанных реакций; EEDF – константы рассчитывались на основе распределения электронов в разряде по энергии; оценка – указывает значения констант, которые были приняты для расчета на основе нашей оценки.

Основными процессами, приводящими к устранению атомарного кислорода, являются процессы 12 и 13 (Табл. 1), образующие цепь:



В пределе высоких давлений газа (более 100 Тор) тройная реакция 12 переходит в бинарную с величиной константы $3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

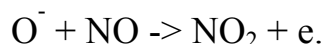
Помимо процессов с участием нейтральных атомов и молекул, в модели учитываются быстрые ионно-молекулярные реакции перезарядки 16, 17 (Табл. 1):



Эти процессы приводят к образованию иона NO_2^- с энергией сродства к электрону 2.43 эВ, которая заметно больше, чем энергии сродства к электрону для O и O_2 , составляющие 1.465 и 0.44 эВ, соответственно. Образование ионов NO^- в нашей работе, в отличие от (Arakoni 2007), не учитывалось, так как энергия сродства к электрону для NO

составляет 0.031 эВ, т.е. близка к энергии теплового движения молекул.

Добавление в газовую смесь молекул NO приводит к увеличению скорости процесса отлипания электронов 8 (Табл. 1):



В свою очередь этот процесс приводит к увеличению проводимости плазмы разряда.

Влияние добавок NO и NO₂ на величину удельного энерговклада

Добавление NO и NO₂ приводит к изменению проводимости электроразрядной плазмы. В условиях наших экспериментов разряд емкостной батареи, обеспечивающей энерговклад в плазму разряда, происходил не полностью (на батарее оставалось напряжение), поэтому был проведен анализ влияния величины добавки окислов азота на величину удельного энерговклада.

На **Рис. 1** показано расчетное влияние концентрации молекул NO и NO₂ на величину удельного энерговклада при одном и том же начальном напряжении на емкостной батарее. Добавление NO при парциальном давлении в количестве ~0.4% от привело к незначительному увеличению энерговклада, а добавление NO₂ привело к значительному уменьшению энерговклада. Уменьшение энерговклада при добавлении молекул NO₂ связано с образованием отрицательного иона NO₂⁻. Небольшое увеличение энерговклада при добавлении молекул NO при концентрации более 0.02% связано с перезарядкой ионов O₂⁺, сопровождающейся образованием ионов NO⁺ (реакция 5 в Табл. 1), которые, в отличие от ионов O₂⁺, не конвертируются в ионы с более быстрой рекомбинацией.

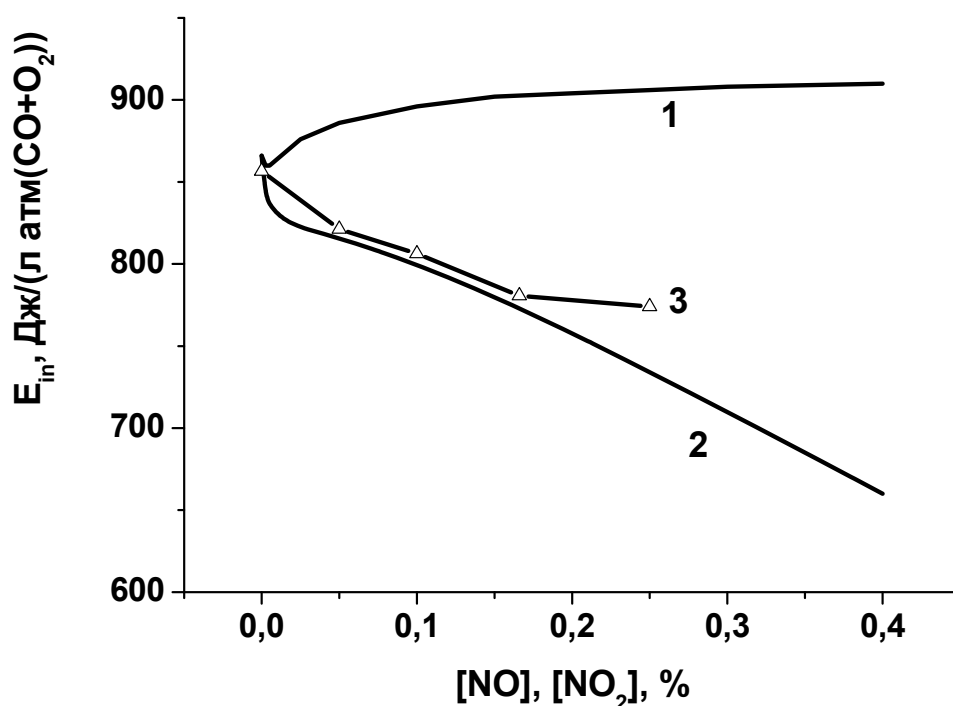


Рис.1. Зависимость удельного энерговклада от концентрации молекул в расчете на полное давление смеси: 1 – NO; 2 - NO₂, 3 - эксперимент. He:O₂:CO =20:19:1, P = 60 Тор, U₀ = 2.5 кВ

Экспериментальные данные, представленные на **Рис.1**, свидетельствуют о том, что удельный энерговклад уменьшался при добавлении окислов азота, причем почти также как при добавлении молекул NO₂. **Рис.2** иллюстрирует поведение расчетных значений энерговклада в зависимости от относительной концентрации NO₂ в смеси при постоянной суммарной концентрации окислов азота NO+NO₂. На **Рис.3** представлена диаграмма частичного равновесия в смеси NO, NO₂, O₂, CO в зависимости от температуры газа, рассчитанная по коммерческой программе Chemical Work Bench (www.kintech.ru), разработанной М. Деминским. В такой смеси при комнатной температуре ~300 К равновесие между содержанием окислов азота NO и NO₂ смещено в сторону NO₂. Из сопоставления расчетных и экспериментальных значений энерговкладов (**Рис.1**)

следует, что содержание NO_2 среди окислов азота ($\text{NO}+\text{NO}_2$) составляло в экспериментах 95-98%.

