

# Динамика образования атомов иода путем диссоциации иодидов в самостоятельном импульсном разряде

Н.П.Вагин, И.В.Кочетов, А.П.Напартович, Н.Н.Юрышев

*Впервые по поглощению на лазерном переходе исследована эволюция концентрации атомов иода в импульсном самостоятельном разряде в смесях иодидов с буферным газом, в качестве которого использовались гелий и молекулярный азот. Динамика образования атомов иода исследована методом абсорбционной спектроскопии. Изучена диссоциация иодидов  $C_nF_{2n+1}I$  и  $C_nH_{2n+1}I$  ( $n = 1, 2$ ). Определены энергетические цены образования атомарного иода. Экспериментальные данные, полученные для  $CF_3I$ , сопоставлены с результатами численного моделирования. Промонстрировано их разумное согласие.*

**Ключевые слова:** кислородно-иодный лазер, атомарный иод, диссоциация иодидов, импульсный разряд.

## 1. Введение

Атомы иода, необходимые для работы непрерывного химического кислородно-иодного лазера (КИЛ), традиционно получают в результате диссоциации молекул иода в процессах с участием синглетного кислорода (СК), что приводит к потере некоторой его части и к снижению эффективности непрерывного КИЛ. Избавиться от этого недостатка можно путём использования внешних источников атомов иода. Рабочая среда лазера формируется в этом случае смешением газовых потоков из внешнего источника атомов иода и из генератора СК. Были исследованы как химические [1], так и электроразрядные [2–4] методы диссоциации иодидов для получения атомарного иода. В работе [2] исследована возможность получения атомарного иода для КИЛ при разложении  $CH_3I$  тлеющим разрядом постоянного тока в вихревом потоке газа. При этом достигнута концентрация атомов иода  $3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Использование вихревого потока позволяло стабилизировать тлеющий разряд в сильно электроотрицательной галогеносодержащей газовой смеси при давлениях до 2600 Па. Для диссоциации иодидов использовались также СВЧ и ВЧ разряды [3, 4].

Для практической реализации КИЛ важно минимизировать энергетическую цену произведенных в разряде атомов иода. Энергетическая цена одного атома иода оценивалась в работе [4] величиной, изменяющейся от 30 до 130 эВ/атом с ростом удельного энерговыклада в смесях  $CF_3I$  с Ar и He.

В работах [5, 6] для осуществления импульсного режима работы КИЛ был использован импульсный самостоя-

тельный разряд. В этом случае разряд происходит в активной среде на выходе из химического генератора СК при типичной концентрации СК 50%. Авторам работы [6] удалось достичь энергии в импульсе, приведенной к объёму среды, 0.5 Дж/л при давлении кислорода 133 Па в лазере с барботажным генератором СК. В работе [7] была создана численная модель для импульсного лазера, инициируемого импульсным разрядом в активной среде  $CF_3I-He-O_2$  ( $a^1\Delta_g$ )- $O_2$ . Результаты расчётов энергии и формы импульсов лазерной генерации соответствовали данным эксперимента [6].

Самостоятельный импульсный разряд позволяет варьировать параметры разряда (напряжение, вложенная энергия, длительность) в широких пределах и представляется перспективным в качестве источника атомов иода для кислородно-иодных лазеров – как импульсных, так и непрерывных. Характерная длительность лазерных импульсов обычно составляет сотни микросекунд. В случае использования разряда во внешнем источнике атомов иода к требуемому времени жизни атомов иода добавляются времена транспортировки произведенных атомов и смешения. В результате получаем время, типичное значение которого составляет  $\sim 10$  мс. Это делает актуальным экспериментальное изучение эволюции атомарного иода на больших временах и приводит к необходимости модификации модели, построенной в [7, 8].

Целью настоящей работы является исследование эволюции концентрации атомов иода в импульсном самостоятельном разряде в смесях иодидов с буферным газом для определения энергетической цены образования атомарного иода и сопоставление результатов измерений с результатами численного расчета.

## 2. Экспериментальная установка

Для измерения концентрации атомарного иода использован абсорбционный метод. Источником зондирующего излучения служил разработанный и изготовленный в ФИАНе перестраиваемый узкополосный полупроводниковый лазер с внешним резонатором. Спектральная ширина излучения лазера составляла 10 МГц, диаметр зондиру-

Н.П.Вагин, Н.Н.Юрышев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: vaginnp@mail.ru, yuryshev@sci.lebedev.ru

И.В.Кочетов, А.П.Напартович. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиных, влад. 12; e-mail: kochet@triniti.ru, apn@triniti.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2012 г., после доработки 11 февраля 2013 г.

