

Кинетика диссоциации и регенерации двуокиси углерода в активной среде отпаянных CO_2 -лазеров с поперечным высокочастотным возбуждением

И.Г.Веснов

Представлена усовершенствованная математическая модель, описывающая кинетику диссоциации и регенерации двуокиси углерода в активной среде отпаянных CO_2 -лазеров с поперечным ВЧ возбуждением. Показано, что расчет состава активной среды таких лазеров требует учёта в уравнениях кинетики газовой смеси диффузионного потока атомов кислорода на металлические электроды и поверхность гетерогенных катализаторов, используемых для снижения степени диссоциации двуокиси углерода. Определены константы скорости реакции гетерогенной рекомбинации $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ на поверхности алюмооксидной керамики и Al_2O_3 .

Ключевые слова: CO_2 -лазер с поперечным ВЧ возбуждением, степень диссоциации двуокиси углерода, катализатор из золота.

1. Введение

В работе [1] была разработана математическая модель, описывающая кинетику диссоциации и регенерации двуокиси углерода в отпаянных CO_2 -лазерах с поперечным ВЧ возбуждением. Однако, хотя результаты расчёта степени диссоциации CO_2 в рамках этой модели находятся в неплохом согласии с экспериментальными данными, у неё есть ряд недостатков, ограничивающих область её применения.

Во-первых, для расчёта состава активной среды необходимо знать константы скоростей гетерогенных реакций $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ и $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ на поверхности того материала, из которого изготовлен разрядный канал. Эти экспериментальные данные крайне скудны и отсутствуют, в частности, для алюмооксидной керамики, из которой часто изготавливаются стенки разрядного промежутка.

Во-вторых, согласно [2], из-за высокой скорости протекания реакции $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ на металлических поверхностях пристеночная концентрация атомарного кислорода $[\text{O}]_w$ равна нулю. В уравнениях кинетики газовой смеси выражения для скоростей образования на электродах CO_2 ($(2/d)(k_1[\text{O}]_w[\text{CO}]_w)$) и O_2 ($(2/d)(k_2[\text{O}]_w/[\text{CO}]_w)$) [1], где d – расстояние между металлическими электродами, а k_1 и k_2 – константы скоростей реакций $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ и $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$, также обращаются в нуль. Физически это означает отсутствие образования на металле не только CO_2 , но и O_2 , что в отношении O_2 противоречит данным работы [2]. Следовательно, необходимо найти другое выражение для скорости образования O_2 в уравнениях кинетики газовой смеси.

И.Г.Веснов. Рязанский государственный радиотехнический университет (кафедра общей и экспериментальной физики), Россия, 390005 Рязань, ул. Гагарина, 59/1; e-mail: vsnvi@rambler.ru

Поступила в редакцию 18 ноября 2009 г., после доработки – 8 февраля 2010 г.

В-третьих, в рамках предложенной в [1] математической модели невозможно рассчитать состав активной среды CO_2 -лазера с гетерогенным катализатором, используемым для снижения степени диссоциации CO_2 .

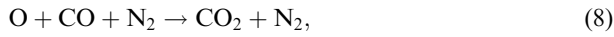
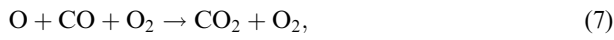
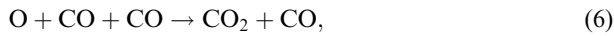
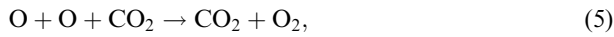
Целью настоящей работы является усовершенствование разработанной в [1] математической модели разложения и регенерации CO_2 путём устранения перечисленных выше недостатков.

2. Математическая модель диссоциации и регенерации двуокиси углерода

Химические реакции, ответственные за диссоциацию и регенерацию CO_2 в активной среде отпаянных лазеров на углекислом газе с поперечным ВЧ возбуждением, подробно рассмотрены в [1]. Однако при расчёте химического состава активной среды из всех рассмотренных реакций типа $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ достаточно учитывать только $\text{O} + \text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$, т. к. константа скорости её протекания на два порядка больше таковой для всех остальных подобных реакций [3]. Кроме того, к рассмотренным в [1] реакциям типа $\text{O} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ целесообразно добавить реакцию $\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$, поскольку константа скорости её протекания сравнима с аналогичными константами для всех остальных подобных реакций [4].