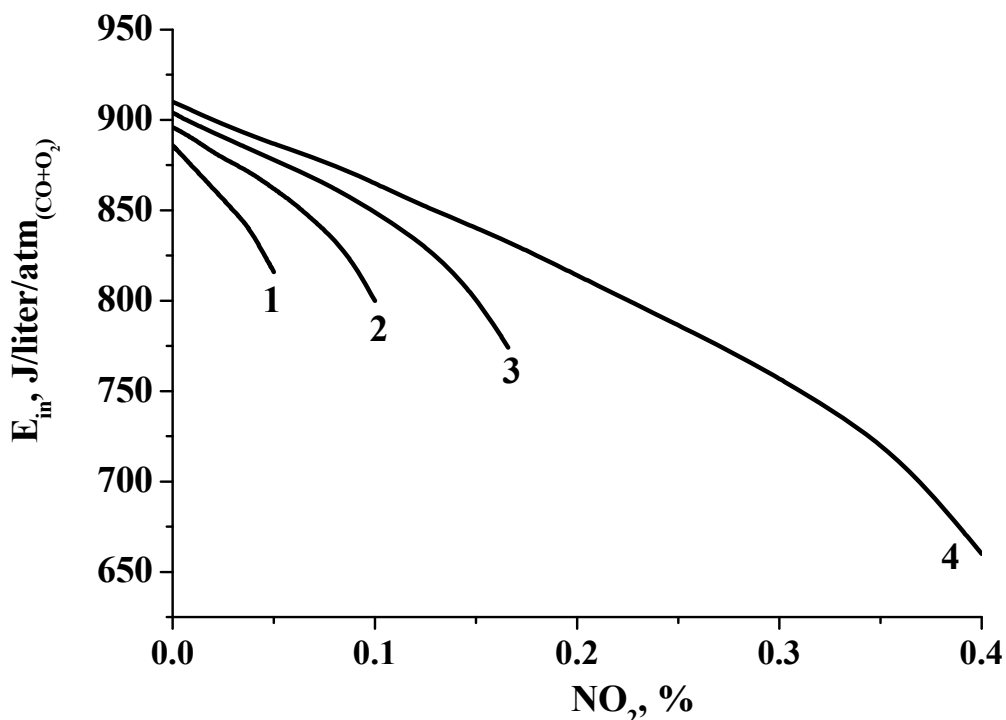


Рис.2. Расчетная зависимость удельного энерговклада от концентрации молекул NO_2 (в расчете на полное давление газа) в смеси $\text{NO}+\text{NO}_2$ при постоянном количестве последней:
 1 – $\text{NO}+\text{NO}_2=0.05\%$; 2 – 0.1% ; 3 – 0.166% ; 4 – 0.4% .
 Условия соответствуют Рис. 1.

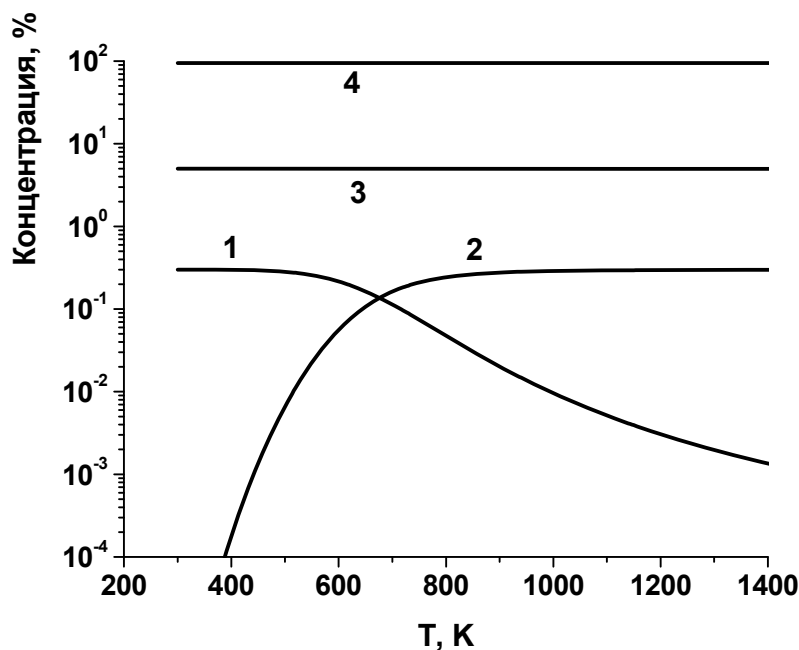


Рис.3. Расчетная диаграмма частичного равновесия в смеси NO , NO_2 , CO и O_2 в зависимости от температуры газа (www.kintech.ru).
 1 – NO_2 ;
 2 – NO ;
 3 – CO ;
 4 – O_2 .

Рис.4 иллюстрирует расчетную зависимость концентрации атомов кислорода, которые нарабатываются в разряде в результате диссоциации молекул O_2 электронным ударом, от концентрации молекул NO и NO_2 в моменты времени 10 и 80 мс после начала импульса ЭИ разряда. Молекулы NO_2 более эффективно, чем молекулы NO , устраняют атомы кислорода.

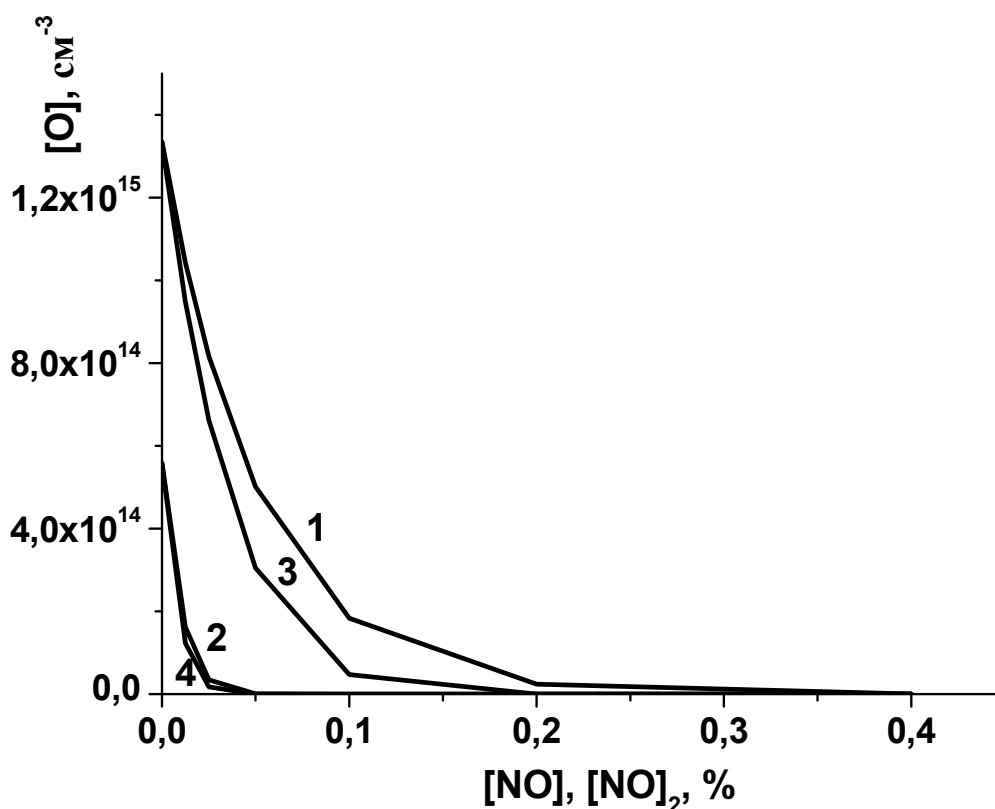


Рис. 4. Расчетная зависимость концентрации атомарного кислорода от концентрации молекул NO (кривые 1, 2) и NO_2 (кривые 3, 4) в различные моменты времени: 1, 3 = 10 мс; 2, 4 – 80 мс. $He:O_2:CO = 20:19:1$, $P = 60$ Тор, $U_0 = 2.8$ кВ. Концентрации NO и NO_2 определялись в расчете на полное давление газа.

На **Рис.5** показана расчетная зависимость концентрации СК от содержания молекул NO и NO_2 в два момента времени: 10 мс и 80 мс. На малом временном интервале (10 мс) при добавлении окислов азота изменение концентрации СК невелико, тогда как на временном

интервале 80 мс малая добавка окислов азота (~0.1%) приводит к увеличению концентрации СК в несколько раз.

