

# Влияние кислорода на энергетику импульсного химического фторводородного лазера

В.И.Игошин, А.И.Клюкач, С.Ю.Пичугин

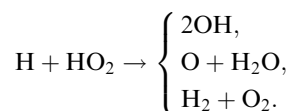
*Рассчитан удельный энергосъём в зависимости от давления кислорода и буферного газа SF<sub>6</sub> с учётом вторичных процессов с участием радикала HO<sub>2</sub>. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными; выявлена существенная роль реакций с участием радикала HO<sub>2</sub>. Численный анализ экспериментов позволил также существенно уточнить константы скорости процесса обрыва цепи с участием H<sub>2</sub> и F<sub>2</sub> как третьих тел.*

*Ключевые слова:* импульсный химический лазер, кинетическая модель, обрыв цепи, удельная энергия генерации.

## 1. Введение

Особенностью химических лазеров на основе цепной реакции фтора с водородом является нестабильность смеси H<sub>2</sub> + F<sub>2</sub>, приводящая к взрывному протеканию реакции ещё до начала её инициирования. Для подавления самовоспламенения смеси в неё добавляется кислород, который тормозит развитие взрыва (самовоспламенения), главным образом благодаря процессу обрыва цепи: H + O<sub>2</sub> + M → HO<sub>2</sub> + M. Скорость обрыва цепи должна быть достаточно велика для того, чтобы подавить энергетическое разветвление цепи: H<sub>2</sub>\* + F<sub>2</sub> → H + HF + F. Это достигается при достаточно высоком относительном содержании O<sub>2</sub> и общем давлении смеси, превышающем второй предел воспламенения [1].

Однако, как показали эксперименты, с увеличением концентрации O<sub>2</sub> энергия генерации быстро падает. Механизм влияния кислорода на энергетические характеристики H<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>-лазера пока не получил количественного объяснения. Из полной кинетической схемы процессов в системе H<sub>2</sub> + F<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + He [1] следует, что наличие кислорода в рабочих смесях может приводить к увеличению скорости релаксации возбуждённых молекул HF за счёт вторичных процессов с участием радикала HO<sub>2</sub> [1]:



В этих реакциях образуются молекула H<sub>2</sub>O и радикал OH, являющиеся эффективными катализаторами колебательной релаксации HF\*. В расчётно-теоретических работах вторичные процессы не учитывались. Выяснению их роли в энергетике лазера и посвящена настоящая работа, в которой проведен расчёт удельного энергосъёма в зависимости от давления кислорода и буферного газа SF<sub>6</sub> с учётом указанных процессов.

В.И.Игошин, А.И.Клюкач, С.Ю.Пичугин. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: igoshin@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 5 июня 2003 г.

## 2. Кинетическая модель лазера

В расчётах использована многоуровневая модель H<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>-лазера [2], дополненная приведенными вторичными процессами с участием радикала HO<sub>2</sub>. Константа скорости релаксации HF\* при взаимодействии с OH принята такой же, как и при саморелаксации HF, что обусловлено близостью физических параметров взаимодействия в случае столкновения молекул. При численном расчёте характеристик многоуровневого H<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>-лазера решались уравнения для населённостей  $n_v$  колебательных уровней молекулы HF ( $v = 0, 1, \dots, 7$ ), уравнения химической кинетики в среде H<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>-лазера [1] и уравнения для среднего запаса колебательных квантов H<sub>2</sub> и для температуры газовой среды.

В уравнениях для  $n_v$  учитывались VV-обмен между уровнями молекул HF ( $v = 0, 1, \dots, 7$ ) и VV'-обмен между молекулами HF и H<sub>2</sub>. Для последнего использовалось приближение гармонического осциллятора. В расчётах полагалось, что характерное время вращательной релаксации  $\tau_0 = (\pi\Delta\nu_L)^{-1}$ , где  $\Delta\nu_L$  – однородная полуширина лоренцева контура линии HF [3], причём  $\Delta\nu_L = \sum \gamma_{MP} p_M$  ( $p_M$  – парциальное давление компонента M). При этом  $\gamma_{\text{H}_2} = \gamma_{\text{O}_2} = 0.02 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{F}_2} = 0.035 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{HF}} = 0.09 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{He}} = 0.0055 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Параметр  $\gamma_{\text{SF}_6}$  полагался в наших расчётах равным  $0.9 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [4, 5].

