

О новом способе химической наработки атомов иода в химическом кислородно-иодном лазере

Т.Л.Андреева, С.В.Кузнецова, А.И.Маслов, В.Н.Сорокин

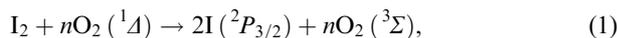
Предложен новый метод генерации атомов иода в химическом кислородно-иодном лазере. Метод основан на разветвленной цепной реакции разложения алкилиодида CH_3I в среде синглетного кислорода и хлора.

Ключевые слова: кислородно-иодный лазер, синглетный кислород, цепная реакция.

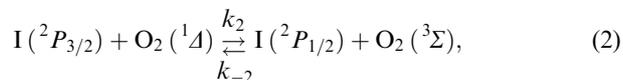
В настоящей работе мы предлагаем новый способ химической наработки атомов иода в химическом кислородно-иодном лазере (ХКИЛ). Впервые о темновом разложении алкилиодидов в потоке продуктов химического генератора синглетного кислорода, сопровождающемся люминесценцией атомов иода $\text{I}(^2P_{1/2})$, сообщалось в работе [1]. Это же явление – так называемая спонтанная диссоциация доноров иода (CH_3I , $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$) – наблюдалась позднее в активной среде импульсного ХКИЛ [2, 3]. Спонтанная диссоциация иодидов приводила к быстрому падению энергозапаса ХКИЛ и к возникновению в ряде случаев спонтанной лазерной генерации, а также препятствовала реализации оптимальных режимов работы лазера.

В работе [4] нами предложен механизм наблюдаемого в [1–3] явления, представляющий собой разветвленную цепную реакцию разложения иодида в среде синглетного кислорода и молекулярного хлора. Результаты работы [4] показывают, что соответствующий выбор концентрации компонентов смеси (синглетный кислород, хлор, иодид), позволяет управлять развитием цепного процесса и создавать в среде условия для генерации атомарного иода с концентрациями $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, типичными для активной среды ХКИЛ. Ниже дан анализ схемы разложения CH_3I и приведены результаты численных расчётов, подтверждающие этот вывод.

Пусть газовая среда содержит кислород в основном ($\text{O}_2(^3\Sigma)$) и возбужденном синглетном ($\text{O}_2(^1\Delta)$) состояниях, хлор и алкилиодид CH_3I с примесью молекулярного иода. В среде синглетного кислорода молекулярный иод диссоциирует в соответствии с уравнением (1),



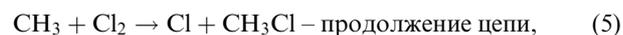
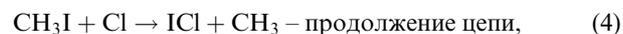
а атомарный иод, в свою очередь, переходит в возбужденное состояние $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ в результате квазирезонансного обмена возбуждением с синглетным кислородом O_2^* :



где k_2 и k_{-2} – константы скоростей прямой и обратной реакций. Возбужденные атомы иода I^* вступают в реакцию с хлором, в результате чего образуются активные частицы – атомы хлора:



Эти частицы инициируют неразветвленную цепную реакцию разложения иодида с образованием стабильных молекул ICl и CH_3Cl :



По мере накопления в рабочем объеме молекул ICl в результате протекания реакций (3) и (4) существенную роль начинает играть реакция



которая из-за большой величины отношения констант скоростей k_7/k_3 (табл.1) уже при малой степени разложения хлора ($A[\text{Cl}_2] \sim [\text{ICl}] \sim 10^{-3}[\text{Cl}_2]$) успешно конкурирует с реакцией (3). Из-за высокой эффективности процессов (1), (2) в последовательности реакций (7), (1), (2) из одной активной частицы I^* получаются сразу три: два возбужденных атома иода I^* и один атом хлора. (Отметим, что совокупность реакций (7), (1), (2) можно рассматривать как механизм наблюдаемого экспериментально в [15, 16] разложения молекул ICl в среде синглетного кислорода. Механизм этого явления не установлен, не известны также его количественные характеристики. Установлено лишь, что разложение ICl протекает менее эффективно, чем разложение I_2 , и определяющую роль в этом разложении играют атомы $\text{I}(^2P_{1/2})$ [15].)