ющего пучка не превышал 3 мм. Ширина области перестройки частоты перекрывала спектральный диапазон, соответствующий сверхтонкой структуре перехода  $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I(^2P_{1/2})$ . Длина волны излучения зондирующего лазера удерживалась на центре наиболее интенсивной линии  $F = 4 \rightarrow F' = 3$  перехода  $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I(^2P_{1/2})$  путем контроля сигнала, поглощаемого в ячейке с термически диссоциированным молекулярным иодом. Отпаянная кварцевая трубка с кварцевыми окошками содержала 200 мг молекулярного иода. Температура ячейки поддерживалась с помощью её обогрева нихромовой спиралью, намотанной на внешнюю поверхность ячейки. Для термоизоляции трубка покрывалась асбестом. Конструкция позволяла доводить температуру ячейки до  $700^\circ\text{C}$ . Как показала практика, для измерений достаточна температура  $\sim 330^\circ\text{C}$ .

Оптическая схема измерения концентрации атомов иода в лазерной кювете приведена на рис.1. Зондирующее излучение перестраиваемого лазера ЛД, отражаясь от зеркала 31 (коэффициент отражения  $R_1 = 90\%$ ), попадало в лазерную кювету с исследуемой средой. Интенсивность прошедшего через среду излучения регистрировалась фотодетектором ФД2 и цифровым осциллографом TDS 1012B. Линза перед приемником ФД2 поставлена для устранения модуляции мощности излучения, падающего на приёмник. Вибрации зеркала 33, вызываемые работой вакуумных насосов и вентиляторов охлаждения тиратрона, приводили к отклонению зондирующего пучка. Даже при его малых угловых смещениях возникали значительные смещения пятна излучения в плоскости приемника. Поскольку диаметр входного отверстия приемника был малым, это приводило к существенной модуляции сигнала ФД2.

Часть зондирующего излучения (10%) проходила через нагреваемую ячейку и регистрировалась фотодетектором ФД1 и осциллографом TDS 1012. На рис.2 представлен фрагмент спектра поглощения ячейки с кристаллическим иодом, демонстрирующий диапазон перестройки зондирующего излучения. Измерения проводились при температуре ячейки  $300^\circ\text{C}$ . В этом случае ширина линии на уровне половины интенсивности составляла  $\sim 700$  МГц. Погрешность настройки частоты зондирующего излучения в условиях эксперимента определялась толщиной лучей осциллографа, стабильностью изображения на экране и была не хуже 50 МГц. Такая погрешность приводит к неточности в определении концентрации атомов иода  $\sim 6\%$ . Эта величина находится в пределах статистического разброса экспериментальных данных, равного 10%.

Для измерения концентрации атомов иода частота излучения лазера настраивалась на центр линии  $F = 4 \rightarrow F' = 3$  путем последовательного уменьшения диапазона сканирования и последующей подстройки частоты излучения с помощью встроенной в блок управления лазера дифракционной решетки.

В цилиндрической кювете с внутренним диаметром 45 мм создавался двухсекционный продольный электрический разряд. Суммарная длина двух секций разряда со-

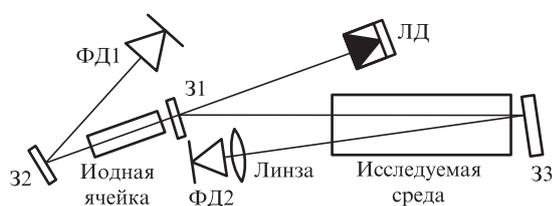


Рис.1. Оптическая схема измерения концентрации атомарного иода.

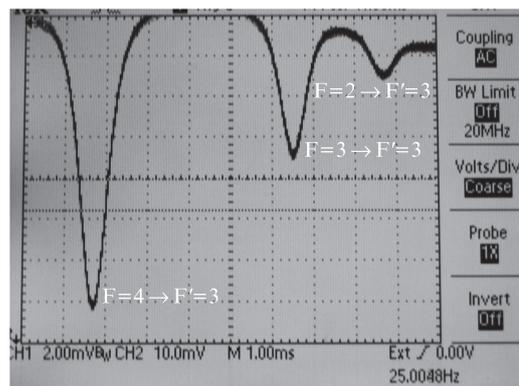


Рис.2. Фрагмент спектра поглощения ячейки с нагретым иодом;  $T = 300^\circ\text{C}$ , развертка  $0.029 \text{ см}^{-1}/\text{дел}$ .

ставляла 115 см. Таким образом, зондирующий сигнал проходил по среде расстояние 230 см. Разряд питался от батареи малоиндуктивных конденсаторов через тиратрон ТГИ-1000/25, емкость батареи варьировалась от 6.8 до 20.4 нФ, напряжение – от 10 до 22 кВ. Нужно отметить, что формирование однородного разряда в смеси, содержащей электроотрицательные газы, представляет собой сложную задачу, особенно при повышении давления. Это обстоятельство накладывало ограничение на диапазон давлений и состав исследованных смесей. Параметры электрического разряда (ток и напряжение) регистрировались осциллографом TDS2014B, величина вложенной энергии вычислялась как интеграл от произведения тока и напряжения.

