

Получение атомарного иода в потоке газа при разложении метилиодида тлеющим разрядом постоянного тока

П.А.Михеев, А.А.Шепеленко, А.И.Воронов, Н.В.Купряев

Исследована возможность получения атомарного иода для кислородно-иодного лазера при разложении метилиодида тлеющим разрядом постоянного тока в вихревом потоке газа. По поглощению атомарным иодом излучения одночастотного перестраиваемого диодного лазера на длине волны 1.315 мкм измерены концентрации атомов иода в продуктах разряда. Получены концентрации атомарного иода, достаточные для работы кислородно-иодного лазера. Достигнута концентрация атомов иода $3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при давлении газа-носителя аргона 15 Тор. Стабилизация разряда вихревым потоком газа позволила поддерживать тлеющий разряд в сильно электроотрицательной галогено-содержащей газовой смеси при давлениях до 20 Тор.

Ключевые слова: кислородно-иодный лазер, атомарный иод, тлеющий разряд.

1. Введение

Получение атомарного иода с концентрацией атомов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при давлении в среде (вместе с газом-носителем) $p \geq 10$ Тор представляет интерес для оптимизации характеристик химических кислородно-иодных лазеров (КИЛ). В лазерах этого типа электронно-возбуждённый синглетный кислород $O_2(a^1\Delta)$ применяется в качестве носителя энергии, которая резонансно передаётся верхнему лазерному уровню атомов иода. Он также обеспечивает и диссоциацию молекул иода.

Аргументация преимуществ использования в химических лазерах атомарного иода приведена в [1, 2] и состоит в следующем. Для диссоциации одной молекулы иода затрачивается 3–6 молекул синглетного кислорода. Из химических генераторов обычно получают поток кислорода, содержащий $\sim 50\%$ молекул $O_2(a^1\Delta)$. В случае газодинамического охлаждения (сверхзвукового потока) инверсия при комнатной температуре достигается при концентрации молекул $O_2(a^1\Delta)$ порядка 20 или 10%. При оптимальной относительной концентрации $[I_2]/[O_2] \sim 2\%$ на диссоциацию иода тратится не менее 10% молекул $O_2(a^1\Delta)$. Следовательно, используя заранее подготовленные атомы иода и смешивая их с газом, несущим синглетный кислород, можно ожидать увеличения выходной мощности КИЛ до 25%. При этом чем меньше начальное процентное содержание синглетного кислорода в среде, доставленной в активную область, тем большим окажется увеличение мощности лазера.

В работах [1, 2] была предпринята попытка получить атомы иода в плазме непрерывного СВЧ разряда в смеси Не с I_2 , а затем использовать их в КИЛ. В условиях этого

эксперимента достичь оптимальной концентрации иода не удалось. Оказалось, что степень диссоциации I_2 составляла от 40 до 20% и уменьшалась с увеличением содержания иода. Тем не менее в работах [1, 2] наблюдалось увеличение выходной мощности КИЛ.

Получению объёмной генерации атомов иода в импульсном разряде непосредственно в активной среде КИЛ посвящены работы [3, 4]. В [4], по оценкам авторов, удалось достичь концентраций атомарного иода порядка $1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения нужных концентраций атомарного иода [I] в тлеющем разряде постоянного тока при использовании в качестве донора метилиодида CH_3I . Галогеносодержащие газовые смеси являются сильно электроотрицательными, и объёмный разряд в них, как известно, становится неустойчивым при повышении давления и/или энерговыклада. В связи с этим в наших экспериментах использовался разряд в вихревом газовом потоке. Такой разряд отличается повышенной устойчивостью и может существовать при высоких давлениях и энерговыкладах [5].

Использование иодсодержащих молекул CH_3I вместо молекул I_2 имеет важное преимущество: в продуктах разложения первых концентрация молекул I_2 заведомо мала, т. к. они образуются только в результате рекомбинации. При этом рекомбинация атомов иода с участием молекулы CH_3I в качестве третьей частицы идёт с существенно меньшей скоростью, чем рекомбинация с участием I_2 . Кроме того, при использовании CH_3I не требуется дополнительного подогрева среды, как при работе с I_2 , поскольку давление насыщенных паров CH_3I при комнатной температуре составляет 400 Тор.