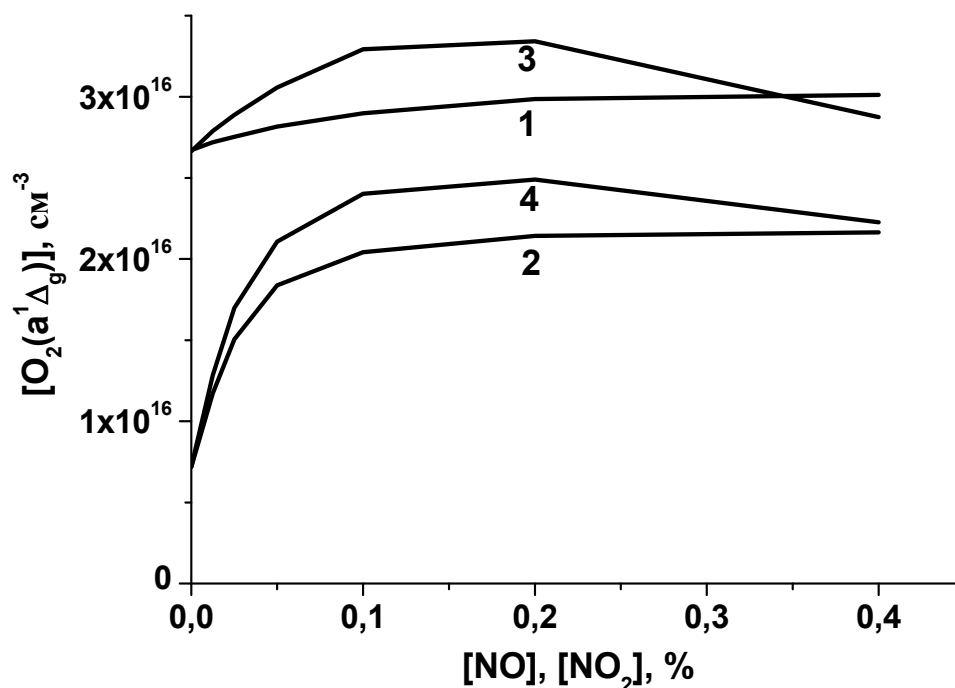


Рис. 5. Расчетная зависимость концентрации СК от концентрации молекул NO (кривые 1, 2) и NO₂ (кривые 3, 4). В различные моменты времени: 1, 3 = 10 мс; 2, 4 – 80 мс. He:O₂:CO = 20:19:1, P = 60 Тор, U₀ = 2.8 кВ. Концентрации NO и NO₂ определялись в расчете на полное давление газа.

Оценка константы релаксации СК на O₂ в зависимости от температуры

В проведенных экспериментах величина удельного энерговклада доходила до ~1 кДж л⁻¹ атм⁻¹. Большой удельный энерговклад и большие размеры области плазмы (120x17x9см³) снижают роль теплопроводности газа и приводят к заметному разогреву газа. Наличие окислов азота, как было показано выше (Рис.4), на больших временах приводит к устранению атомарного кислорода, образовавшегося в процессах диссоциации электронным ударом во время разряда. Скорость релаксации СК на молекулах CO составляет $8.3 \cdot 10^{-18}$ см³/с (Wayne 1985), а на молекулах O₂ $(1.47 - 2.4) \cdot 10^{-18}$ см³/с

(Wayne 1985). Поэтому в смеси CO:O₂=1:19 релаксация СК будет происходить преимущественно на молекулярном кислороде. Это дает возможность оценить время релаксации СК на молекулах кислорода в зависимости от температуры газа путем определения времени спада свечения O₂(a¹Δ_g) на больших временах. Зная температуру газа и концентрацию молекул O₂ из расчета, можно найти константу скорости процесса релаксации при различных энерговкладах. Добавление в газовую смесь гелия не приводит к изменению времени релаксации СК, так как константа скорости релаксации на атомах гелия весьма мала 8·10⁻²¹ см³/с (Wayne 1985). Поэтому для оценки константы скорости релаксации СК использовались экспериментальные данные, полученные как для смесей CO:O₂ так и для смесей CO:O₂:He.

На **Рис.6** представлены полученные таким образом значения констант скорости релаксации СК на молекулах O₂ в зависимости от температуры газа. На этом же рисунке представлены константы скорости релаксации, опубликованные ранее. Существуют довольно много экспериментальных данных по величине константы скорости релаксации СК при комнатной температуре (Wayne, 1985). На **Рис.6** для них показаны только минимальное и максимальное значения. В небольшом диапазоне температур (285-322) К, константа скорости релаксации СК измерена в работе (Findlay and Snelling, 1971). Она

аппроксимируется выражением $K_{rel} = 2.23 \cdot 10^{-18} \frac{T}{298} \text{ см}^3/\text{с}$ и согласуется с данными других авторов. В области температур ниже комнатной приведены экспериментальные данные (Plötz and Maier, 1987) и аппроксимация экспериментальных данных (Billington and

Borrell, 1986) - $K_{rel} = 3.1 \cdot 10^{-18} \exp(-\frac{205}{T})$ см³/с, которые при температуре ниже комнатной хорошо согласуются между собой. На этом же графике приведены аппроксимация $K_{rel} = 2.2 \cdot 10^{-18} (\frac{T}{300})^{0.8}$ см³/с, предложенная в (*Eliasson and Kogelschatz, 1986*), и теоретическая зависимость, выведенная в (*Plötz and Maier, 1987*).