Газовые смеси нужного состава приготавливались путем смешения в потоке исходных компонентов, расход которых контролировался ротаметрами. Для поддержания атмосферного давления на входе в ротаметры исходные компоненты подавались из полиэтиленовых мешков, заполняемых из баллонов с подготовленными смесями нужного состава. Остаточное давление в системе не удавалось снизить ниже 10 Па, что вызвано натеканием в нее атмосферного воздуха. Поэтому давление кислорода во всех экспериментах было не менее 2 Па. Контроль значений большого количества параметров, влияющих на измеряемые величины (состав смеси, точность настройки центра линии поглощения и т.д.), позволил достичь повторяемости результатов экспериментов, выполненных в одинаковых условиях, на уровне  $\sim 10\%$ . Поскольку диаметр зондирующего пучка составлял 3 мм, на величину прошедшего сигнала могли оказывать влияние газодинамические неоднородности, вызванные импульсным разрядом. В наших условиях эти неоднородности не контролировались, их влияние проявлялось при высоких энерговкладах в разряд.

Для нахождения концентрации атомов иода использовалась абсорбционная методика. Сигнал малой интенсивности, прошедший через среду, выражается формулой

$$I = I_0 \exp(-\kappa L), \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $L$  – длина пути по поглощающей среде;  $\kappa$  – показатель поглощения, который представим в виде  $\kappa = -(7/12)\sigma\Delta N$ ;  $\sigma$  – сечение вынужденного излучения на переходе сверхтонкой структуры атома иода ( $^2P_{1/2}, F' = 3 \rightarrow ^2P_{3/2}, F = 4$ );  $\Delta N = (n^* - 0.5n)$ ;  $n^*$  и  $n$  – концентрации возбужденных и невозбужденных атомов иода соответственно. При наличии возбужденных атомов иода полная концентрация атомов иода ( $n + n^*$ ) =  $-2\Delta N + 3n^*$ . Измерение коэффициента поглощения позво-

ляет найти  $\Delta N$ , а чтобы найти полную концентрацию атомов иода необходимо также знать  $n^*$ . Как показано в [7], диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  в разряде происходит с частичным образованием атомов иода в возбужденном состоянии  ${}^2P_{1/2}$ . Если не использовать независимый метод регистрации возбужденных атомов, измерения показателя поглощения необходимо проводить в условиях, когда возбужденные атомы отсутствуют. Чтобы достичь этой цели в смесях, для которых тушение верхнего уровня неэффективно, в них добавлялся молекулярный кислород. При этом быстрая передача энергии с верхнего уровня иода на молекулярный кислород в основном состоянии приводит к быстрому снижению концентрации возбужденного иода.

Зависимость сечения  $\sigma$  от частоты описывается выражением

$$\sigma(\nu) = \frac{A\lambda^2}{8\pi} f(\nu), \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого перехода;  $f(\nu)$  – функция, описывающая форму линии перехода.

Для случая доплеровского механизма уширения линии, имеющего место при малых рабочих давлениях,

$$f(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta\nu_D} \exp\left\{-\left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}\right]^2\right\}, \quad (3)$$

где  $\Delta\nu_D = (2\lambda)\sqrt{2kT \ln 2/m}$ ;  $\nu_0 = c/\lambda_0$  – частота центра линии;  $m$  – масса молекулы иода. Отсюда следует

$$\sigma(\nu) = \frac{A\lambda^3}{8\pi} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left[-\frac{Mc^2}{2RT} \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right)^2\right], \quad (4)$$

где  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ ;  $M = 126.9$  – атомный вес иода;  $T$  – температура в кельвинах;  $R = 8.314$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>;  $A = 5 \text{ с}^{-1}$  [9]. В центре линии

$$\sigma(\nu_0) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \frac{A\lambda^3}{8\pi}. \quad (5)$$

При комнатной температуре  $\sigma(\nu_0) = 1.3 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . Поскольку  $\sigma(\nu)$  и  $\sigma(\nu_0)$  зависят от температуры, то для определения концентрации атомов иода по измерениям поглощения ее необходимо знать. Температура находилась путем сравнения  $I(\nu_0)$  и  $I(\nu_0 - \Delta\nu)$  – интенсивностей прошедшего излучения на частоте центра линии и частоте, отстроенной от центра линии на известную величину  $\Delta\nu$ . Температура газа находилась из выражения

$$T = -[(Mc^2)/2R \ln(Q)] [(\Delta\nu)^2/(\nu_0)^2], \quad (6)$$

где  $Q = [\ln(I(\nu_0 - \Delta\nu)/I_0)]/[\ln(I(\nu_0)/I_0)]$ . Недостаточная точность измерения  $\Delta\nu$  не позволила нам определить температуру при малых энергокладах в разряд. В этом случае температура среды полагалась равной комнатной. Максимальное значение температуры можно оценить, полагая, что вся вложенная энергия затрачивается на разрыв связи R–I, для чего требуется 226.8 кДж/моль, и нагрев смеси. В этом пределе температура  $T$  может быть найдена по формуле