Образующиеся в реакции (7) атомы хлора ускоряют разрушение CH_3I и снова воспроизводят молекулы ICl . Таким образом, совокупность реакций (1)–(7) является

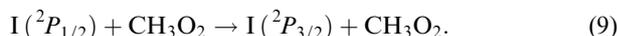
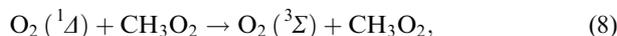
Т.Л.Андреева, С.В.Кузнецова, А.И.Маслов, В.Н.Сорокин Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Табл.1. Константы скорости реакций (1)–(7) при $T \sim 300$ К.

Константа	Значение ($\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$)	Примечание	Литература
k_1	$(6 + 4) \times 10^{-29}$ *	$d[I_2]/dt = -k_1[I_2][O_2(^1A)]$	[5]
k_2	7.6×10^{-11}		[6]
k_{-2}	2.7×10^{-11}		[7]
k_3	2×10^{-14}		[8]
k_4	$\sim 10^{-12}$	Определена для CF_3I . Из-за близости энергий связи $\text{R}-\text{I}$ для CF_3I и CH_3I значения k_4 для них приняты равными	[9]
k_5	1.5×10^{-12}		[10]
	1.8×10^{-12}		[11]
k_6	2×10^{-14}	При давлении N_2 1 Тор	
	1.3×10^{-13}	При давлении N_2 10 Тор	[12]
	4×10^{-13}	При давлении N_2 100 Тор	
k_7	2.3×10^{-11}		[13]
	2.4×10^{-11}		[14]
	3.3×10^{-11}		[7]

*измеряется в $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

разветвленной цепной реакцией разложения молекул алилодида CH_3I , которая сопровождается лавинной наработкой возбужденных атомов иода $\text{I}(^2P_{1/2})$. Появляющиеся в реакции (6) перекисные радикалы CH_3O_2 могут «тушить» электронное возбуждение как атомов иода, так и молекул синглетного кислорода в процессах (8) и (9):



Сведений о константах скоростей процессов (8) и (9) в литературе нет. В нашей работе [17] показано, что константы аналогичных процессов с участием радикала $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}_2$ близки к газокинетическим. Чуть меньшие оценки значений констант тех же процессов с участием другого фторированного радикала (CF_3O_2) получены в [18]. Ранее мы предполагали (см. [4]), что столь же велики значения k_8 и k_9 для радикалов CH_3O_2 . Однако наш анализ экспериментальных кривых из работ [1] и [3] показал, что величина k_8 для CH_3O_2 по крайней мере не превышает $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (по данным [1]) и $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (по данным [3]). Что же касается реакции (9), то её влияние на кинетику процессов в активной среде ХКИЛ, в которой обычно концентрация $\text{O}_2(^1A)$ значительно больше концентрации $\text{I}(^2P_{1/2})$, не существенно даже при $k_9 \sim 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Отметим, что из-за протекания реакции (8) реакция (6) не только обрывает медленную, неразветвленную цепь разложения CH_3I , связывая активные частицы – радикалы CH_3 , но и затормаживает скорость разветвления (1), (2), (7) за счёт тушения молекул синглетного кислорода.

