

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ ЙОДА В ЛАЗЕРНОЙ СРЕДЕ $O_2(^1\Delta)$ -I

© 2013 А.П. Торбин^{1,2}, П.А. Михеев¹, В.Н. Азязов¹

¹Самарский филиал Физического института им П.Н. Лебедева РАН

²Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)

Поступила в редакцию 15.01.2013

Генерация атомов йода вне активной среды химического кислородно-йодного лазера позволяет увеличить его энергетическую эффективность и расширить диапазон рабочих параметров. Однако значительная часть наработанного атомарного йода может прорекомбинировать или образовать химическую связь с побочными продуктами разряда и материалом стенки во время транспортировки от генератора до места инъекции. В представленной работе была впервые проведена оценка верхней границы вероятности рекомбинации атомов йода на стенке для исследуемых материалов (никеля, нержавеющей стали, плексигласа и тефлона) и она составила $\gamma_{rec} \leq 10^{-5}$.

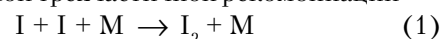
Ключевые слова: атомарный йод, кислородно-йодный лазер, гетерогенная рекомбинация, CH_3I , I_2 .

Генерация атомов йода вне активной среды кислородно-йодного лазера (КИЛ) позволяет увеличить его энергетическую эффективность и расширить диапазон рабочих параметров [1-4]. В качестве источников атомарного йода для КИЛ были предложены электроразрядные [1-8] и химические [9-10] генераторы. Атомы йода могут эффективно нарабатываться в ходе диссоциации йодсодержащих молекул в плазме электрического разряда [5-8]. В [5] изучался процесс генерации атомов йода в ходе диссоциации CF_3I , CH_3I или I_2 в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда. Обнаружено, что максимальная эффективность диссоциации наблюдалась при использовании I_2 в качестве донора атомов йода и Ag в качестве газа-носителя. В [7, 8] атомы йода нарабатывались в плазме электрического разряда постоянного тока в газовой смеси Ag- CH_3I , которые впоследствии инжестировались в поток синглетного кислорода $O_2(^1\Delta)$. Было показано, что в схеме с внешней наработкой атомов йода с CH_3I в качестве донора, время жизни $O_2(^1\Delta)$ увеличивалось на 30% по сравнению с обычной диссоциацией I_2 в потоке синглетного кислорода.

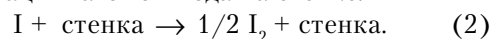
В [9-10] были исследованы химические генераторы атомов йода, основанные на газо-фазных реакциях HI с атомами фтора или хлора. Были получены высокие концентрации атомов йода в лазерной кювете (до $3.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Выход атомарного йода по отношению к F_2 и HI был весьма высок ($I/F_2 \leq 100\%$, $I/HI \leq 60\%$).

Важную роль в КИЛ с внешним генератором

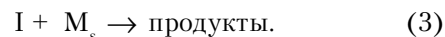
атомов йода играют процессы гибели атомов йода в потоке и на стенках как в ходе их генерации, так и в ходе транспортировки до места инъекции. Процесс гомогенной трехчастичной рекомбинации



был активно исследован в [11-13], в то время как имеется недостаточно информации о процессе рекомбинации атомов йода на стенке:



Атомы йода могут также реагировать с материалами стенок генератора, тракта транспортировки и/или смесительного блока:



Активная среда КИЛ создается путем смешения первоначально разделённых кислородных и йодных потоков. Для обеспечения быстрого смешивания потоков в КИЛ используется большое число мелкогазовых сопел, к каждому из которых подводятся газы по каналам малого диаметра [4]. В этом случае влияние процессов (2) и (3) на скорость гибели I в ходе транспортировки по узким каналам может быть существенным.

В [14] экспериментально исследовано влияние материалов стенок на скорость рекомбинации атомов йода в активной среде КИЛ при различных материалах стенок: нержавеющей стали (НС), никеле (Ni), тефлоне (Тф) и плексигласе (ПС). Было обнаружено, что скорость гетерогенной рекомбинации атомов йода была ниже скорости их гомогенной рекомбинации. В настоящей работе развита математическая модель, описывающая динамику рекомбинации атомов йода в гетерогенных и гомогенных процессах в ходе транспортировки по каналам постоянного сечения. На основе модели проведен анализ экспериментальных данных представленных в [14].

