

Влияние кислорода на энергетику импульсного химического фторводородного лазера

В.И.Игошин, А.И.Клюкач, С.Ю.Пичугин

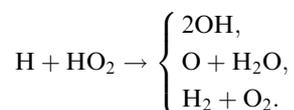
Рассчитан удельный энергосъём в зависимости от давления кислорода и буферного газа SF₆ с учётом вторичных процессов с участием радикала HO₂. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными; выявлена существенная роль реакций с участием радикала HO₂. Численный анализ экспериментов позволил также существенно уточнить константы скорости процесса обрыва цепи с участием H₂ и F₂ 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 H₂ + F₂, 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 + O₂ + M → HO₂ + M. Скорость обрыва цепи должна быть достаточно велика для того, чтобы подавить энергетическое разветвление цепи: H₂* + F₂ → H + HF + F. Это достигается при достаточно высоком относительном содержании O₂ и общем давлении смеси, превышающем второй предел воспламенения [1].

Однако, как показали эксперименты, с увеличением концентрации O₂ энергия генерации быстро падает. Механизм влияния кислорода на энергетические характеристики H₂ – F₂-лазера пока не получил количественного объяснения. Из полной кинетической схемы процессов в системе H₂ + F₂ + O₂ + 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 HO₂ [1]:



В этих реакциях образуются молекула H₂O 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 SF₆ с учётом указанных процессов.

2. Кинетическая модель лазера

В расчётах использована многоуровневая модель H₂ – F₂-лазера [2], дополненная приведенными вторичными процессами с участием радикала HO₂. 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 H₂ – F₂-лазера решались уравнения для населённостей n_v колебательных уровней молекулы HF ($v = 0, 1, \dots, 7$), уравнения химической кинетики в среде H₂ – F₂-лазера [1] и уравнения для среднего запаса колебательных квантов H₂ 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 H₂. 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 γ_{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 H₂ – F₂-лазера от давления SF₆ в смеси состава F₂:H₂:O₂:He:SF₆ = 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 F₂:H₂:He:O₂ = 300:100:100:3 (или 6, 15, 30) Тор. Для инициирования использовался пучок электронов большого прямоугольного сечения, направление распространения которого

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

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 ± 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	~ 16.16	—	—	—	VII	[20]
14	293–813	—	15.50 ± 0.10	0	-1.89 ± 0.21	—	—
15	293–813	—	22.03 ± 0.47	-2.08 ± 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 сенсibilизатора; 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 O_2 .

4. Результаты расчёта

Был проведён расчёт удельного энергосъёма для обоих экспериментов. Для смесей, содержащих 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 SF_6 обрыв цепи в значительной степени определяется участием H_2 и 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 H_2 и 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 SF_6 значительно хуже (рис.3).

5. Заключение

Проведённый расчёт зависимости удельной энергии генерации импульсного HF-лазера на цепной реакции от концентрации O_2 и SF_6 выявил существенную роль вторичных процессов с участием радикала HO_2 , позволил уточнить константы скорости обрыва цепи с участием H_2 и F_2 как третьих тел и дать количественную интерпретацию зависимости удельной энергии генерации от парциального давления кислорода.

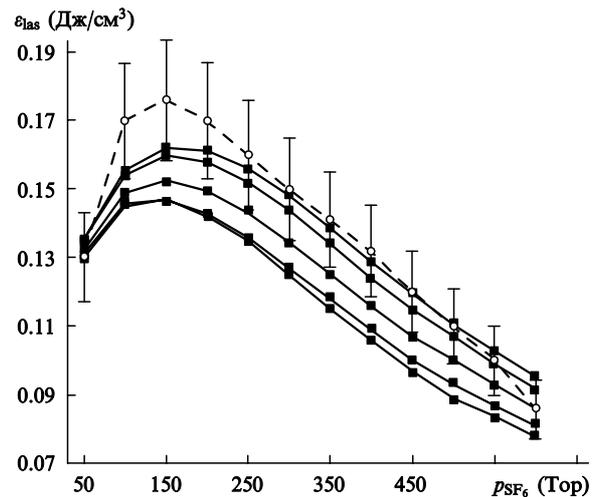


Рис.1. Экспериментальная (○) и расчётные (■) зависимости удельного энергосъёма $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера, инициируемого третьей гармоникой неодимового лазера, от давления SF_6 при разных значениях константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$ (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.

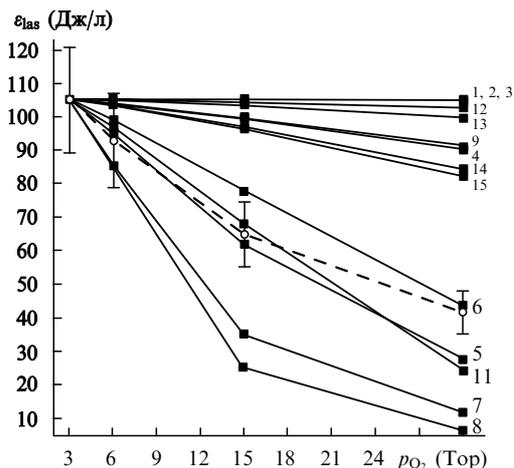


Рис.2. Экспериментальная (○) и расчётные (■) зависимости удельного энергосъёма $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера, инициируемого электронным пучком, от давления кислорода при разных значениях константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$ (T – в кельвинах): $k = 10^{13.84}(300/T)$ (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 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{F}_2$ согласно [1] принята равной $k_{\text{F}_2} = 0.8k_{\text{H}_2}$, номера у кривых соответствуют нумерации константы скорости в табл.1 (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., Синецын М.В., Урлин В.Д., Щуров В.В. В сб. *Вещество в экстремальных условиях* (Саров, изд-е ВНИИЭФ, 1992, с. 176–181).

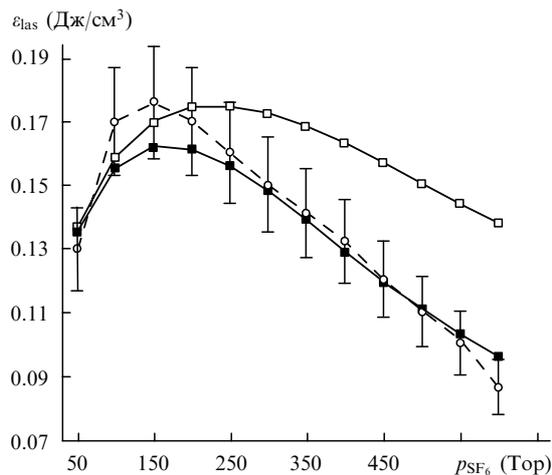


Рис.3. Экспериментальная (○) и расчётные с учётом (■) и без учёта (□) вторичных процессов зависимости удельного энергосъёма $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера, инициируемого третьей гармоникой неодимового лазера, от давления SF_6 ; погрешность эксперимента принята равной 10% (указана вертикальными линиями).

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).