Итак, совокупность процессов (1)–(8) описывает качественно и, как показали численные расчёты, с достаточной полнотой количественно цепной механизм генерации атомов иода в ХКИЛ. Естественно, что помимо реакций (1)–(8) в рассматриваемой среде могут протекать и другие реакции с участием атомов I , I^* , Cl , радикалов CH_3 ,

CH_3O_2 и молекул $\text{O}_2(^1A)$. Этих реакций достаточно много (~ 20), и все они были учтены при численных расчётах. Однако действие лишь шести из них приводит к небольшим поправкам результатов расчётов, полученных на базе схемы процессов (1)–(8). На рис.1 представлены рассчитанные зависимости от времени концентраций I^* , O_2^* и CH_3I для активных сред ХКИЛ двух типичных для работ [1–3] составов при полном давлении 22 и 1 Тор и содержании $\text{O}_2(^1A)$ соответственно 50 % и 75 %. (Для демонстрационных расчётов использовалась константа $k_8 = 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.) Там же показано развитие процесса цепного разложения CH_3I , сопровождающегося лавинной наработкой атомов I^* и расходом молекул O_2^* .

Выбором времени задержки t между мгновенным (так заложено в расчёты) смешением компонентов активной среды и моментом входа газового потока в лазерный резонатор можно обеспечить требуемую концентрацию возбужденных атомов иода. После возникновения генерации лазерное поле подавляет в схеме (1)–(8) все реакции за исключением процессов (2), и дело обстоит так, будто активная среда в резонаторе содержит только кислород и иод, а начальные концентрации возбужденных частиц составляют $[\text{O}_2^*(t)]$ и $[\text{I}^*(t)]$. В табл.2 даны составы активных сред (А и В), для которых на рис.1 представлены результаты расчётов, и приведены рассчитанные для этих сред концентрации $[\text{I}^*(t)]$, $[\text{I}(t)]$, $[\text{O}_2^*(t)]$ и $[\text{O}_2(t)]$ для различных моментов времени, а также доли энергии синглетного кислорода, израсходованного на «производство» соответствующих концентраций атомов $[\text{I}^*(t)]$. Видно, что для обеих смесей на наработку даже максимальных концентраций I^* (1.86×10^{15} и $2.49 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$

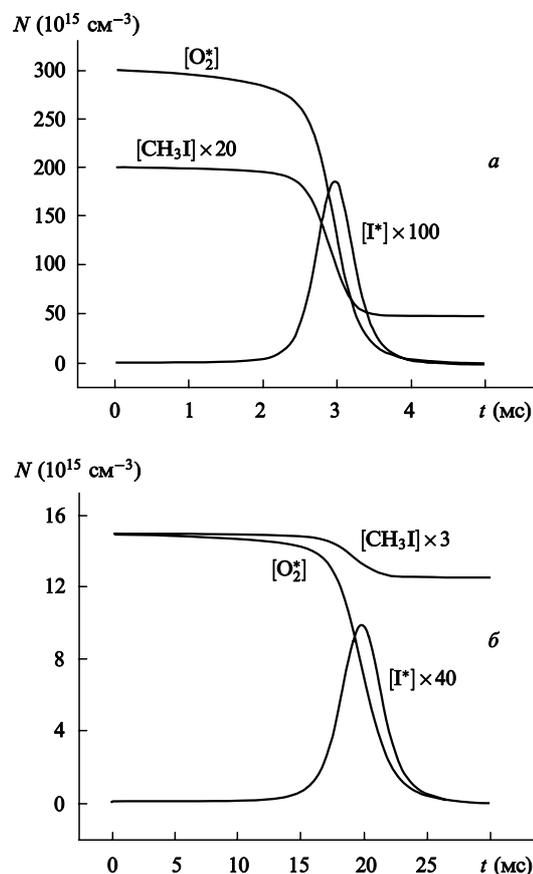


Рис.1. Расчётные зависимости концентраций $\text{I}(^2P_{1/2})$, $\text{O}_2(^1A)$ и CH_3I от времени для составов активных сред А (а) и В (б) (см. табл.2).

Табл.2. Расчётные зависимости концентраций синглетного кислорода, а также возбуждённых и невозбуждённых атомов иода для двух составов активной среды ХКИЛ.