$$T[K] = \frac{\varepsilon - ([I]/N_A) 226800}{C_V/N_A} + 298, \quad (7)$$

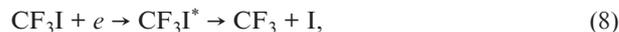
где  $\varepsilon$  – величина удельного энергоклада (Дж/см<sup>3</sup>);  $[I]$  – концентрация созданных атомов иода (см<sup>-3</sup>);  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме (Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>);  $N_A$  – число Авогадро; начальная температура смеси равна 298 К. Величина  $C_V$  зависит от температуры, состава и давления смеси; при начальной температуре  $C_V = 12.5[\text{He}] + 62.6[\text{CF}_3\text{I}] + 36[\text{CH}_3\text{I}] + 20.8[\text{N}_2]$  (Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> · см<sup>-3</sup>). Для типичного состава смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  (36 Па) + He (266 Па), использованной в эксперименте, оценка даёт максимальное значение температуры 495 К при энергокладе 1 Дж.

### 3. Теоретическая модель

В расчетах использовалась разработанная нами ранее нульмерная кинетическая модель импульсного тлеющего разряда [7, 8] в смесях, содержащих  $\text{CF}_3\text{I}$ . Для других иодидов информация по сечениям рассеяния электронов далеко не полна, что не позволяет построить полную модель. Наша модель включает в себя совместное решение кинетических уравнений для компонентов плазмы разряда совместно с уравнением Больцмана для функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Уравнение Больцмана для ФРЭЭ решается в двухчленном приближении. В нем учитываются упругие столкновения электронов с атомами и молекулами, возбуждение колебательных уровней в приближении эффективного колебательного уровня, возбуждение электронных состояний, диссоциация молекул электронным ударом, ионизация атомов и молекул, а также диссоциативное прилипание электронов к молекулам  $\text{CF}_3\text{I}$ .

Совместно с кинетическими решались уравнения для внешней электрической цепи и уравнение для поступательной температуры газа. Моделируемая электрическая цепь состояла из разрядного промежутка и последовательно соединенных емкости и «паразитной» индуктивности (4.18 мкГ), величина которой определялась из сравнения расчетных и экспериментально измеренных тока и напряжения разряда. Емкость вначале заряжалась до напряжения  $U_0$ . В эксперименте после первого полупериода импульса тока происходило «запирание» тиратрона, учтенное в модели. Нагрев газа в разряде рассчитывался по уравнению теплового баланса, в которое были включены все известные каналы диссипации энергии электронов и возбужденных частиц.

В смесях, где в качестве буферного газа использовался гелий, образование атомарного иода может происходить в следующих процессах диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  электронным ударом:



где  $\text{CF}_3\text{I}^*$  и  $\text{CF}_3\text{I}^{**}$  – молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  в быстро распадающихся преддиссоционных состояниях;  $\text{I}^*$  – возбужденные атомы иода. Процесс (8) имеет энергетический порог 4.7 эВ, процесс (9) – 7.2 эВ. В нашей предыдущей работе [7] мы предполагали, что распад  $\text{CF}_3\text{I}^{**}$  происходит с образо-

ванием  $I^*$ , т. е. по каналу (10б). Этот вывод был сделан на основании измерений формы и энергии лазерного импульса КИЛ с генерацией атомов иода в импульсном тлеющем разряде. Отметим также, что в [7] разряд осуществлялся в активной среде с высоким (50%) содержанием синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$ . Наличие синглетного кислорода снижает чувствительность лазерных характеристик к соотношению вкладов каналов (10а) и (10б). В настоящей работе для измерения концентрации атомов иода, производимых в импульсном разряде, использовалась абсорбционная методика, что исключает неопределенности, связанные с характеристиками резонатора. Поэтому распределение по каналам (10а) и (10б) было заново определено путем сопоставления с экспериментом.

#### 4. Результаты и их обсуждение

Исследовались смеси различных иодидов RI с буферным газом с соотношением концентраций 1 : 7.5 при полных давлениях 180–550 Па. Удельные энерговыклады варьировались в диапазоне 0–2 мДж/см<sup>3</sup>. Нужно отметить, что при использовании азота в качестве буферного газа неустойчивость разряда приводила к плохой воспроизводимости данных, что заставило нас перейти на использование в качестве буферного газа смеси гелия и азота и исследовать смесь RI : He : N<sub>2</sub> = 1 : 3.75 : 3.75.

##### 4.1. Смеси CF<sub>3</sub>I с гелием и азотом

Компоненты рабочей смеси CF<sub>3</sub>I–He–N<sub>2</sub> очень слабо тушат возбужденные атомы иода. Поэтому для уменьшения концентрации возбужденных атомов в смесь добавлялся молекулярный кислород с парциальным давлением до 27 Па, отбирающий возбуждение у атомов иода в быстром процессе энергообмена, обратном процессу образования инверсии в кислородно-иодном лазере.