Таким образом, основными химическими процессами, которые необходимо учесть в математической модели диссоциации и регенерации CO_2 , являются следующие:





Реакции (1) и (2) протекают на стенках разрядного канала.

Согласно [1] усреднённое по прямоугольному ($b \times d$) сечению разрядного канала уравнение непрерывности для i -й компоненты активной среды с учётом граничных условий, отражающих рождение и гибель частиц на стенках разрядного канала, имеет следующий вид:

$$\frac{2}{b}P_{bi} + \frac{2}{d}P_{di} + \langle Q_i \rangle = 0, \quad (10)$$

где

$$P_{bi} = D_i \left. \frac{\partial N_i}{\partial x} \right|_{x=b/2} = -D_i \left. \frac{\partial N_i}{\partial x} \right|_{x=-b/2}; \quad (11)$$

$$P_{di} = D_i \left. \frac{\partial N_i}{\partial y} \right|_{y=d/2} = -D_i \left. \frac{\partial N_i}{\partial y} \right|_{y=-d/2};$$

N_i , D_i , $\langle Q_i \rangle$ – соответственно концентрация, коэффициент диффузии и средняя по сечению разрядного канала плотность источников частиц i -го сорта, образующихся и исчезающих в единице объёма в результате химических реакций.

Выражение $(2/d)P_{dO}$ в уравнении (10) для атомарного кислорода представляет собой скорость «гибели» атомов O на поверхности металлических электродов в реакции (2). Как было отмечено во Введении, скорость $d[\text{O}_2]/dt$ образования O₂ на металлах нельзя представить в виде $(2/d)(k_2[\text{O}]_w/[\text{CO}]_w)$. Поэтому получим оценку для $d[\text{O}_2]/dt$ из следующих соображений. Поскольку на каждые два атома O, достигающих в результате диффузии металлической поверхности и «погибающих» на ней, появляется одна молекула O₂, то

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \frac{1}{2} \left(\frac{2}{d} P_{dO} \right) = \frac{1}{d} D_O \left. \frac{\partial N_O}{\partial y} \right|_{y=d/2} \\ &\approx \frac{1}{d} D_O \frac{[\text{O}]}{d/2} = \frac{2}{d^2} D_O [\text{O}]. \end{aligned} \quad (12)$$

Вследствие того, что концентрация [O] сравнительно мала, коэффициент диффузии атомов кислорода в смеси газов можно рассчитать по формуле Бланка:

$$D_O^{-1} = \sum_i \Psi_i D_{O_i}^{-1}, \quad (13)$$

где Ψ_i – доля частиц i -го сорта, D_{O_i} – бинарный коэффициент диффузии атома O в i -м газе (его значения приведены, например, в [5]).

Аналогичный подход можно использовать для оценки скорости образования CO₂ в реакции (1) на поверхности гетерогенного катализатора. Согласно [6] на каталитической поверхности образуется слой адсорбированных из газовой фазы молекул CO. Пусть каждый атом кислорода, попадающий в результате диффузии на каталитическую поверхность, образует связь с атомом углерода молекулы CO, и образовавшаяся при этом молекула CO₂ десорбируется с катализатора обратно в активный объём. Тогда скорость образования CO₂ равна скорости «гибели» атомарного кислорода:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} &= \beta \frac{2}{d} P_{dO} = \beta \frac{2}{d} D_O \left. \frac{\partial N_O}{\partial y} \right|_{x=d/2} \\ &\approx \beta \frac{2}{d} D_O \frac{[\text{O}]}{d/2} = \beta \frac{4}{d^2} D_O [\text{O}], \end{aligned} \quad (14)$$

где коэффициент $\beta = 1, 1/2, 0$ при нанесении каталитического слоя на всю поверхность обоих электродов, только на один из них или в случае отсутствия катализатора соответственно.