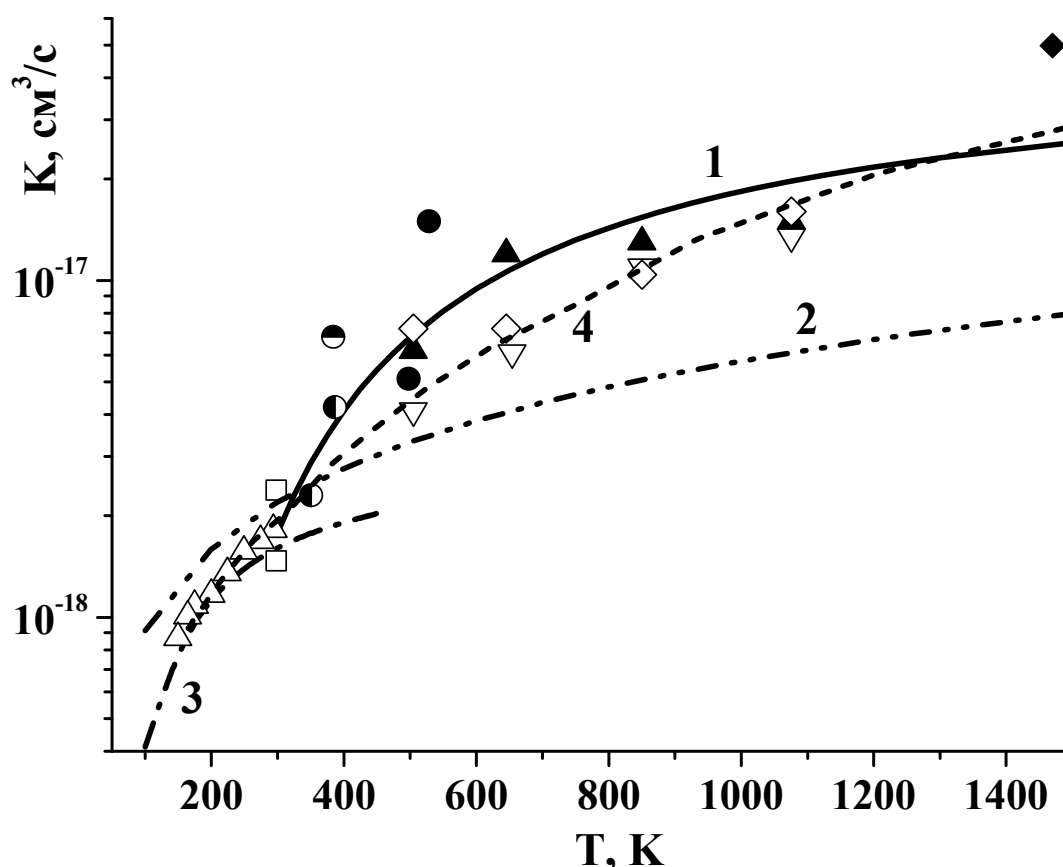


Рис. 6. Константы релаксации $O_2(a^1\Delta_g)$ на O_2 .
 Интерполяция констант от температуры: **1** - настоящая работа; **2** – (*Eliasson and Kogelschatz, 1986*); **3** – (*Billington and Borrell, 1986*); **4** – теоретическая зависимость (*Plötz and Maier, 1987*).
 Настоящая работа: He:O₂:CO:NO₂ Работы других авторов:
 ● - 20:19:1:0.067, 60 Тор; □ – (*Wayne, 1985*);
 ▲ - 0:19:1:0.067, 45 Тор; ◆ - (*Borrell et al, 1978*);
 ◇ - 0:19:1:0.022, 45 Тор; △ - (*Plötz and Maier, 1987*).
 ▽ - 0:19:1:0.043, 45 Тор;
 ⊖ - 0:50:1:0.33, 30 Тор;
 ⊙ - 0:19:1:0.067, 60 Тор.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, хорошо описываются зависимостью $K_{rel} = 5 \cdot 10^{-17} \exp(-\frac{1000}{T}) \text{ см}^3/\text{с}$, причем такая аппроксимация дает несколько большие значения констант, чем использованные нами ранее, которые были взяты из (Eliasson and Kogelschatz, 1986). Предложенная нами аппроксимация лучше согласуется с теоретической кривой (Plötz and Maier, 1987). При высоких температурах нам известна лишь одна работа (Borrell et al, 1978), в которой приведена оценка константы скорости релаксации СК сверху $4.98 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ для $T = 1470 \text{ К}$, что также хорошо согласуется с предложенной нами аппроксимацией.

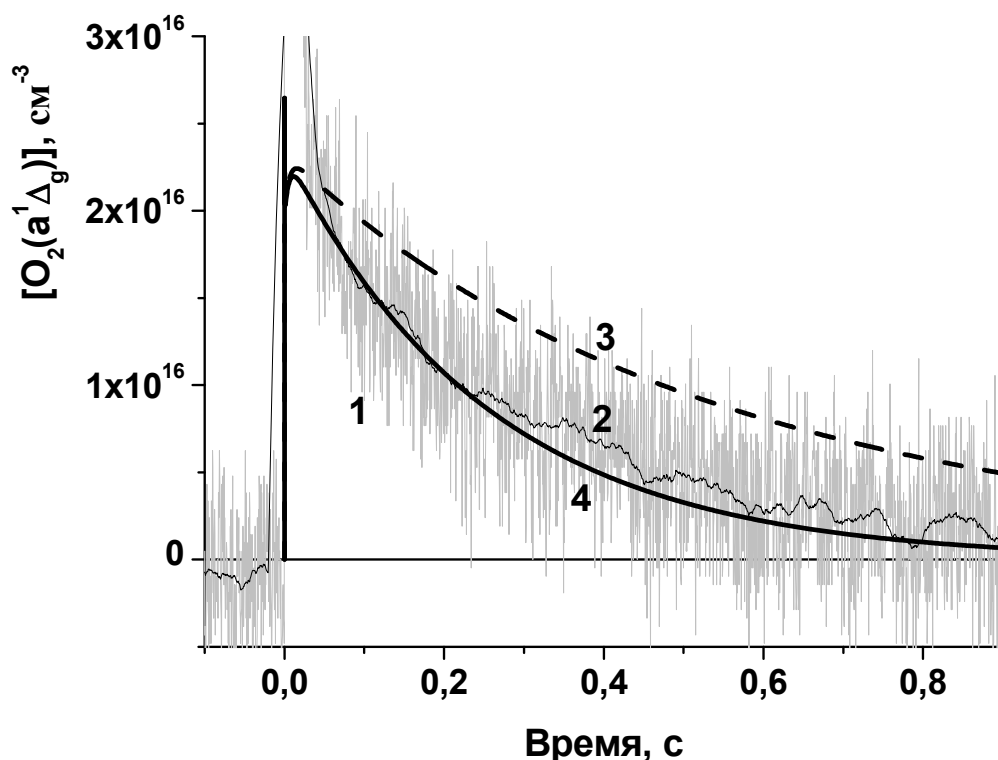


Рис. 7. Сопоставление экспериментальной и расчетной динамики релаксации $O_2(a^1\Delta_g)$.

1 – сигнал с выхода фотодетектора; **2** – сигнал 1 усредненный по 100 точкам; **3** – расчет с константами релаксации $O_2(a^1\Delta_g)$ на O_2 из (Eliasson and Kogelschatz, 1986); **4** – с константами релаксации, оцененными в настоящей работе.

He:O₂:CO:NO₂ = 20:19:1:0.04, P = 60 Тор, U₀ = 2.4 кВ.

На **Рис.7** приведено сопоставление изменения во времени экспериментальной и расчетных плотностей СК. На рисунке показаны: исходный сигнал с выхода фотодетектора и тот же сигнал, но усредненный по ста точкам. Экспериментальная зависимость относительной концентрации СК нормирована на расчетное значение. Пунктирная линия получена с использованием аппроксимации (*Eliasson and Kogelschatz, 1986*), а сплошная - с использованием результатов настоящей работы.

Динамика поведения концентрации молекул СК

В экспериментах при регистрации люминесценции на длине волны 1.27 мкм в течение ЭИ разряда и сразу после него наблюдалось интенсивное свечение, не связанное с люминесценцией СК (см., также, [Вагин 2004, 2006]). Поэтому при описании представленных ниже осциллограмм интенсивность люминесценции в начале импульса не рассматривается. Основное внимание уделено спаду сигнала люминесценции, что обуславливалось уменьшением концентрации (тушением) СК в газовой смеси.

Так же, как и в работе [Вагин, 2006], уменьшение давления газовой смеси приводило к увеличению длительности люминесценции СК (кривые 1 на **Рис.8, 9**). Однако значительно большее влияние на длительность люминесценции оказывали добавки окислов азота. Это влияние становилось заметным при добавлении окислов азота в количестве всего 0.1% от концентрации кислорода (кривая 3 на **Рис.8**). Отметим, что для кривой 3 на **Рис.8** энерговклад был почти на 20% меньше, чем для кривых 1 и 2. Увеличение количества окислов азота более 0.3% от количества кислорода практически не оказывало влияния на длительность люминесценции СК (кривые 2, 3 на **Рис.9**).