## 3. Анализируемые эксперименты

Первый из анализируемых экспериментов проводился на установке с инициированием излучением третьей гармоники неодимового лазера [5]. Исследовалась зависимость удельного энергосъёма H<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>-лазера от давления SF<sub>6</sub> в смеси состава F<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:He:SF<sub>6</sub> = 75:25:7.5:50:(50 – 600) Тор. Согласно измерениям начальная концентрация свободных атомов в этих экспериментах  $N_a(0) = 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Во втором из анализируемых экспериментов исследовалась зависимость удельного энергосъёма от давления кислорода в рабочей смеси состава F<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:He:O<sub>2</sub> = 300:100:100:3 (или 6, 15, 30) Тор. Для инициирования использовался пучок электронов большого прямоугольного сечения, направление распространения которого

Табл.1. Константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$  [20] ( $k = k_{\text{H}_2}$ ) и методы их определения.

Номер константы	$T$ (К)	$\lg k$	$\lg A$	$n$	$E$ (ккал/моль)	Метод	Литература
1	293	13.84	—	—	—	I	[7]
2	293	14.52	—	—	—	II	[8]
3	293	14.64	—	—	—	III, IV	[9]
4	293	16.60	—	—	—	III	[10]
5	293	17.46	—	—	—	Оценка	[11]
6	293	17.26	—	—	—	—	[12]
7	293–319	17.80	—	—	—	II	[13]
8	293, 793	—	15.2	0	–3.5	—	[14, 15]
9	293–803	—	15.7	0	$-1.3 \pm 0.5$	V	[16]
10	300–647	—	—	—	–4.8	I	[17]
11	700–800	—	15.06	0	–3.55	VI	[18]
12	770	15.73	—	—	—	VII	[19]
13	793	$\sim 16.16$	—	—	—	VII	[20]
14	293–813	—	$15.50 \pm 0.10$	0	$-1.89 \pm 0.21$	—	—
15	293–813	—	$22.03 \pm 0.47$	$-2.08 \pm 0.17$	0	—	—
16	—	—	18.32	–1	—	—	[4]

Примечание. Константы скорости представлены в виде  $k = AT^n \exp[-E/(RT)]$ , размерность  $k$  –  $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , в расчётах температурные зависимости констант 1–7, 12, 13, 16 брались пропорциональными  $T^{-1}$ . Обозначения методов: I – получение активных частиц фотохимическим путём при использовании ртути в качестве сенсбилизатора; II – фотохимическая реакция; III – получение активных частиц в электрическом разряде; IV – струйный метод проведения реакции; V – использование компьютера; VI – по пределу воспламенения; VII – протекание реакции в пламени.

было перпендикулярно оптической оси лазера [6]. Электронный пучок формировался ускорителем с длительностью инициирования 1 мкс. Такой ускоритель позволяет обеспечить в рабочей среде химического лазера концентрацию активных центров, сравнимую с той, что реализовывалась при мощном световом инициировании. Абсолютная концентрация атомов F, создаваемая ускорителем, определялась путём сравнения расчётной и измеренной удельных энергий генерации при варьировании константы скорости инициирования при одном (наименьшем) значении концентрации  $\text{O}_2$ .

#### 4. Результаты расчёта

Был проведён расчёт удельного энергосъёма для обоих экспериментов. Для смесей, содержащих  $\text{SF}_6$ , основную роль в обрыве цепи играет реакция  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{SF}_6 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SF}_6$ , а для смесей без  $\text{SF}_6$  обрыв цепи в значительной степени определяется участием  $\text{H}_2$  и  $\text{F}_2$  как третьих тел. В литературе имеются большие расхождения в значениях констант скоростей реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$  (табл.1). Поэтому сравнение расчётной и экспериментальной зависимостей удельной энергии генерации позволяет существенно уточнить константу скорости процесса обрыва цепи с участием  $\text{H}_2$  и  $\text{F}_2$  как третьих тел. Экспериментальные и расчётные зависимости удельного энергосъёма для двух экспериментов представлены на рис.1 и 2. Видно, что группа констант 5, 6 и 11 из табл.1 наиболее точно (с погрешностью 10% – 15%) воспроизводит данные эксперимента как со световым инициированием, так и с электронно-пучковым. Другие данные по обрыву цепи из табл.1 явно не воспроизводят эксперимент с электронно-пучковым инициированием. Кроме того, без учёта вторичных процессов согласие расчётной и измеренной зависимостей удельного энергосъёма от парциального давления  $\text{SF}_6$  значительно хуже (рис.3).