Уравнения непрерывности (10) для CO₂ и O₂, в которых усреднение по сечению заменяется средними по сечению значениями концентраций компонент, принимают соответственно следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{4\beta}{d^2} D_O [\text{O}] + \gamma \left(\frac{S}{V} \right) k_1 [\text{O}]_w [\text{CO}]_w \\ + k_6 [\text{O}] [\text{CO}]^2 + k_7 [\text{O}] [\text{CO}] [\text{O}_2] + k_8 [\text{O}] [\text{CO}] [\text{N}_2] \\ + k_9 [\text{O}] [\text{CO}] [\text{CO}_2] - k_3 n_e [\text{CO}_2] = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{2\delta}{d^2} D_O [\text{O}] + \gamma \left(\frac{S}{V} \right) k_2 \frac{[\text{O}]_w}{[\text{CO}]_w} \\ + k_5 [\text{O}]^2 [\text{CO}_2] - k_4 n_e [\text{O}_2] = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

где S – площадь диэлектрической поверхности разрядного канала; V – объём активной среды; $k_1 - k_9$ – константы скоростей реакций (1)–(9); n_e – средняя концентрация электронов; $\gamma = 1, 1 - (2/d)(V/S)$ и 0 соответственно для разрядного канала, образованного четырьмя одинаковыми диэлектрическими стенками, двумя одинаковыми диэлектрическими стенками или металлическими электродами (в этом случае $\gamma(S/V) = 2/b$) и при отсутствии диэлектрических стенок; $\delta = 0, 1$ соответственно при наличии или в отсутствие диэлектрического покрытия электродов. Главное отличие уравнений (15) и (16) от уравнений непрерывности для CO₂ и O₂, полученных в [1], заключается в том, что они содержат слагаемые вида $D_O[\text{O}]/d^2$ для учёта скоростей образования O₂ на металлах и регенерации CO₂ на поверхности гетерогенных катализаторов.

Для нахождения концентраций CO₂, CO, O₂ и O, а также степени диссоциации двуокиси углерода $\alpha = [\text{CO}]/([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$, уравнения (15) и (16) необходимо дополнить соотношениями, выражающими соблюдение баланса по углероду и кислороду [1]:

$$[\text{CO}_2] + [\text{CO}] = [\text{CO}_2]^*, \quad (17)$$

$$\frac{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]}{2[\text{CO}_2] + [\text{CO}] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]} = \frac{1}{2}, \quad (18)$$

где $[\text{CO}_2]^*$ – начальная концентрация молекул CO_2 . Уравнение (17) является по сути законом сохранения числа атомов углерода. Уравнение (18) отражает тот факт, что отношение числа атомов углерода, которые содержатся в CO и CO_2 , к числу атомов кислорода, содержащихся в CO_2 , CO , O_2 и O , равно их отношению (1:2) в молекулах CO_2 до диссоциации.

Численное решение самосогласованной [1] системы уравнений (15)–(18), кинетического уравнения Больцмана для электронов (КУБЭ) и уравнения теплопроводности для газовой смеси (УТГС) показало, что варьирование коэффициента k_2 в широком диапазоне или отсутствие второго слагаемого в уравнении (16) не приводит к заметному изменению химического состава активной среды и величины α . Поэтому второе слагаемое из уравнения (16) можно исключить.

Итак, расчёт содержания CO_2 , CO , O_2 и O в активной среде требует решения самосогласованной системы следующих уравнений: КУБЭ, УТГС, уравнений (15), (17), (18) и уравнения непрерывности для O_2 :

$$\frac{2\delta}{d^2} D_{\text{O}}[\text{O}] + k_5[\text{O}]^2[\text{CO}_2] - k_4 n_e[\text{O}_2] = 0. \quad (19)$$

3. Результаты расчёта и их обсуждение

Приведём теоретически рассчитанные (α_1 , α_2) и экспериментально установленные (α_{exp}) значения степени диссоциации CO_2 в лазерах с щелевой конструкцией разрядного канала, образованного двумя коваровыми электродами. При исходном химическом составе активной среды $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}:\text{Xe} = 1:1:3:0.3$, её объёме $d \times b \times L = 2.5 \times 30 \times 230$ мм и условиях поддержания разряда $W_{\text{rf}} = 350$ Вт, $f = 81.36$ МГц и $p = 60$ Тор имеем $\alpha_1 = 0.72$, $\alpha_2 = 0.6$ [1] и $\alpha_{\text{exp}} = 0.73$ [1]; при $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}:\text{Xe} = 1:1:3:0.3$, $d \times b \times L = 2.5 \times 40 \times 280$ мм, $W_{\text{rf}} = 600$ Вт, $f = 81.36$ МГц и $p = 60$ Тор имеем $\alpha_1 = 0.76$, $\alpha_2 = 0.6$ [1] и $\alpha_{\text{exp}} = 0.81$ [1]. Конструкции лазеров описаны в [1]. Концентрация электронов n_e при расчёте полагалась равной 1×10^{11} см⁻³, $\beta = \gamma = 0$ (в отсутствие регенерации CO_2 на металлических электродах). Величина α_2 , в отличие от α_1 , вычислялась при отсутствии в уравнении (19) первого слагаемого ($\delta = 0$), описывающего скорость образования O_2 на металлических электродах.