Активная среда А				Активная среда В			
t (мс)	$[I(^2P_{1/2})]$ ($[I(^2P_{3/2})]$) (10^{14} см^{-3})	$[O_2(^1\Delta)]$ ($[O_2(^3\Sigma)]$) (10^{17} см^{-3})	$\frac{[O_2(^1\Delta)]_0 - [O_2(^1\Delta)]}{[O_2(^1\Delta)]_0}$	t (мс)	$[I(^2P_{1/2})]$ ($[I(^2P_{3/2})]$) (10^{13} см^{-3})	$[O_2(^1\Delta)]$ ($[O_2(^3\Sigma)]$) (10^{16} см^{-3})	$\frac{[O_2(^1\Delta)]_0 - [O_2(^1\Delta)]}{[O_2(^1\Delta)]_0}$
2.23	1.0 (0.41)	2.78 (3.22)	0.07	14.0	1.1 (0.1)	1.44 (0.56)	0.04
2.55	5.2 (2.4)	2.56 (3.44)	0.15	16.7	5.1 (0.86)	1.36 (0.64)	0.09
2.69	10.1 (5.6)	2.32 (3.68)	0.23	17.6	10.1 (2.1)	1.28 (0.72)	0.15
2.81	15.1 (10.6)	2.0 (4.0)	0.33	18.2	15.2 (3.8)	1.18 (0.82)	0.21
2.95	18.6 (20.0)	1.47 (4.52)	0.51	18.8	20.5 (6.7)	1.05 (0.95)	0.30
				19.8	24.9 (14.4)	0.76 (1.24)	0.49

Примечание. Состав активной среды А: $[O_2(^1\Delta)]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[Cl_2] = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[O_2(^3\Sigma)] = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[CH_3I] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[I_2]_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$; состав активной среды В: $[O_2(^1\Delta)]_0 = 1.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[Cl_2] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[O_2(^3\Sigma)] = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[CH_3I] = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[I_2]_0 = 1.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$; в 4-м и в 8-м столбцах таблицы приведена доля энергии синглетного кислорода, израсходованная на производство соответствующих концентраций атомов $I(^2P_{1/2})$.

соответственно) расходуется меньше 50 % запасенной в синглетном кислороде энергии, а значит, большая часть запасенной энергии может быть израсходована после возникновения лазерной генерации.

Таким образом, предлагаемый метод наработки атомов иода может быть альтернативой наиболее распространённому в настоящее время для непрерывного ХКИЛ методу с использованием молекулярного иода, поскольку лишён целого ряда недостатков традиционного метода, связанных прежде всего с низким давлением паров иода.

Авторы выражают благодарность Н.Н.Юрышеву за плодотворные консультации и обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-17169) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1254.2003.2).

- Вагин Н.П., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Юрышев Н.Н. *Квантовая электроника*, **15**, 1785 (1988).
- Suzuki K., Minoshima K., Sugimoto D., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4184**, 124 (2001).

- Endo M., Minoshima K., Murata K., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5120**, 397 (2003).
- Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **32**, 485 (2002).
- Hays G.N., Fisk G.A. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 3 (1983).
- Dervent R.G., Thrush B.A. *Far. Discuss. Chem. Soc.*, **53**, 162 (1972).
- Burrows M.D. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3546 (1984).
- Hall G.E., Arepalli S., Houston P.L., Wiesenfeld J.R. *J. Chem. Phys.*, **82**, 2590 (1985).
- Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Химическая физика*, **6**, 1554 (1987).
- Kovalenko L.J., Leone S.R. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3656 (1984).
- Timonen R.S., Gutman D. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2987 (1986).
- Kaiser E.W. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11681 (1993).
- Hofman H., Leone S.R. *J. Chem. Phys.*, **69**, 641 (1978).
- Deakin J.J., Husain D. *J. Photochem.*, **1**, 353 (1972).
- Pritt A.T., Jr., Horne R.K., Benard D.J. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3277 (1985).
- Wiswall C.E., Lilienfeld H.V., Bragg S.L. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 5 (1984).
- Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **24**, 511 (1997).
- Вагин Н.П., Золотарёв В.А., Крюков П.Г. и др. *Квантовая электроника*, **18**, 33 (1991).