#### 5. Заключение

Проведённый расчёт зависимости удельной энергии генерации импульсного HF-лазера на цепной реакции от концентрации  $\text{O}_2$  и  $\text{SF}_6$  выявил существенную роль вторичных процессов с участием радикала  $\text{HO}_2$ , позволил уточнить константы скорости обрыва цепи с участием  $\text{H}_2$  и  $\text{F}_2$  как третьих тел и дать количественную интерпретацию зависимости удельной энергии генерации от парциального давления кислорода.

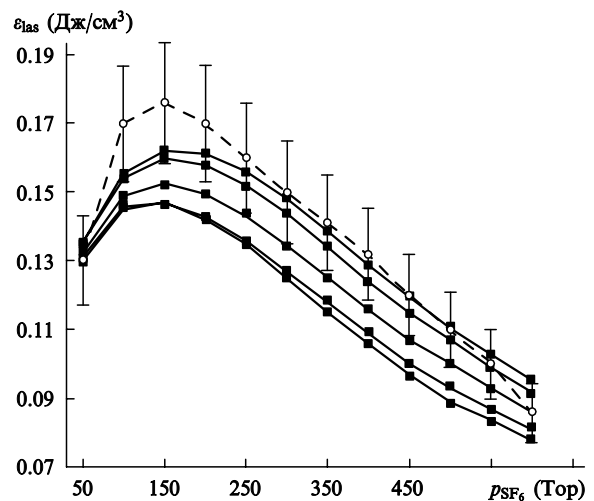


Рис.1. Экспериментальная (○) и расчётные (■) зависимости удельного энергосъёма  $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера, инициируемого третьей гармоникой неодимового лазера, от давления  $\text{SF}_6$  при разных значениях константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$  ( $T$  – в кельвинах):  $k = 10^{17.46}(300/T)$  (5),  $10^{17.26}(300/T)$  (6),  $10^{15.06} \exp(1790/T)$  (11),  $10^{22.03} T^{-2.08}$  (15),  $7 \times 10^{15}(300/T)$  (16). Погрешность эксперимента принята равной 10% (указана вертикальными линиями), константа скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{F}_2$  согласно [1] принята равной  $k_{\text{F}_2} = 0.8k_{\text{H}_2}$ ; номера у кривых соответствуют нумерации константы скорости в табл.1.

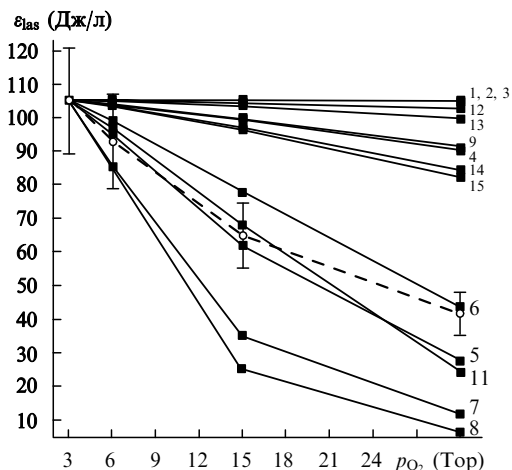


Рис.2. Экспериментальная (○) и расчётные (■) зависимости удельного энергосъёма  $H_2 - F_2$ -лазера, инициируемого электронным пучком, от давления кислорода при разных значениях константы скорости реакции  $H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$  ( $T$  – в кельвинах):  $k = 10^{13.84}(300/T)$  (1),  $10^{14.52}(300/T)$  (2),  $10^{14.64}(300/T)$  (3),  $10^{16.6}(300/T)$  (4),  $10^{17.46}(300/T)$  (5),  $10^{17.26}(300/T)$  (6),  $10^{17.80}(300/T)$  (7),  $10^{15.5} \times \exp(1764.7/T)$  (8),  $10^{15.7} \exp(655.5/T)$  (9),  $10^{15.06} \exp(1790/T)$  (11),  $10^{15.73}(300/T)$  (12),  $10^{16.16}(300/T)$  (13),  $10^{15.5} \exp(953/T)$  (14),  $10^{22.03} \times T^{-2.08}$  (15). Погрешность эксперимента принята равной 15% (указана вертикальными линиями), константа скорости реакции  $H + O_2 + F_2 \rightarrow HO_2 + F_2$  согласно [1] принята равной  $k_{F_2} = 0.8k_{H_2}$ , номера у кривых соответствуют нумерации константы скорости в табл.1 (экспериментальные данные предоставлены С.Д.Великановым и В.Д.Урлиным и получены на установке, описанной в [6]).