Из приведенных данных следует, что результаты расчёта α при учёте диффузионного потока атомов кислорода на металлические электроды ($\delta = 1$ в уравнении (19)) лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты расчёта, полученные без такого учёта. Это связано с тем, что в пренебрежении быстропротекающим процессом (2) на электродах гибель атомарного кислорода становится возможной только в объёмных процессах (5)–(9), которые приводят к увеличению содержания CO_2 и к снижению тем самым степени диссоциации α .

В работе [7] экспериментально определялась степень диссоциации CO_2 в активной среде щелевого CO_2 -лазера ($d \times b \times L = 2.5 \times 40 \times 280$ мм, $p = 70$ Тор, $W_{\text{rf}} = 860$ Вт, $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}:\text{Xe}:\text{CO} = 1:1:6:0.3:0.4$) с покрытыми каталитическим слоем золота электродами. Установленное значение $\alpha = 0.18$. Наличие на поверхности катализатора

слоя молекул CO , адсорбированных на неё из газовой фазы, приводит к тому, что гибель O на металлическом катализаторе происходит в результате реакции (1), а не (2), как в случае некаталитической металлической поверхности. Поэтому для вычисления α в активной среде лазера из работы [7] необходимо: 1) положить $\beta = 1$ (оба электрода покрыты слоем золота), $\delta = 0$ (реакция (2) на металлическом катализаторе отсутствует) и $\gamma = 0$ (в щелевой конструкции разрядного канала нет диэлектрических стенок, на которых протекает реакция (1)); 2) видоизменить уравнения баланса по углероду и кислороду, т. к. активная среда изначально содержит CO :

$$[\text{CO}_2] + [\text{CO}] = [\text{CO}_2]^* + [\text{CO}]^*, \quad (20)$$

$$\frac{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]}{2[\text{CO}_2] + [\text{CO}] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]} = \frac{7}{12}, \quad (21)$$

где $[\text{CO}_2]^*$ и $[\text{CO}]^*$ – начальные концентрация молекул CO_2 и CO . Уравнение (20) представляет собой закон сохранения числа атомов углерода. Из (21) следует, что отношение числа атомов углерода к числу атомов кислорода в активной среде равно 7:12, т. к. при $\text{CO}_2:\text{CO} = 1:0.4$ в исходной газовой смеси на каждые пять молекул CO_2 (пять атомов C и десять атомов O) приходится две молекулы CO (два атома C и два атома O). Численное решение системы уравнений (15), (19)–(21) совместно с КУБЭ и УТГС даёт $\alpha = 0.22$. Если пренебречь диффузионным потоком атомов O на электроды ($\beta = \delta = 0$) и положить $\gamma = 0$, то вычисленное значение α составит 0.62.

Следовательно, расчёт состава активной среды CO_2 -лазеров с поперечным ВЧ возбуждением требует учёта в уравнениях кинетики газовой смеси диффузионного потока атомов кислорода на металлические и покрытые слоем катализатора электроды.

В работе [1] теоретически и экспериментально изучалась зависимость степени диссоциации CO_2 от мощности ВЧ накачки в отпаянных волноводных лазерах с различными конструкциями разрядного канала. Так, например, разрядный канал квадратного сечения лазера 1 был образован двумя металлическими (сплав алюминия) электродами и двумя стенками из алюмооксидной керамики АИ-1. Из-за отсутствия данных о величине константы скорости реакции (1) на поверхности алюмооксидной керамики значение k_1 при расчёте α в активной среде лазера 1 выбиралось в [1] таким же, как и для молибденового стекла. Концентрация n_e электронов полагалась равной 1×10^{11} см⁻³. Однако такое значение n_e характерно для щелевых разрядных структур, в которых удельную мощность накачки необходимо уменьшать примерно вдвое по сравнению с таковой для волноводных разрядных каналов прямоугольного сечения [8]. Согласно [9] в волноводных разрядных структурах квадратного сечения n_e составляет примерно 2×10^{11} см⁻³. Кроме того, в работе [1] при расчёте α в активной среде лазера 1 в уравнении (19) отсутствовал первый член, $D_{\text{O}}[\text{O}]/d^2$, учитывающий образование O_2 на металлических электродах. Поэтому, если в системе уравнений (15), (17)–(19) положить $\beta = 0$ (каталитическое покрытие электродов отсутствует), $\delta = 1$ (O_2 образуется на металлических электродах), $\gamma(S/V) = 2/b$ (реакция (1) протекает на двух удаленных на расстояние b стенках из алюмооксидной керамики) и $n_e = 2 \times 10^{11}$ см⁻³, то путём варьирования k_1 (до совпадения расчётных и экспериментальных значений α) можно оценить