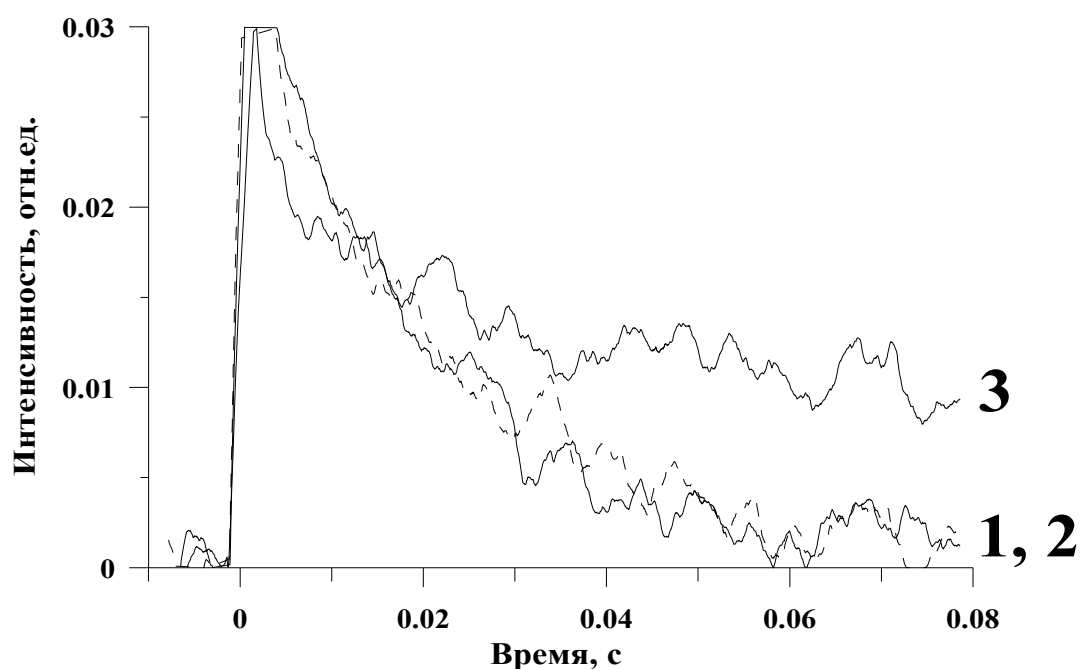


Рис.8. Люминесценция СК на длине волны 1.27 мкм. $\text{CO}:\text{O}_2=1:19$, 60 Тор, 160 Дж/(л атм). Добавки NO:
 1- 0% (энерговклад 160 Дж/(л атм)),
 2 – 0.05% (энерговклад 160 Дж/(л атм)),
 3 – 0.1% (энерговклад 130 Дж/(л атм)).

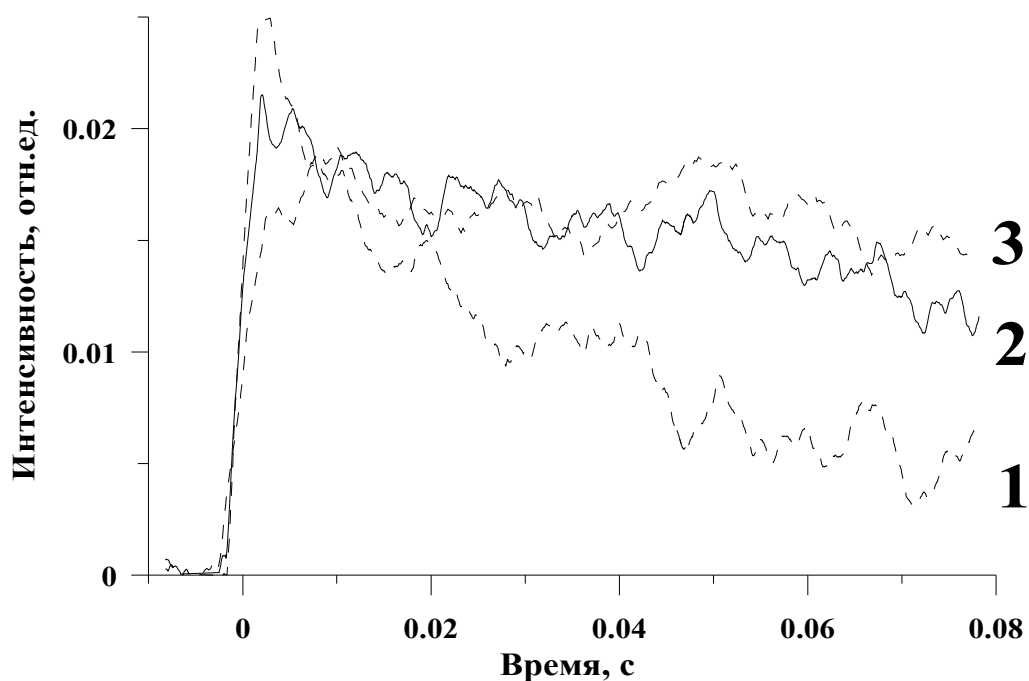


Рис.9. Люминесценция СК на длине волны 1.27 мкм. $\text{CO}:\text{O}_2=1:49$, 30 Тор, 190 Дж/(л атм).
 Добавки NO: 1- 0%, 2 – 0.3%, 3 – 0.7%.

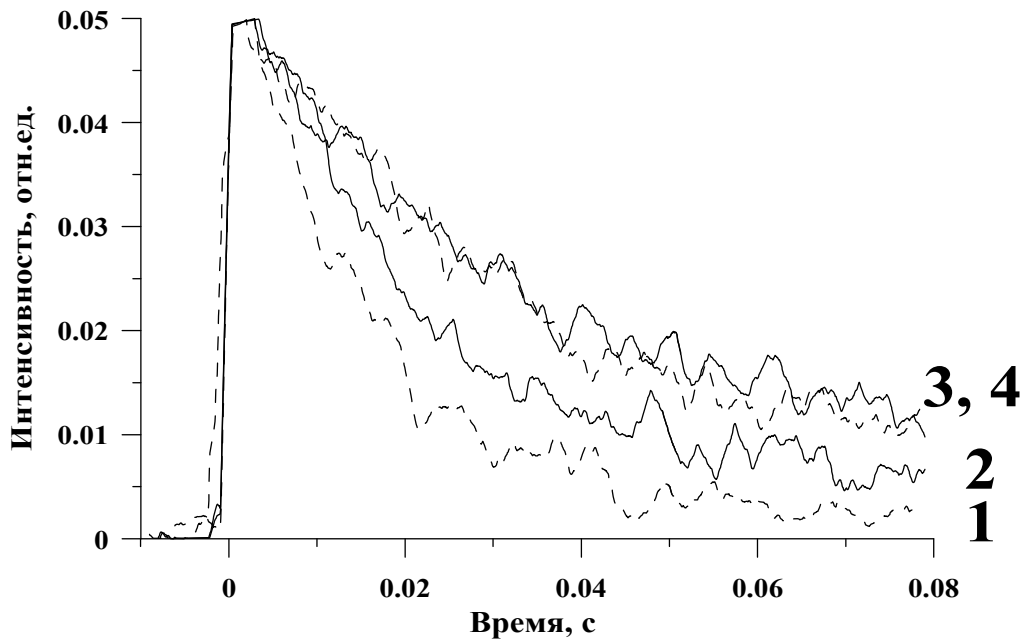


Рис.10. Люминесценция СК на длине волны 1.27 мкм.
 $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:19:20$, 60 Тор, 450 Дж/(л атм).
 Добавки NO: **1**- 0%, **2** – 0.1%, **3** – 0.2%, **4** – 0.35%.