Изменение концентрации атомов йода вдоль координаты по потоку в канале постоянного се-

Торбин Алексей Петрович, студент.

E-mail: torbinalex@gmail.com.

Михеев Павел Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: mikheyev@fian.smr.ru

Азязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник.

E-mail: azyazov@fian.smr.ru

чения с протекающими в это время гомогенными и гетерогенными процессами (1)-(3) описывается следующим уравнением баланса [15]:

$$\frac{dN_I}{dx} = - \frac{\sum_M k_M N_I^2 N_M + k_{I_2} N_I^2 \{ (N_{I_2})_0 + [(N_I)_0 - N_I] / 2 \}}{U} - \frac{\beta N_I \sigma}{U}, \quad (4)$$

где N_I – концентрация атомов йода в ядре потока, k_M – константа скорости процесса трехчастичной рекомбинации (1) в буферном газе М, k_{I_2} – константа скорости процесса (1) для $M=I_2$, N_M – концентрация буферного газа М, $(N_{I_2})_0$ и $(N_I)_0$ – начальные концентрации I_2 и I соответственно, β – коэффициент массопереноса, s – удельная поверхность контакта газ-твёрдое тело, U – скорость газа, x – координата вдоль потока. Коэффициент массопереноса β может быть выражен из формулы:

$$1/\beta = 1/\beta_g + 1/\beta_s. \quad (5)$$

Здесь β_g – коэффициент массопереноса в газовой фазе, $\beta_s = \nu \gamma_{rec} / 4$ – кинетический коэффициент массопереноса, ν – тепловая скорость атомов йода, γ_{rec} – вероятность рекомбинации атомов на стенке в процессе (2). Первое слагаемое в правой части выражения (4) описывает уменьшение концентрации атомарного йода в ходе гомогенного процесса (1), а второе – перенос атомов из ядра потока к стенке и их потери в гетерогенных процессах (2) и (3). Отметим, что коэффициент массопереноса в трубке диаметром d находится из выражения $\beta_g = Nu D / d$, а удельная поверхность из $\sigma = 4d^{-1}$, где Nu – число Нуссельта, D – коэффициент диффузии атомов йода.

После интегрирования выражения (4) получаем следующую зависимость концентрации атомов йода от координаты по потоку в канале постоянного сечения:

$$x = \frac{1}{2C} \ln \left| \frac{N_I^2 (A(N_I)_0^2 + B(N_I)_0 + C)}{(N_I)_0^2 (A N_I^2 + B N_I + C)} \right| - \frac{B}{\sqrt{\delta}} \ln \left| \frac{(2A N_I + B - \sqrt{\delta}) \times (2A(N_I)_0 + B + \sqrt{\delta})}{(2A N_I + B + \sqrt{\delta}) \times (2A(N_I)_0 + B - \sqrt{\delta})} \right|, \quad (6)$$

где $A = \frac{k_{I_2}}{2U}$, $B = - \left(\frac{\sum_M k_M N_M + k_{I_2} \{ (N_{I_2})_0 + 0.5(N_I)_0 \}}{U} \right)$,

$$C = - \frac{\beta \sigma}{U}, \quad \delta = \sqrt{B^2 - 4AC}.$$

Значения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов йода на поверхностях в литературе отсутствуют. В [14] исследовали механизм образования I_2 за зоной диссоциации йода в активной среде КИЛ методом эмиссионной спектроскопии по желтому свечению йода на переходе I_2 В-Х. Молекулы I_2 в этой зоне формировались в ходе рекомбинации атомов йода в потоке и на стенке. Для оценки вклада рекомбинации на стенке, в измерительную

ячейку, находящуюся за зоной диссоциации, параллельно верхней и нижней стенке помещали две пластинки из Cu, Ni, HС, Тф или ПС. Расстояние между верхней и нижней стенками в измерительной ячейке составляло 15 мм, тонкие пластинки делили пространство на равные части высотой $h=0.5$ см.

На рис. 1 представлена временная зависимость интенсивности излучения I_2 на переходе В-Х. Эксперименты показали, что интенсивность свечения йода возрастала в присутствии пластин, но падала со временем и возвращалась к той интенсивности, которая наблюдалась в отсутствие пластин за время около 20 секунд. Поверхностные активные центры (сайты), на которых происходит рекомбинация атомов, оккупируются молекулярным йодом за относительно короткое время, подавляя тем самым процесс гетерогенной рекомбинации. В случае медных пластин вид временной зависимости выглядел так же, только интенсивность излучения была в два раза выше. В [14] было высказано предположение, что атомарный йод или хлор реагировал с медной поверхностью и продукт реакции непрерывно обновлял поверхность контакта фаз, на которой эффективно протекала гетерогенная рекомбинация атомов йода.