константу k_1 для алюмооксидной керамики. Проведённые расчёты показали, что с точностью, достаточной для практических вычислений, совпадение достигается при $k_1 = (2.1 \pm 0.3) \times 10^{-17} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$. Для молибденового стекла $k_1 = (4.7 \pm 1.2) \times 10^{-17} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$ [2], что превышает соответствующее значение для алюмооксидной керамики примерно вдвое.

Разрядный канал квадратного сечения лазера 2 в работе [1] был образован четырьмя диэлектрическими поверхностями: двумя стенками из алюмооксидной керамики АИ-1 и двумя металлическими (сплав алюминия) электродами, покрытыми пленкой из Al₂O₃ толщиной ~2 мкм. Если в системе уравнений (15), (17)–(19) положить $\beta = 0, \gamma = 0$ (металлические поверхности, на которых образуется O₂ отсутствуют) и $n_e = 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а второе слагаемое в уравнении (15) записать в виде $2[\text{O}]_w[\text{CO}]_w(k_1/b + k_1^*/d)$, где $k_1 = (2.1 \pm 0.3) \times 10^{-17} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$, k_1^* – подлежащая определению константа скорости реакции (1) для Al₂O₃, то, варьируя k_1^* до совпадения расчётных и экспериментальных значений α , можно оценить константу k_1^* для Al₂O₃. Численное решение системы уравнений (15), (17)–(19) совместно с КУБЭ и УТГС показало, что с точностью, достаточной для проведения практических расчётов, $k_1^* \approx k_1$.

4. Заключение

В настоящей работе усовершенствована развитая ранее математическая модель, описывающая кинетику диссоциации и регенерации двуокиси углерода в активной среде отпаянных CO₂-лазеров с поперечным ВЧ возбуж-

дением и основанная на совместном решении уравнений непрерывности для компонентов активной среды, кинетического уравнения Больцмана для электронов и уравнения теплопроводности. Показано, что расчёт содержания CO₂, CO, O₂ и O в активной среде требует наличия в уравнениях непрерывности для CO₂ и O₂ выражения вида $D_0[\text{O}]/d^2$ для учёта скоростей образования O₂ на металлических электродах и регенерации CO₂ на покрытых слое катализатора электродах. Определены константы скорости реакции гетерогенной рекомбинации CO + O → CO₂ на поверхности алюмооксидной керамики и Al₂O₃, при которых наблюдается совпадение рассчитанных и экспериментально установленных величин степени диссоциации CO₂.

1. Веснов И.Г., Мольков С.И., Степанов В.А., Шишканов Е.Ф. *Квантовая электроника*, **30**, 15 (2000).
2. Словецкий Д.И. *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме* (М.: Наука, 1980).
3. Кондратьев В.Н. *Константы скорости газофазных реакций* (М.: Наука, 1970).
4. Tsang W., Hampson R.F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1087 (1986).
5. *Физические величины: Справочник* (М.: Энергоатомиздат, 1991).
6. Macken J.A., Yagnik S.K., Samis M.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **25**, 1695 (1989).
7. Cherezov V.M., Novgorodov M.Z., Ochkin V.N., Samorodov V.G., Shishkanov E.F., Stepanov V.A., Wittmann W.J. *Appl. Phys. B*, **71**, 503 (2000).
8. Веснов И.Г., Мольков С.И., Степанов В.А., Шишканов Е.Ф. *Квантовая электроника*, **27**, 55 (1999).
9. Виттеман В.Я., Илюхин Б.И., Кочетов И.В., Очкин В.Н., Петерс П.Я., Удалов Ю.Б., Хесман-Ильева М.Б. *Препринт ФИАН № 38* (М.: 1994).