2. Описание эксперимента

Схема экспериментальной установки показана на рис.1. Тлеющий разряд постоянного тока зажигался в вихревом потоке газа в кварцевой трубке с внутренним диаметром 17 мм между охлаждаемыми медными элект-

Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: mikheyev@fian.smr.ru, shepelenko@fian.smr.ru; web-site: www.fian.smr.ru

Поступила в редакцию 13 августа 2001 г., после доработки – 31 октября 2001 г.

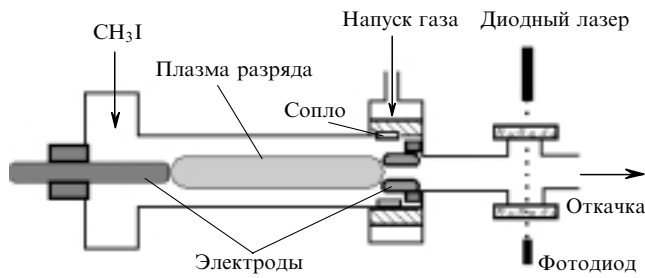


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

родами. Анод представлял собой сплошной цилиндр диаметром 12 мм, катод – полый цилиндр с внутренним диаметром 10 мм. Межэлектродное расстояние варьировалось от 6 до 2.2 см. Газ-носитель подавался вблизи катода тангенциально по касательной к окружности поперечного сечения трубки. Метилиодид подмешивался в разряд со стороны анода. Продукты разряда выводились в зону диагностики через отверстие цилиндрического катода. В экспериментах изучалась эффективность разложения метилиодида в плазме тлеющего разряда в газах Ar, He, O₂, N₂ и воздухе.

Концентрации атомарного иода определялась по поглощению атомарным иодом излучения зондирующего лазера на длине волны $\lambda = 1.315$ мкм. В области диагностики газ протекал перпендикулярно к оси зондирующего пучка. Резонансное поглощение атомарного иода на переходе $^2P_{3/2}(F=4) \rightarrow ^2P_{1/2}(F=3)$ регистрировалось с помощью измерительного комплекса на основе одночастотного перестраиваемого полупроводникового лазера. Измерялась зависимость коэффициента поглощения от частоты зондирующего излучения. Каждое значение измерялось в течение 10–15 с, что соответствовало усреднению результатов 200–300 циклов сканирования частоты излучения лазера. Обработка данных включала в себя аппроксимацию формы линии поглощения контуром Фойгта. При этом гауссова (W_G) и лоренцевская (W_L) ширины линий перехода (для атома I и $\lambda = 1.315$ мкм) связывались с помощью соотношений $T = (W_G/14.49)^2$, $W_L = W_{\text{las}} + \gamma p(300/T)^{0.87}$, где T – температура среды в кельвинах; p – давление газа; $W_{\text{las}} = 8$ МГц – ширина линии излучения полупроводникового лазера с лоренцевской формой; $\gamma = 3.6$ МГц/Тор – соответствующий коэффициент ударного уширения для аргона; ширины W_G и W_L взяты в мегагерцах. Аппроксимация формы линии поглощения контуром Фойгта позволяла также определять температуру газа.

Концентрации атомарного иода определялись из интеграла по частоте линии поглощения S . Длина оптического пути луча лазера в среде, содержащей атомарный иод, предполагалась известной. При этом справедливо следующее соотношение:

$$S = \frac{7}{12} \left([I^*] - \frac{1}{2} [I] \right) \frac{A_{34} \lambda^2}{8\pi},$$

где $[I^*]$ – концентрация атомов иода в возбужденном состоянии; $A_{34} = 5.1 \text{ с}^{-1}$ – вероятность перехода.

Для оценки возможной погрешности измерений $[I]$, связанной с наличием возбужденных атомов иода, были проведены специальные измерения концентрации $[I^*]$ по спонтанному излучению на переходе $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$. При регистрации $[I^*]$ калибровка проводилась по излучению модели чёрного тела (подробно схема измерений опи-

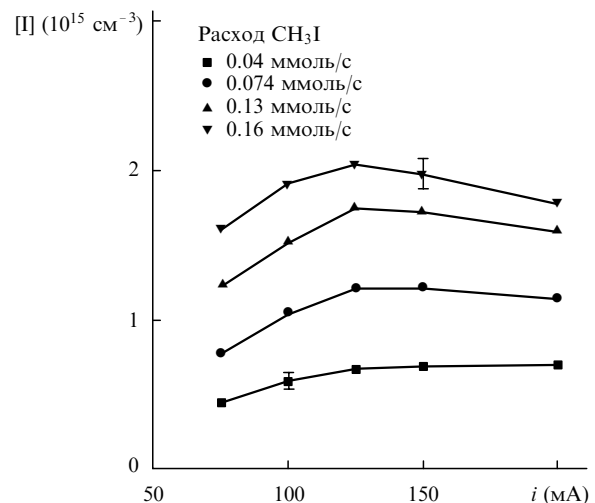
сана в [6]). Измерения показали, что $[I^*]$ составляет $\sim 2\%$ от $[I]$, поэтому соответствующей погрешностью в условиях наших экспериментов можно пренебречь.