На рис.3 представлены экспериментально измеренные и рассчитанные зависимости величин  $2|\Delta N|$  от времени. При расчётах соотношение скоростей каналов (10а) и (10б) варьировалось до получения наилучшего согласия рассчитанной доли излучения, прошедшей исследуемую среду, с экспериментально измеренной на временном интервале 0–20 мкс. Наилучшее согласие получается при соотношении вкладов каналов (10а) и (10б) в образование атомов иода, равном 3 : 7. Разумного согласия удаётся до-

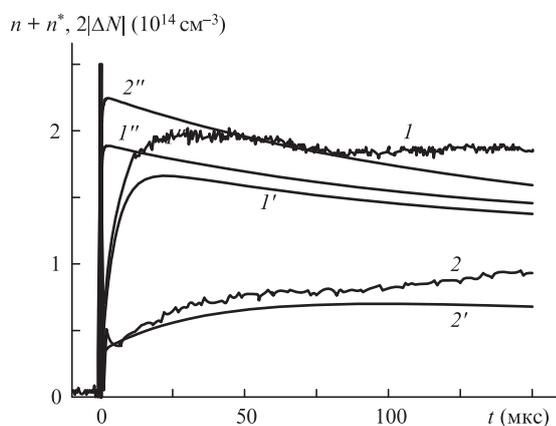


Рис.3. Эволюции во времени измеренных (1, 2) и рассчитанных (1', 2') величин  $2|\Delta N|$ , а также рассчитанных значений  $n + n^*$  (1'', 2''). Смесь CF<sub>3</sub>I : He = 1 : 7.5 при давлении 350 Па и давлениях кислорода 27 (1) и 1.3 Па (2);  $U_0 = 22.3$  кВ.

стичь на малых временах. На этом же рисунке приведены рассчитанные зависимости суммы концентраций возбужденных и невозбужденных атомов иода от времени. Вид кривых и максимальные значения  $2|\Delta N|$  и  $n + n^*$  различаются, что в силу соотношения  $n + n^* = -2\Delta N + 3n^*$  обусловлено отличием от нуля значения  $n^*$ . Максимальная суммарная концентрация иода  $(n + n^*)_{\max}$  превышает  $2|\Delta N|_{\max}$  и достигается на меньших временах. На рис.3 приведены результаты расчетов для двух давлений молекулярного кислорода – 27 и 1.3 Па (остаточное давление кислорода в системе). В случае малых концентраций  $O_2$  энергия возбужденных состояний иода не успевает передаться молекулам  $O_2$ , и величина  $2|\Delta N|$  на рассматриваемых временах значительно меньше, чем  $n + n^*$ . Учтёт в расчётах добавки в смесь молекулярного азота при давлении 5 Па, обусловленной натеканием воздуха в систему, практически не повлиял на их результаты. Отношение  $(n + n^*)_{\max}/(2|\Delta N|_{\max})$  (рис.4) построено в зависимости от давления молекулярного кислорода. При давлениях 13, 26 и 40 Па это отношение соответственно равно 1.38, 1.18 и 1.11. На этом же рисунке показано, как изменяется величина энерговыклада в разряд  $E_{in}$  при добавлении в смесь CF<sub>3</sub>I : He = 1 : 7.5 молекулярного кислорода. Для удобства она нормирована на величину  $E_{in}[O_2] = 0$  энерговыклада в разряд в отсутствие  $O_2$  в газовой смеси. Энерговыклад монотонно растет с увеличением давления  $O_2$  и увеличивается на 8% при давлении 40 Па. Полная концентрация атомарного иода при небольших добавках  $O_2$  немного растет, а затем падает.

На рис.5 представлены измеренные и рассчитанные величины  $2|\Delta N|$  в зависимости от удельного энерговыклада для смеси CF<sub>3</sub>I с He при разных давлениях газовой смеси. Видно, что давление слабо влияет на величину  $2|\Delta N|$ . Разумное согласие экспериментальных и расчетных результатов наблюдается для давлений 550 Па. При давлениях 200 и 350 Па теория предсказывает меньшие значения  $2|\Delta N|$ , чем найденные в эксперименте.

Для смеси CF<sub>3</sub>I : He = 1 : 7.5 при давлении 350 Па и энерговыкладе в разряд 1 Дж максимальная концентрация атомов иода составила  $2 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> (см. данные на рис.5, обозначенные треугольниками), объём разряда равен 1830 см<sup>3</sup>. Таким образом, энергетические затраты на создание одного атома иода в данном случае составляют примерно 17 эВ/атом. Отметим, что теоретический расчёт (см. рис.4) предсказывает для этих условий  $(n + n^*)_{\max}/(2|\Delta N|_{\max}) = 1.18$ . Таким образом, энергетическая цена атома иода с учетом влияния на результаты измерения возбужденных атомов иода оказывается несколько ниже, чем при про-