1. Башкин Ф.С., Игошин В.И., Ораевский А.Н., Щеглов В.А. *Химические лазеры*. Под ред. Н.Г. Басова (М.: Наука, 1982).
2. Игошин В.И., Пичугин С.Ю. *Квантовая электроника*, **21**, 417 (1994).
3. Игошин В.И., Ораевский А.Н., Курдоглиян М.С. *Квантовая электроника*, **8**, 941 (1981).
4. Игошин В.И., Пичугин С.Ю. *Квантовая электроника*, **16**, 50 (1989).
5. Башкин А.С., Ораевский А.Н., Томашов В.Н., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **9**, 625 (1982).
6. Великанов С.Д., Синецких М.В., Урлин В.Д., Щуров В.В. В сб. *Вещество в экстремальных условиях* (Саров, изд-е ВНИИЭФ, 1992, с. 176–181).

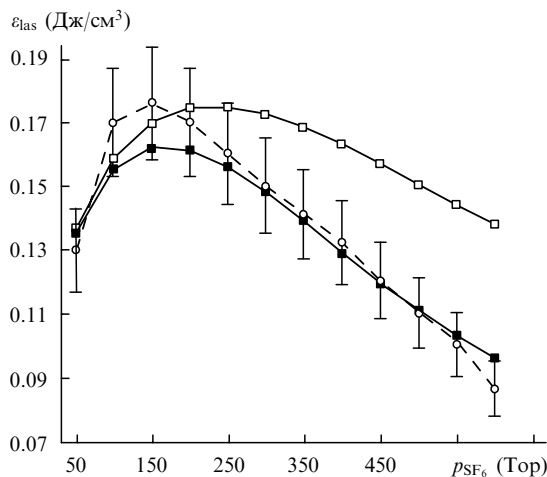


Рис.3. Экспериментальная (○) и расчётные с учётом (■) и без учёта (□) вторичных процессов зависимости удельного энергосъёма  $H_2 - F_2$ -лазера, инициируемого третьей гармоникой неодимового лазера, от давления  $SF_6$ ; погрешность эксперимента принята равной 10% (указана вертикальными линиями).

7. Farkas L., Sachsee H. *Z. Phys. Chem. B*, **27**, 111 (1934).
8. Cook G.A., Bates J.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1775 (1935).
9. Авраменко Л.И., Колесникова Р.В. *Изв. АН СССР. Сер. химич.*, 1971 (1961).
10. Clyne M.A.A., Thrush B.A. *Proc. Roy. Soc. A*, **275**, 559 (1963).
11. Robertson A.J.B. *Disc. Faraday Soc.*, No 17, 98 (1954).
12. Patrick C.R., Robb J.C. *Disc. Faraday Soc.*, No. 17, 98 (1954).
13. Burgess R.H., Robb J.C. *Spec. Publ. Chem. Soc.*, No. 9, 167 (1957).
14. Bascombe K.N. *Proc. X Simp. Combustion* (Pittsburgh, Pa: Combustion Institute, 1965, p. 55).
15. Hoare D.E., Walsh A.D. *Chem. Soc. Spec. Publ.*, No. 9, 21 (1957).
16. Baldwin R.R., Jackson D., Walker R.W., Webster S.J. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1676 (1967).
17. Burgess R.H., Robb J.C. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1008 (1958).
18. Kurzius S.C. *Dissertation* (Princeton University, 1964).
19. Voevodskii V.V., Kondratiev V.N. In: *Progress in reaction kinetics* (New York: Pergamon Press, 1961, vol. 1, p. 41).
20. Baldwin R.R., Walsh A.D. *Disc. Faraday Soc.*, No 17, 96 (1954).
21. Кондратьев В.Н. *Константы скорости газофазных реакций* (М.: Наука, 1970).