Заметной рекомбинации атомарного иода в молекулярный, как показывают оценки, в условиях эксперимента быть не должно. Константы скоростей рекомбинации атомарного иода в реакции $I + I + M \rightarrow I_2 + M$ при температуре ~ 500 К составляют [7, 8]: $3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ для $M = I_2$, $8 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$ для $M = \text{CH}_3\text{I}$ и $3 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ для $M = \text{Ar}$. Отсутствие существенной рекомбинации было проверено экспериментально при измерениях $[I]$ в двух точках вдоль потока на расстоянии 15 мм друг от друга. Как и ожидалось, различий в концентрациях $[I]$ в этих точках обнаружено не было. В направлении, поперечном к направлению скорости потока, концентрация $[I]$ уменьшалась на 10% на расстоянии ± 7 мм от центра потока, что свидетельствовало о наличии максимума концентрации на оси. Таким образом, измеренные значения $[I]$ являются средними по длине оптического пути.

3. Результаты измерений

Проведенные измерения показали, что наибольшие концентрации $[I]$ достигались при использовании аргона в качестве газа-носителя. При использовании гелия и кислорода значения $[I]$ были в два раза меньше, а азота и воздуха – меньше на порядок. Свечение разряда в поперечном сечении не было однородным: в центре наблюдался яркий шнур, занимавший $\sim 1/3$ диаметра разрядной трубки. В кислороде (а особенно в азоте и воздухе) разрядная трубка и электроды сильно загрязнялись после нескольких минут работы, ухудшая устойчивость разряда.

Результаты измерений концентраций $[I]$ в зависимости от тока разряда при давлении аргона 6 Тор для межэлектродного расстояния 6 см приведены на рис.2. Видно, что максимумы концентраций $[I]$ наблюдаются при некотором значении тока, не зависящем от расхода CH_3I . Уменьшение концентраций $[I]$ при дальнейшем увеличении тока, по-видимому, связано с ростом температуры газа. С увеличением расхода метилиодида от 0.04 до 0.16 ммоль/с наблюдалось линейное увеличение максимальных концентраций атомарного иода.

Рис.2. Зависимости концентрации атомарного иода $[I]$ от тока разряда i для различных расходов CH_3I при давлении аргона 6 Тор, его расходе 3 ммоль/с и межэлектродном расстоянии 6 см.

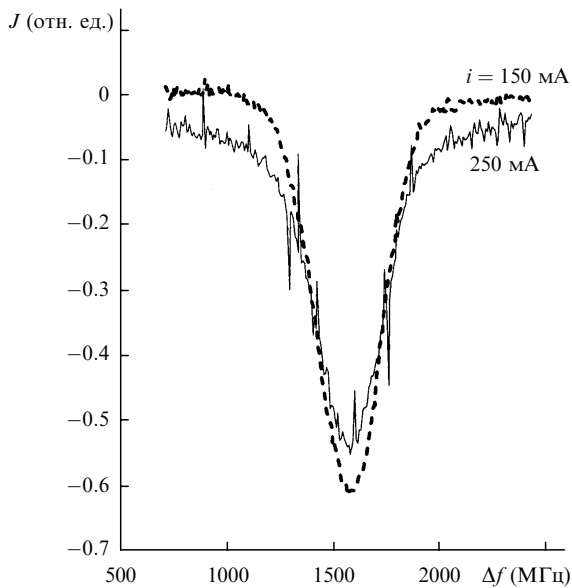


Рис.3. Форма линии поглощения перехода ${}^2P_{3/2}(F=4) \rightarrow {}^2P_{1/2}(F=3)$ атома иода для двух значений тока разряда i .

С ростом тока от 75 до 200 мА напряжение разряда изменялось от 450 до 500 В при расходе метилиодида 0.04 ммоль/с и от 800 до 880 В при расходе 0.16 ммоль/с. Суммарные приэлектродные падения потенциала, оцененные из результатов измерений для различных межэлектродных расстояний, составляли около 300 В. При максимальных концентрациях $[I]$ доля атомов иода от начального числа молекул метилиодида составляла от 40 % при расходе метилиодида 0.04 ммоль/с до 30 % при расходе 0.16 ммоль/с.