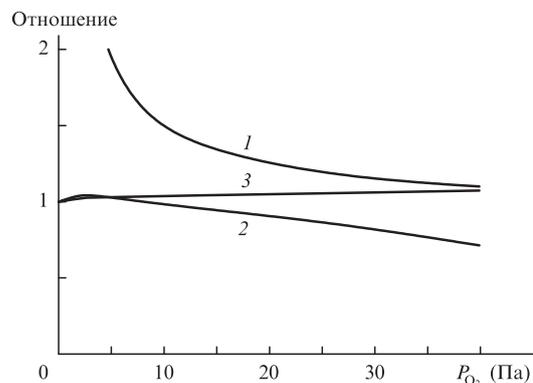


Рис.4. Рассчитанные зависимости отношений  $(n + n^*)_{\max}/(2|\Delta N|_{\max})$  (1),  $(n + n^*)_{\max}/(n + n^*)|_{O_2=0, \max}$  (2) и  $E_{in}/E_{in}|_{O_2=0}$  (3) от давления кислорода. Смесь CF<sub>3</sub>I : He = 1 : 7.5 при давлении 350 Па;  $U_0 = 22.3$  кВ.

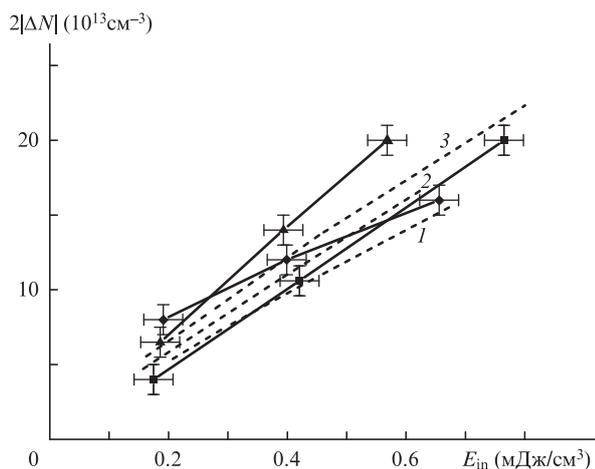


Рис.5. Зависимости  $2|\Delta N|$  от  $E_{in}$  при давлениях смеси  $CF_3I:He = 1:7.5$ , равных 200 (◆, 1), 350 (▲, 2) и 550 Па (■, 3); штриховые линии – результаты расчета.

стой оценке. В работе [7] для смеси  $He:O_2:O_2 (a^1\Delta_g):CF_3I = 10:1:1:1$  при давлении 670 Па цена образования атома иода предсказывается равной 30 эВ/атом, что хорошо согласуется с экспериментом [6]. Были проведены специальные расчеты [7] для выяснения причины такого различия в энергетической цене атома иода. Оказалось, что более высокая концентрация кислорода, половина которого находится в синглетном состоянии, приводит к существенному увеличению цены атома иода. Это увеличение обусловлено уменьшением доли энергии разряда, идущей на диссоциацию  $CF_3I$  с образованием иода. Существенный вклад в баланс энергии электронов дают процессы возбуждения, включая каскадные, молекул кислорода.

На рис.6 представлены зависимости величины  $2|\Delta N|$  от удельного энерговклада при различных давлениях смеси  $CF_3I:He:N_2 = 1:3.75:3.75$ . Цена атома иода при замещении в смеси половины гелия азотом оказывается выше, чем в исходной смеси. Это может свидетельствовать о различии в механизмах образования атомов иода в этих смесях. Оценим энергетическую цену атома иода, используя данные эксперимента. Поскольку зависимость концентрации атомов иода от вложенной энергии на рис.6 близка к линейной, затраты энергии на один атом иода в исследованном диапазоне параметров разряда практически постоянны.

При замене половины гелия в смеси азотом энергетическая цена атома иода, оцененная по экспериментальным данным, оказывается выше более чем в полтора раза.

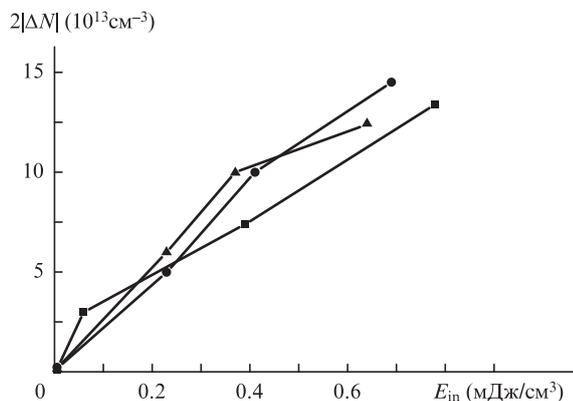


Рис.6. Зависимости  $2|\Delta N|$  от  $E_{in}$  при давлениях смеси  $CF_3I:He:N_2 = 1:3.75:3.75$ , равных 180 (●), 350 (▲) и 450 Па (■).

Теоретическая модель из работы [8], развитая для описания диссоциации  $CF_3I$  в смеси с  $N_2$  в импульсном поперечном тлеющем разряде, предсказывает для экспериментов настоящей работы примерно такую же энергетическую цену атома иода, как и при использовании в качестве буферного газа гелия. Причины расхождения теории с экспериментом остаются неустановленными. Одной из них может быть предположение [8], что при столкновениях молекул  $CF_3I$  с электронно-возбужденными молекулами азота результатом диссоциации является отрыв атома иода, однако точные данные по каналам диссоциации  $CF_3I$  отсутствуют.