Таким образом, скорость поверхностной рекомбинации для материалов стенки из Ni, HС, Тф и ПС ниже скорости трёхчастичной рекомбинации в потоке. Для этих материалов вероятность рекомбинации на стенке γ_{rec} очень мала. В этом случае коэффициент массопереноса в газовой фазе намного больше кинетический коэффициент массопереноса $\beta_g \gg \beta_s$. Тогда как следует из (5) $\beta \approx \beta_g$, т.е. поток атомов йода к стенке, претерпевающих рекомбинацию, будет определяться следующим выражением [15]: $j_w = \nu \gamma_{rec} N_I / 4$, где N_I – концентрация атомов йода. Для условий эксперимента рис. 1 скорость гомогенной рекомбинации превышает скорость гетерогенной рекомбинации:

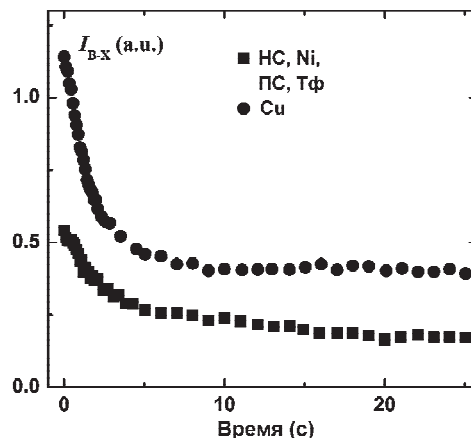


Рис. 1. Временная зависимость интенсивности излучения на переходе I_2 В-Х при $O_2:N_2=1:1$, давлении газа 2.5 Торр и доле молекул йода в кислороде 0.5% [14]

$$(k_{O_2} N_{O_2} + k_{N_2} N_{N_2}) N_I^2 \geq \nu \gamma_{rec} \sigma N_I / 4. \quad (7)$$

В условиях эксперимента [14] концентрации молекул кислорода, азота и атомов йода равнялись соответственно $N_{O_2} = N_{N_2} = 3.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_I = 3.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, константы скоростей трехчастичной рекомбинации атомов йода на O_2 и N_2 равны соответственно $k_{O_2} = 1.9 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$, $k_{N_2} = 1 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ [16]. Учитывая, что $\sigma = 2/h = 4 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 2.4 \times 10^4 \text{ см/с}$ находим из (7), что верхняя граница вероятности рекомбинации на стенке для исследуемых материалов (Ni, HC, Тф и ПС) составляет $\gamma_{rec} \leq 10^{-5}$.

Анализ экспериментальных данных приведенных в работе [14] на основе предложенной в данной работе математической модели показал, что верхняя граница вероятности рекомбинации на стенке для материалов (Ni, HC, Тф и ПС) составляет $\gamma_{rec} \leq 10^{-5}$. Для этих материалов потери атомов йода в гетерогенных процессах при их доставке от генератора до активной среды лазера будут незначительными и данные материалы могут быть использованы для изготовления узлов КИЛ с внешним генератором атомов йода.

В [4] представлены выходные характеристики КИЛ для двух режимов работы. В первом режиме молекулы I_2 инжектировались непосредственно в поток синглетного кислорода, а во втором атомы йода нарабатывались во вне активной среды и затем инжектировались в нее. В последнем случае было зафиксировано почти четырехкратное увеличение выходной мощности. Отметим, что в этой работе генератор атомов йода, тракт транспортировки и смесительный блок были сделаны из материалов с низким значением γ_{rec} .