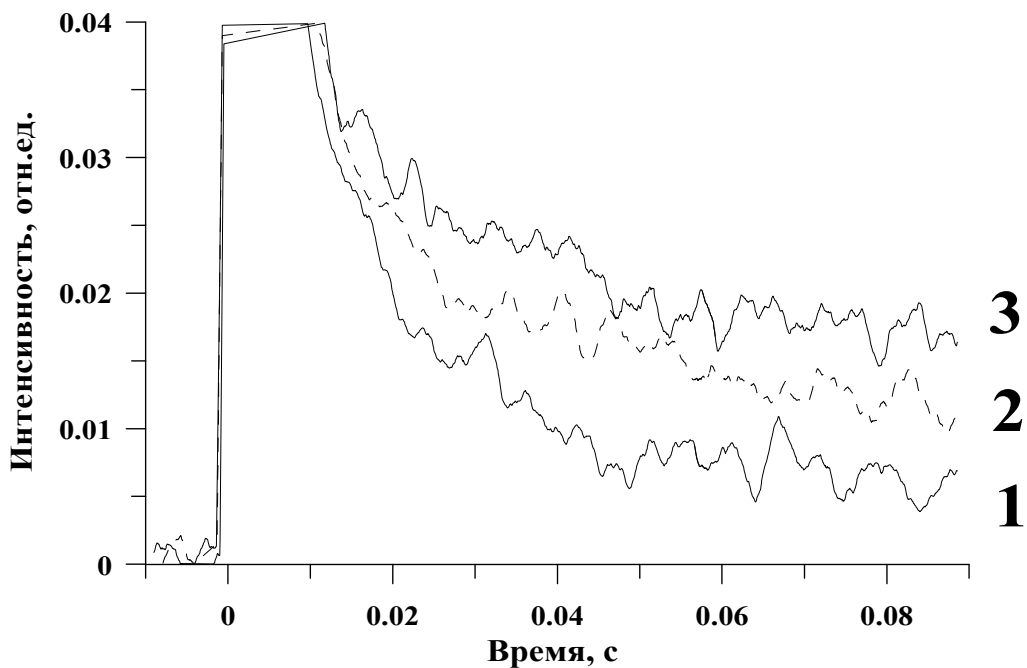


Рис.11. Люминесценция СК на длине волны 1.27 мкм.
 $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:19:20$, 60 Тор, 1050 Дж/(л атм).
 Добавки NO: **1**- 0%, **2** – 0.1%, **3** – 0.2%.

Подобное влияние добавок окислов азота на динамику люминесценции СК наблюдалось и для газовых смесей, разбавленных

гелием, в широком диапазоне энергокладов (**Рис.10, 11**). В этих экспериментах влияние окислов азота начинало проявляться при их количестве 0.1% от концентрации кислорода (кривая 2 на **Рис.10, 11**). Однако, увеличение количества окислов азота до 0.2% от концентрации кислорода и выше не влияло на динамику люминесценции СК (кривые 3, 4 на **Рис.10**). Следует отметить, что величина энергоклада для кривых 3, 4 была почти на 10% меньше, чем для кривой 1 на **Рис.10**.

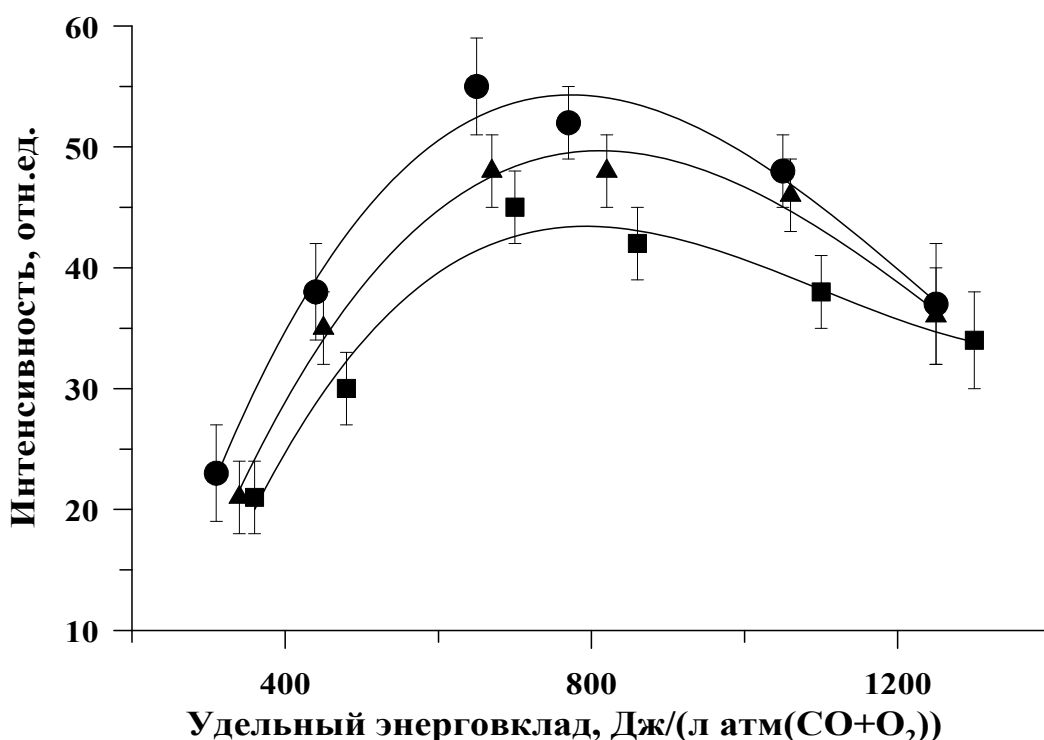


Рис.12. Зависимости интенсивности люминесценции СК, измеренные на 10 мс, от удельного энергоклада. CO:O₂:He=1:19:20, 60 Тор. Добавки NO: ■ - 0%, ▲ - 0.1%, ● - 0.2%.

Величина удельного энергоклада оказывала существенное влияние на наработку СК [Вагин 2004, 2006]. Добавки окислов азота приводили к уменьшению энергоклада. Поэтому для более корректного исследования влияния добавок окислов азота на динамику люминесценции СК были построены зависимости интенсивности люминесценции СК, измеренные на 10-ой мс (**Рис.12**)

и на 80-ой мс (Рис.13) после начала ЭИ разряда, от величины удельного энерговклада. Погрешности, показанные на графиках, определялись, в основном, тепловыми шумами фотодетектора.

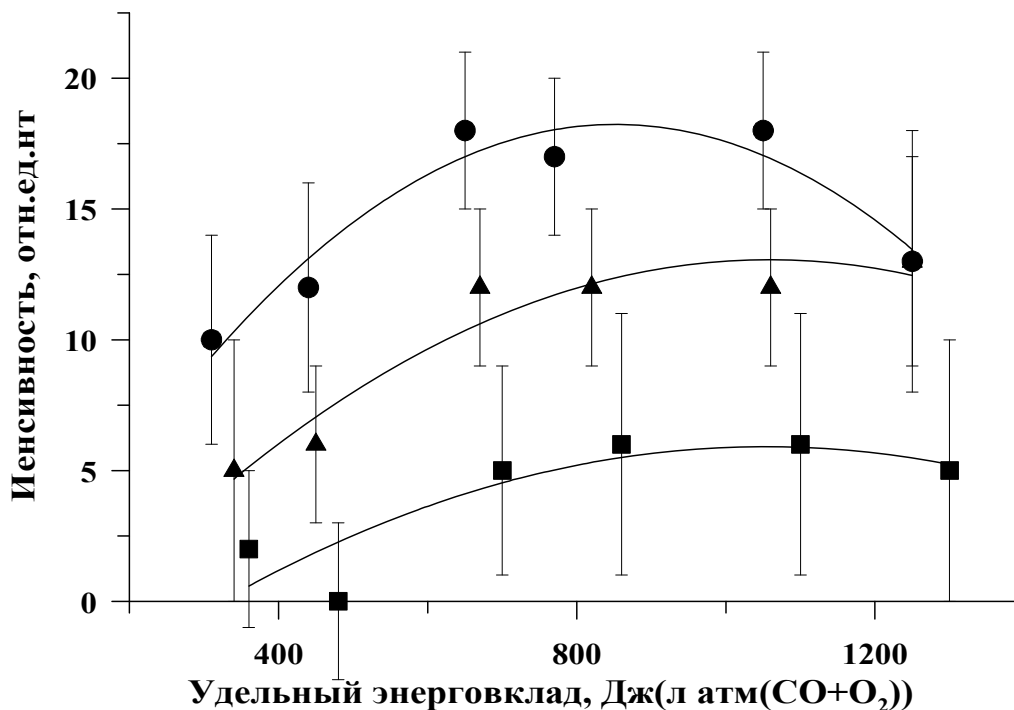


Рис.13. Зависимости интенсивности люминесценции СК, измеренные на 80 мс, от удельного энерговклада. CO:O₂:He=1:19:20, 60 Тор. Добавки NO: ■ - 0%, ▲ - 0.1%, ● - 0.2%.