#### 4.2. Смеси $CH_3I$ с гелием и азотом

Константа скорости тушения возбужденных атомов иода молекулами  $CH_3I$  на пять порядков выше, чем молекулами  $CF_3I$ . Поэтому наблюдаемое в эксперименте поглощение соответствует ситуации, когда суммарная концентрация атомов иода равна  $2|\Delta N|$ . Эксперименты проводились на смесях того же состава, что и в случае  $CF_3I$ . На рис.7 приведены зависимости концентрации атомов иода от  $E_{in}$  для различных давлений смеси  $CH_3I-He$ . Как и в случае с  $CF_3I$ , эти зависимости практически линейны, а увеличение давления приводит к некоторому снижению эффективности диссоциации. Интересно отметить, что энергетическая цена атома иода при давлении  $\sim 300$  Па составляет 17.6 эВ/атом, что практически совпадает со значением, найденным для смесей с  $CF_3I$ . Такая ситуация не кажется странной, учитывая, что энергии связи атома иода в  $CH_3I$  (2.33 эВ [10]) и  $CF_3I$  (2.32 эВ [11]) практически одинаковы.

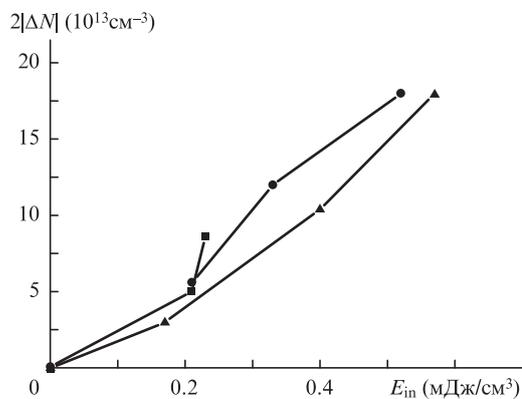


Рис.7. Измеренные зависимости концентрации образованных атомов иода от  $E_{in}$  при давлениях смеси  $CH_3I:He = 1:7.5$ , равных 150 (■), 350 (●) и 460 Па (▲).

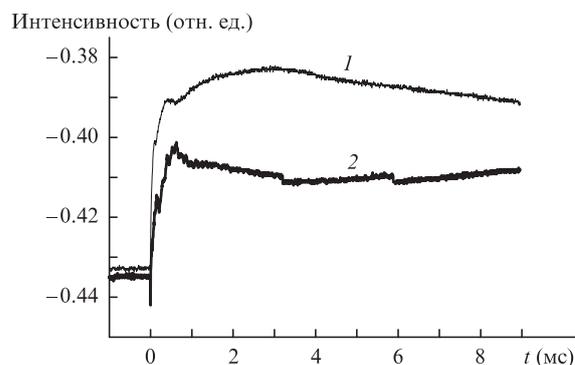


Рис.8. Осциллограммы интенсивности зондирующего излучения, прошедшего через смесь  $CH_3I$  (36 Па) с  $He$  (270 Па) (1) и с  $N_2$  (270 Па) (2) при энерговкладах 0.96 и 1.35 Дж соответственно.

Как и в экспериментах с  $\text{CF}_3\text{I}$ , использование азота в качестве буферного газа приводит к снижению эффективности образования атомов иода. На рис.8 приведены осциллограммы интенсивности прошедшего через исследуемую среду зондирующего излучения для случаев использования в качестве буферных газов азота и гелия. Видно, что поглощение в азотной смеси заметно ниже, хотя при использовании азота энергозатраты существенно больше.

### 4.3. Смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ с гелием и азотом

Были исследованы также смеси более сложных иодидов,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , с гелием и азотом в аналогичных экспериментальных условиях. Несмотря на то что эти иодиды имеют низкие давления насыщенных паров, особенно  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , и вряд ли представляют интерес как доноры иода для использования в химических кислородно-иодных лазерах, их исследование представляет интерес для понимания процессов диссоциации сложных органических соединений в низкотемпературной плазме. Исследовались смеси состава  $\text{RI}:\text{буферный газ} = 1:15$ . Повышенное содержание буферного газа необходимо для удобства работы с данными соединениями. Как и в случае с простыми иодидами, зависимости концентрации образованных атомов иода от величины вложенной в разряд энергии являются практически линейными. Однако энергетическая цена атома иода в этом случае заметно выше: 40 и 41.6 эВ/атом для  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  соответственно. Поскольку энергии связи  $\text{I}-\text{CF}_3$  и  $\text{I}-\text{C}_2\text{F}_5$  очень близки (2.32 и 2.27 эВ соответственно), этот факт свидетельствует о наличии дополнительных каналов диссипации энергии разряда в смесях сложных органических соединений.