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № 16.740.11.0494 в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Output power enhancement of a chemical oxygen-iodine

- laser by predissociated iodine injection / M. Endo, D. Sugimoto, H. Okamoto, K. Nanri, T. Uchiyama, S. Takeda, T. Fujioka // Jpn. J. Appl. Phys. 39, P.468-474 (2000).
2. Power enhancement in chemical oxygen-iodine lasers by iodine predissociation via corona/glow discharge / A. Katz, Z. Dahan, V. Rybalkin, K. Waichman, B.D. Barmashenko, S. Rosenwaks // Appl. Phys. Lett. 90, P.161122/3 (2007).
3. Benavides G.F., Zimmerman J.W., Woodard et al. Gain and continuous-wave laser power enhancement with a secondary discharge to predissociate molecular iodine in an electric oxygen-iodine laser // Appl. Phys. Lett. 92, P.041116/3 (2008).
4. Mikheyev P.A., Zagidullin M.V., Azyazov V.N. Chemical oxygen-iodine laser with external production of iodine atoms in CH₃I/Ar dc glow discharge // Appl. Phys. B 101(1-2), P.7-10 (2010).
5. Dissociation of molecular iodine in RF discharge for oxygen-iodine lasers / V. Jirasek, J. Schmiedberger, M. Censky, J. Kodymova // Eur. Phys. Jour. D 66, P.89 (2012).
6. Mikheyev, P.A., Azyazov, V.N. Properties of O₂(¹D)-I(²P_{1/2}) laser medium with a dc glow discharge iodine atom generator // J. Appl. Phys. 104(12), P.123111/6 (2008).
7. Parameters of an electric-discharge generator of iodine atoms for a chemical oxygen-iodine laser / V.N. Azyazov, M.V. Vorob'ev, A.I. Voronov, N.V. Kupryaev, P.A. Mikheyev, N.I. Ufimtsev // Quantum Electron. 39(1), P.84-88 (2009).
8. Mikheyev P. A., Shepelenko A. A., Voronov A. I., Kupryaev N.V. Production of iodine atoms by dissociating CH₃I and HI in a dc glow discharge in the flow of argon // J. Phys. D: Appl. Phys. 37(22), P.3202-3206 (2004).
9. Development of the Chemical Oxygen-Iodine Laser (COIL) with chemical generation of atomic iodine / J. Kodymova, O. Spalek, V. Jirasek, M. Censky, G.D. Hager // Appl. Phys. A. 00, P.1-6 (2003).
10. Chemical oxygen-iodine laser with atomic iodine generated via fluorine atoms / V. Jirasek, M. Censky, O. Spalek, J. Kodymova, I. Pickova, I. Jakubec // Chem. Phys. 345, P.14-22 (2008).
11. Chang H.W., Burns G. Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. VII. Recombination between 206 and 300 K // J. Chem. Phys. 64, P.349-353 (1976).
12. Antrim R.E., Burns G., Ip J.K.K. Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. VIII. I, in O₂ // Can. J. Chem. 55, P.749-756 (1977).
13. Ip J.K.K., Burns G. Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. II. I₂ in He, Ar, Xe, N₂, CO // J. Chem. Phys. 56, P.3155-3161 (1972).
14. Formation of I(³P₀) in the presence of O₂(a¹Δ) / V.N. Azyazov, P.A. Mikheyev, N.I. Ufimtsev, I.O. Antonov, M.C. Heaven // J. Appl. Phys. 102(12), P.123108/7 (2007).
15. Azyazov V.N. New mechanism of heterogeneous relaxation of electronic energy in the active medium of an oxygen-iodine laser // Quantum Electron. 24(1), P.23-25 (1994).
16. NIST Chemical Kinetics Database. URL: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/> (дата обращения 28.09.2012).

HETEROGENEOUS REACTIONS OF IODINE ATOMS IN THE LASER MEDIUM O₂(¹Δ)-I

© 2013 A.P. Torbin^{1,2}, P.A. Mikheyev¹, V.N. Azyazov¹

¹P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Samara Branch

²Samara State Aerospace University named after S.P. Korolyov
(National Research University)

Usage of an external generator of iodine atoms can improve energy efficiency of the oxygen-iodine laser (OIL) and expand its range of operation parameters. However, a noticeable part of iodine atoms may recombine or undergo chemical bonding during transportation from the generator to the injection point. In this paper the upper bound of probability of surface iodine atom recombination for materials Teflon, Plexiglas, nickel and stainless steel was assessed for the first time to be $\gamma_{rec} \leq 10^{-5}$.

Key words: atomic iodine, oxygen-iodine laser, heterogeneous recombination, CH₃I, I₂.

Aleksei Torbin, Student. E-mail: torbinalex@gmail.com.
Pavel Mikheyev, Doctor of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow. E-mail: mik-heyev@fian.smr.ru
Valeriy Azyazov, Doctor of Physics and Mathematics, Leading Research Fellow. E-mail: azyazov@fian.smr.ru