При повышении давления Аг и фиксированном токе, а также при увеличении тока и фиксированном давлении наступал момент, когда концентрация $[I]$ резко уменьшалась. Это указывало на то, что разряд становился неустойчивым. При этом происходило характерное изменение детектируемого сигнала поглощения J (рис.3). При малых токах разряда форма линии поглощения была гладкой, а при больших токах она становилась зашумлённой.

Уменьшение межэлектродного расстояния позволило повысить давление аргона, при котором сохранялась устойчивость разряда. Уменьшая это расстояние от 6 до 2.2 см, удалось получить устойчивый разряд при давлении до 20 Тор. При этом были достигнуты концентрации атомарного иода до $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Характерные зависимости $[I]$ от тока разряда для двух межэлектродных расстояний при давлении аргона 15 Тор и его различных расходах приведены на рис.4.

Максимальные концентрации $[I]$ были получены при давлении аргона 15 Тор и его расходе 2.2 ммоль/с для разряда с межэлектродным расстоянием 2.2 см и составили $3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При этом температура, определённая по ширине линии поглощения, была равна 570 К. Доля атомов иода составляла до 20 % от начального числа молекул метилиодида.

4. Обсуждение результатов

Как известно, одним из основных параметров, определяющих процессы в разряде, является величина E/N — отношение напряженности электрического поля к кон-

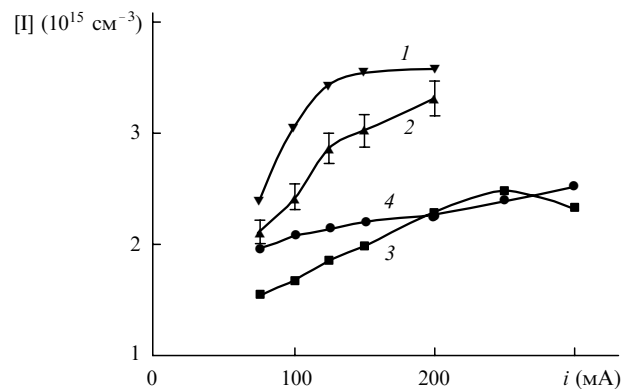


Рис.4. Характерные зависимости концентрации $[I]$ от тока разряда i при расходе метилиодида 0.14 ммоль/с и давлении аргона 15 Тор для расхода аргона 2 (1, 2) и 3 ммоль/с (3, 4) и межэлектродного расстояния 2.2 (1, 3) и 3 см (2, 4).

центрации частиц. В наших экспериментах E/N в положительном столбе тлеющего разряда было равно $(1.5 - 8) \times 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$. При таких значениях E/N средняя энергия электронов в аргоне составляет $\sim 8 \text{ эВ}$ [9]. В этих условиях атомарный иод в плазме разряда образуется в результате реакции диссоциации метилиодида электронным ударом $\text{CH}_3\text{I} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I} + e$, а также в результате реакции диссоциативного прилипания $\text{CH}_3\text{I} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^-$ с последующей рекомбинацией ионов I^- . По-видимому, возможны также и процессы диссоциативной рекомбинации CH_3I^+ с электронами и ионами I^- .

В литературе в настоящее время нет данных для этих реакций, однако константы скоростей похожих реакций [9–11] имеют порядок $10^{-7} - 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$. Скорость рекомбинации $\text{CH}_3 + \text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}$ невелика [12]. Поскольку вероятность рекомбинации атомов иода на стенке равна $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ [13], то этим процессом также можно пренебречь. Таким образом, для средней плотности электронов $n_e \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, реализованной в наших экспериментах, характерное время образования атомарного иода не превышало $\sim 1 \text{ мс}$. По оценкам, смесь Аг с CH_3I находилась в области разряда в течение 2–3 мс и более, поэтому следовало бы ожидать практически полной диссоциации метилиодида. В экспериментах же доля атомов иода составляла не более 40 % от начального числа молекул CH_3I . Не приводило к увеличению концентрации $[I]$ и увеличение межэлектродного расстояния, хотя время нахождения смеси в разряде в этом случае увеличивалось в 1.5–2 раза.