При одинаковых значениях энерговклада добавление окислов азота приводило к незначительному увеличению интенсивности люминесценции СК (следовательно, концентрации СК) на 10 мс (Рис.12). Значительное влияние добавок окислов азота наблюдалось на 80 мс. Без окислов азота соотношение сигнал/шум приближалось к единице, тогда как добавка 0.2% окислов азота позволяла уверенно регистрировать люминесценцию СК (Рис.13). Подобные зависимости были получены для безгелиевых смесей при давлениях от 30 до 60 Тор. Следует отметить, что уменьшение сигнала люминесценции при энерговкладах более 800 Дж л⁻¹ атм⁻¹(CO+O₂) связано с увеличением температуры газа, что сопровождалось выносом газа из

разрядной области (области регистрируемой люминесценции). Поскольку балластный объем в экспериментальной установке значительно превышает объем ЭИ разряда, то плотность газовой смеси (включая СК) обратно пропорциональна температуре газа (см., также [Вагин 2006]).

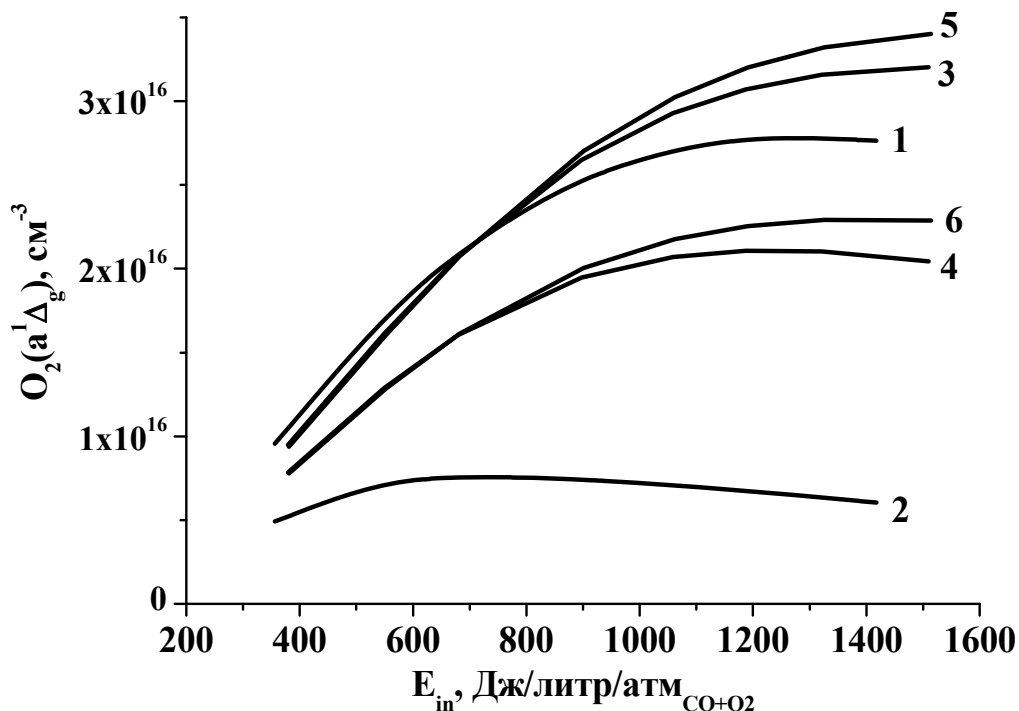


Рис. 14. Расчетная зависимости концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ на временах 10 мс (кривые 1, 3, 5) и 80 мс (кривые 2, 4, 6) от удельного энерговклада. Условия соответствуют **Рис. 5**. Добавки окислов азота: 1, 2 - 0%, 3, 4 – 0.1%, 5, 6 – 0.2%.

На **Рис. 14** показана расчетная концентрация СК в зависимости от удельного энерговклада в моменты времени 10 и 80 мс после разряда. Условия соответствуют экспериментам, результаты которых приведены на **Рис. 12** и **13**. Как видно из сопоставления этих рисунков, в эксперименте в отсутствие окислов азота максимальная концентрация СК уменьшается в 8 раз, а в расчете спад несколько меньше - 5 раз. Однако, учитывая большую ошибку измерений на временах 80 мс (**Рис. 13**), можно говорить о разумном согласии

теории и эксперимента. В эксперименте имеется более ярко выраженный максимум в концентрации СК, сдвинутый в сторону меньших значений удельного энерговклада.

При давлении 45 Тор без добавок окисла азота относительно слабая люминесценция СК наблюдалась в течение нескольких сотен миллисекунд (кривая 1 на **Рис.15**). Добавки NO позволили существенно увеличить амплитуду сигнала, при этом люминесценция наблюдалась более 1 с (кривые 2-4 на **Рис.15**). Интересно отметить, что после ~500 мс динамика люминесценции СК не зависела от относительного количества NO, которое варьировалось от 0.1% до 0.3%. Тогда как до ~500 мс снижение концентрации NO до ~0.1% приводило к некоторому уменьшению амплитуды сигнала (кривая 2 на **Рис.15**).

На этом же рисунке приведены расчетные кривые. Так как в эксперименте измерялась относительная концентрация $O_2(a^1\Delta_g)$, а в расчете получена абсолютная, экспериментальные данные были перенормированы из условия совпадения концентраций на малых временах. Приведено две серии расчетных кривых: одна с использованием температурной зависимости констант релаксации $O_2(a^1\Delta_g)$ на O_2 рекомендованной в (*Eliasson and Kogelschatz, 1986*) (кривые 10-12), другая с полученными в настоящей работе (кривые 7-9). Температурные зависимости константы релаксации, полученные в настоящей работе, позволяют лучше описать экспериментальные результаты по исследованию люминесценции СК при добавлении окислов азота.