В экспериментах с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  было обнаружено влияние длительности разрядного импульса на эффективность производства атомов иода, характеризуемую энергетической ценой образования одного атома иода. Длительность варьировалась путем изменения величины разрядной емкости и подбора зарядного напряжения, обеспечивающего один и тот же энергозатрат в разряд. Эволюция величины  $2|\Delta N|$  для смеси  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}:\text{He} = 1:15$  при давлении 400 Па представлена на рис.9. При низком напряжении и большой емкости (т. е. при большой длительности разряда) энергетическая цена образования атома иода оказывается ниже.

Аналогичное влияние параметров разрядной цепи на эффективность образования атомов иода наблюдалось и

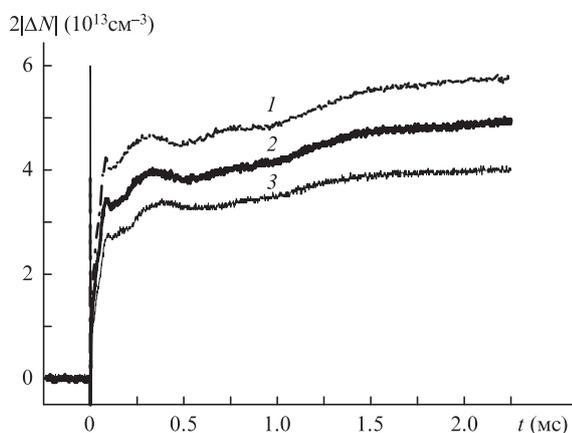


Рис.9. Эволюция во времени концентрации атомов иода при различных параметрах разрядной цепи:  $C = 20.4$  нФ,  $U_0 = 12.8$  кВ (1);  $13.6$  нФ,  $15.8$  кВ (2);  $6.8$  нФ,  $22.3$  кВ (3). Энергетическая цена образования атома иода равна 30, 38 и 43 эВ/атом соответственно.

в смесях  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}:\text{He}=1:7.5$ . Как и для других иодидов, в этом случае имеет место линейная зависимость концентрации произведенных разрядом атомов иода от вложенной энергии. Энергетическая цена образования атома иода равна 42 эВ/атом при давлении 220 Па и 45 эВ/атом при давлении 340 Па, что близко к значениям, найденным для  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ .

## 5. Заключение

В работе по поглощению на лазерном переходе исследована эволюция концентрации атомов иода в послесвечении импульсного самостоятельного разряда в смесях иодидов с буферным газом. Экспериментальная оценка энергетической цены образования атомарного иода зависит от сорта иодидов, и для простейших иодидов в различных условиях она варьируется в пределах 17–30 эВ/атом.

Измерения динамики концентрации атомов иода после окончания разряда позволили внести коррективы в соотношение эффективностей двух каналов процесса преддиссоциации  $\text{CF}_3\text{I}^{**}$ . Наилучшее согласие с экспериментом достигается, если вклад в преддиссоциацию канала образования атомов иода в основном состоянии составляет 30%. Отметим, что в работе [7] на основании сравнения расчетных и экспериментальных величин задержки и длительности импульса генерации после разряда в смеси, вытекающей из химического генератора СК, это значение было принято равным нулю.

Проведенные исследования показывают, что использование импульсного самостоятельного разряда для производства атомов иода в химическом КИЛ по эффективности не уступает другим методам диссоциации иодидов, а простота техники и возможность широкого варьирования параметров разряда дают ему определенные преимущества. Относительно низкие значения энергетической цены образования атомов иода, достигаемые в импульсном разряде, позволяют работать при малых энергозатратах, обеспечивающих незначительное повышение температуры активной среды. Это позволяет снизить пороговую концентрацию синглетного кислорода и повысить химическую эффективность лазера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-02-00152-а и 11-02-00613-а).

- Kodymová J., Špalek O., Jirásek V., et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proces.*, **77**, 331 (2003).
- Михеев П.А., Шепеленко А.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. *Квантовая электроника*, **32**, 1 (2002).
- Endo M., Sugimoto D., Okamoto H., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 468 (2000).
- Jirásek V., Schmiedberger J., Čhenský M., Kodymová J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 115204 (2011).
- Zhang Rongyao, Chen Fang, Song Xueqin, et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1031**, 308 (1989).
- Вагин Н.П., Пазюк В.С., Юрышев Н.Н. *Квантовая электроника*, **22**, 776 (1995).
- Kochetov I.V., Napartovich A.P., Vagin N.P., Yuryshev N.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 055201 (2009).
- Kochetov I.V., Napartovich A.P., Vagin N.P., Yuryshev N.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 355204 (2011).
- Бредерлов Г., Филл Э., Вите К. *Мощный иодный лазер* (М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 12).
- Carson A.S., Carter W., Pedley J.B. *Proc. Royal Soc. Ldn*, **260**, 550 (1961).
- Khristenko S.V., Maslov A.I., Shevelko V.P. *Molecules and their Spectroscopic Properties* (Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, p. 50).