Причиной неполной диссоциации метилиодида может являться неоднородное заполнение плазмой разрядной трубки. По-видимому, часть газовой смеси при этом не успевает достаточно долго взаимодействовать с плазмой разряда, что в конечном итоге и приводит к неполной диссоциации CH_3I . Возможны также и другие механизмы потерь, например образование каких-либо иодсодержащих молекул.

Существенным для КИЛ является вопрос о возможности транспортировки иода из области разряда в область смешения с синглетным кислородом. Оценка скорости рекомбинации атомарного иода была проведена с помощью соответствующей кинетической модели. Для условий нашего эксперимента (с учётом того, что сразу за разрядом $[I] = 3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $T = 500 \text{ К}$ и что продиссоциировало 20 % метилиодида, а давление аргона составляло 15 Тор) по расчётам получаем, что $[I]$ уменьшается

на 1 % за 1 мс и на 5 % за 5 мс. Основной вклад в рекомбинацию атомарного иода в этих условиях вносит реакция $I + I + CH_3I \rightarrow I_2 + CH_3I$. Таким образом, в условиях нашего эксперимента имеется достаточно времени, чтобы атомарный иод был доставлен в область смешения с синглетным кислородом.

Отметим, что особенностью КИЛ является небольшой коэффициент усиления, определяемый оптимальной концентрацией [I]. Более высокие концентрации атомов иода снижают эффективность лазера из-за влияния различных процессов тушения возбуждённых атомов. При этом именно молекулы иода, которые всегда присутствуют в активной среде вместе с атомами, и являются самыми сильными тушителями. Использование предварительно полученного атомарного иода даст возможность увеличить его оптимальную концентрацию и, соответственно, коэффициент усиления активной среды.

5. Заключение

Таким образом, впервые электроразрядным способом получены концентрации атомов иода, достаточные для работы КИЛ. Нужные концентрации достигнуты при разложении метилиодида тлеющим разрядом постоянного тока в вихревом потоке аргона при его давлении 15 Тор и составили $3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Такое давление достаточно для последующего инжектирования атомарного иода в активную область КИЛ.

Стабилизация разряда вихревым потоком газа позволила поддерживать тлеющий разряд постоянного тока в сильно электроотрицательной галогеносодержащей газовой смеси при давлениях до 20 Тор.

При использовании метилиодида в качестве донора атомарного иода его неполная диссоциация не должна препятствовать транспортировке атомарного иода в область смешения с кислородом, в отличие от ситуации,

когда в качестве донора используется I_2 . Согласно теоретическим оценкам, уменьшение концентрации атомарного иода в условиях наших экспериментов составляло не более 5 % за 5 мс. Дополнительным преимуществом использования атомарного иода вместо молекулярного может оказаться возможность увеличения оптимальной концентрации атомов иода и, как следствие, увеличение коэффициента усиления активной среды КИЛ.

Авторы выражают благодарность US Air Force Laboratory за предоставленный спектральный измерительный комплекс на основе перестраиваемого полупроводникового лазера, а также В.Д.Николаеву, М.В.Загидуллину и М.И.Свистуну за помощь в работе с указанным комплексом и полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского офиса аэрокосмических исследований и разработок (контракт МНТЦ-1826) и ФЦП «Интеграция» (контракт № А0056).

1. Endo M., Sugimoto D., Okamoto H. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 468 (2000).
2. Okamoto H., Hirata T., Shinoda K. et al. *XXXI Plasmadynamics and Lasers Conf.* (Denver, Colorado, USA, 2000, AIAA-2000-2492).
3. Вагин Н.П., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **22**, 776 (1995).
4. Вагин Н.П., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **31**, 127 (2001).
5. Адясов С.Ф., Воронов А.И., Катулин В.А. и др. *Квантовая электроника*, **17**, 537 (1990).
6. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Воронов А.И. и др. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **64**, 1259 (2000).
7. Кондратьев В.Н. *Константы скорости газофазных реакций. Справочник* (М., Наука, 1970, с.115,116).
8. Ip J.K.K., Burns G. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3155 (1972).
9. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда* (М., Наука, 1987, с. 93).
10. Beverly III R.E., Wong M.C. *Opt. Commun.*, **20**, 23 (1977).
11. Schramm A., Fabrikant I.I., Weber J.M. et al. *J. Phys. B*, **32**, 2153 (1999).
12. Palmer R.E., Padrick T.D. *J. Chem. Phys.*, **64**, 2051 (1976).
13. Fisk G.A., Hays G.N. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4965 (1982).