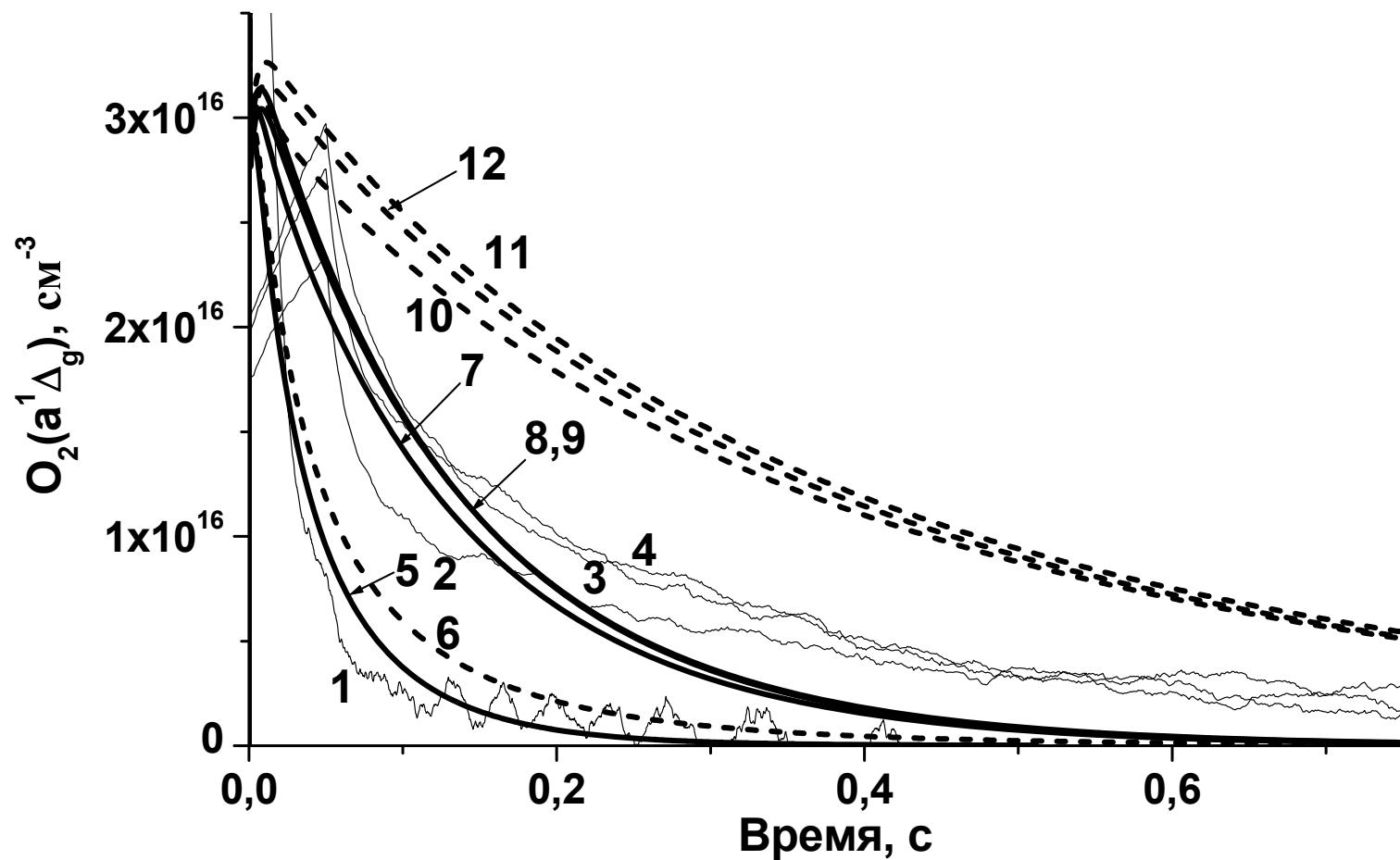


Рис.15. Сравнение экспериментальной и расчетной люминесценции $O_2(a^1\Delta_g)$ на длине волны 1.27 мкм. 1-4 эксперимент; 5-12 – расчет. Добавки окислов азота: 1,5,6 - 0%; 2,7,10 – 0.1%; 3,8,11 – 0.2%; 4,9,12 – 0.3%. 7,8,9 – K_{rel} получена в настоящей работе; 10,11,12 – в (Eliasson and Kogelschatz, 1986). $CO:O_2=1:19$, 45 Тор, 550 Дж/(л атм)

Основные результаты работы

В работе экспериментально и теоретически исследовано влияние добавок окислов азота (NO и NO_2) в кислородосодержащую газовую смесь, возбуждаемую импульсным электроионизационным разрядом, на величину удельного энерговклада и временную динамику люминесценции синглетного кислорода в состоянии $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Добавление NO приводит к незначительному увеличению энерговклада, а NO_2 - к его уменьшению, что связано в последнем случае с большой энергией сродства к электрону молекулы NO_2 . Экспериментально и теоретически показано, что добавление окислов азота на уровне 0.1 – 0.3% от концентрации кислорода приводит к заметному увеличению времени жизни СК (длительности люминесценции СК), что объясняется снижением концентрации атомарного кислорода на послеразрядной стадии. Экспериментально продемонстрировано, что при давлениях газа 30-60 Тор для получения высокой концентрации СК на временах менее 500 мс необходимо добавление окислов азота в количестве не менее 0.2% от концентрации кислорода. Если же интерес представляют времена более 500 мс, то можно ограничиться 0.1%. На основании временной динамики люминесценции СК оценены температурные зависимости величины константы релаксации СК на невозбужденных молекулах кислорода.

Благодарности

Работа поддержана Фондом содействия отечественной науки, грантом РФФИ №05-02-17656. Авторы благодарят М.Деминского за расчеты частичного равновесия в смеси газов с добавками окислов азота.

Список литературы

- Вагин Н. П., Ионин А. А., Климачев Ю. М. и др.*//, 2003, Физика плазмы, **29**, 236.
- Вагин Н.П., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др.*// Квантовая электроника. 2004. Т. 34. С. 865.
- Вагин Н.П., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др.*// Физика плазмы. 2006. Т. 32. С. 465.
- Вирин Л. И., Джагацян Р. В., Карачевцев Г. В., Потапов В. К., Тальрозе В. Л., 1979*, Ионно-молекулярные реакции в газах, “Наука”, Москва
- Мак-Ивен М. и Филлипс Л.*, 1978, Химия атмосферы, “Мир”, Москва.
- Arakoni R A., Babaeva N.Y., Kushner M.*, 2007, J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, 4793-4809.
- Billington A. P., Borrell P.*, 1986, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 82, 963.
- Borrell et al*, 1978, J. Photochem, **9**, 107.
- Borrell P.M.; Borrell P.; Grant K.R.; Pedley M.D.*, 1978, J. Photochem, **9**, 107.
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M. et al.*// Appl. Phys. Lett. 2004. V.85, 1320.
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M. et al.*// IEEE J. Quantum Electron. 2005a. V. 41, 213.
- Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M. et al.*// Appl. Phys. Lett. 2005b. V.86, 111104.
- Eliasson B., Kogelschatz U.*, 1986, Basic Data for Modeling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen; Asea Brown Boveri: Baden, Switzerland.
- Findlay F.D.; Snelling D.R.*, 1971, J. Chem. Phys., 55, 545.
- Fujii H., Itam S., Kihara. Y et al*, 2000 Proc. SPIE **4065** 818–25.
- Hicks A., G. Utkin Yu., Lempert W.R. et al.*// Appl. Phys. Lett. 2006. V.89, 241131.
- Hicks A., Bruzzese J., Lempert W.R., Rich J.W., and Adamovich I.V.*, 2007, Appl. Phys. Lett., **91**, 071116.

- Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A. et al.*// J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 982.
- King D.M., Carroll D.L., Verdeyen J.T. et al.*// AIAA, San Francisco, CA. 2006. Paper 2006-3756
- McDermott, W.E., Pchelkin, N.R., et al.*// 1978. Appl. Phys. Lett. V. 32. 469.
- Plötz J., Maier M.*, 1987, Chem. Phys. Lett., **138**, 419.
- Rakhimova T. V., Kovalev A. S., Klopovsky K. S. et al.*, 2005 *36th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conf. (Toronto, 6–9 June 2005)* AIAA Paper 2005-4918.
- Wayne R. P.*, 1985, in: Singlet O₂, vol. **1**, ed. A. A. Frimer (CRC) press, Boca Raton, p.81.

www.kintech.ru