

02; 07

© 1992

О ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ЭНЕРГИИ
В ЛАЗЕРНОМ ФАКЕЛЕА.Я. Воробьев, И.А. Дорощев,
М.Н. Либенсон

В работах [1-3] сообщалось о проведении химических реакций в лазерном факеле и необходимости учета выделяющейся энергии в общем энергобалансе процесса взаимодействия лазерного излучения с веществом в химически активной фоновой среде.

В нашем письме приводятся результаты экспериментов, в которых осуществлялась химическая конверсия испаренного лазерным импульсом металла через последовательный ряд реакций, в том числе эндотермических. На основании экспериментальных данных и теоретических оценок делается вывод о возможности неравновесного стимулирования реакций посредством отрыва колебательной температуры T_v молекулярного реагента от поступательной T .

Подробно условия эксперимента описаны в [2]. Излучение неодимового лазера фокусировалось на мишень, помещенную в калориметр, измеряя выделившуюся в нем энергию $(E + W)$, где E - химическая энергия, W - энергия лазерного импульса, можно судить об эффективности дополнительного энерговыделения по коэффициенту $K = (E + W)/W$. В качестве мишени был выбран цинк. Так как реакция окисления в газовой фазе $Zn + O_2 \rightleftharpoons ZnO + O$ эндотермическая ($\Delta H > 0$, где ΔH - энтальпия реакции), то имелась возможность ее стимулирования колебательным возбуждением молекул O_2 [4]. Ожидалось, что неравновесная химическая кинетика определит выход продукта реакций. На рис. 1, а показан график зависимости K от плотности энергии лазерного излучения Q . Из графика следует, что в воздухе атмосферного давления во всем используемом диапазоне испарение цинка сопровождается его окислением и конденсацией окисла с выделением теплоты в калориметре.

Лазерное воздействие включает в себя нагрев, плавление и испарение некоторой массы m вещества из мишени. Испаренный материал перемешивается с воздухом и одновременно вступает в химическое взаимодействие с кислородом. На начальной стадии расширения факела из-за высокого давления паров цинка реакция будет направлена в сторону образования продуктов до достижения, если это возможно, состояния химического равновесия. Глубину химического превращения или полноту конверсии характеризует коэффициент $j = E/mG$, где G - теплотворная способность материала мишени при полном сгорании в кислороде. Величина m определялась по глубине кратера в мишени с помощью оптического микроскопа после нескольких десятков воздействий импульсным лазерным излу-

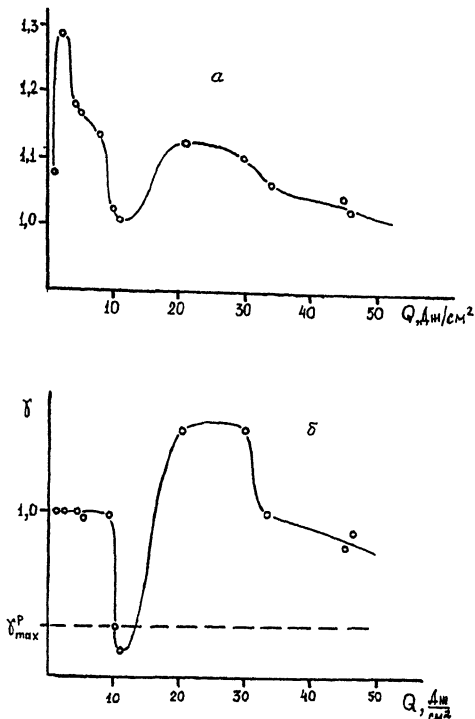


Рис. 1.

чением. На рис. 1, б показана зависимость γ от Q для цинка, испаренного в воздухе. Зависимость носит немонотонный характер, что может быть связано с различной динамикой развития газодинамических неустойчивостей при расширении факела в фоновую среду и, как следствие, с различной степенью перемешивания реагентов, а также с включением каналов химических превращений через ионную компоненту факела при больших Q . Области, где $\gamma > 1$, можно объяснить тем, что в воздухе возможно образование соединений на основе азота, например нитратов, с большим энерговыделением, чем у оксидов. На графике для сравнения пунктиром проведена линия, соответствующая значению γ_{\max}^P , полученному из решения задачи о максимальном равновесном выходе ZnO в предположении о сто-процентной атомизации материала в лазерном факеле (т. е. без учета капельной фазы) и дальнейшей идеальной закалке равновесного состава смеси. Равновесный состав можно определить из решения системы уравнений, связывающих парциальные давления компонент через константы равновесия. Ограничимся следующими газофазными реакциями в смеси

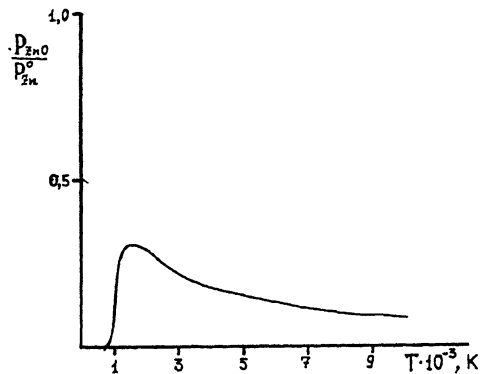
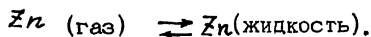
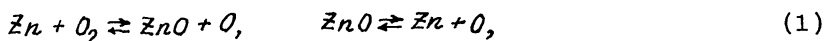


Рис. 2.



Учет диссоциации молекул кислорода дает небольшую поправку к полученному результату. С учетом сохранения числа атомов в смеси система уравнений выглядит так:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P_{\text{ZnO}} \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{O}_2}} = K_1(T), \quad \frac{P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{ZnO}}} = K_2(T), \quad P_{\text{Zn}}^{\circ} = K_3(T) \\ P_{\text{O}_2}^{\circ} = P_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{ZnO}} + \frac{1}{2} P_{\text{O}} \\ P_{\text{Zn}}^{\circ} = P_{\text{Zn}} + P_{\text{ZnO}} \end{array} \right.$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента при температуре T , $K(T)$ – константа равновесия соответствующей реакции, P° – начальное парциальное давление реагента. При испарении в воздух $P_{\text{O}_2}^{\circ} \approx 0.2$. Из эксперимента [5] следует, что давление в лазерном факеле в аналогичном режиме воздействия приближается к стандартному уже к концу импульса излучения, поэтому в качестве начального парциального давления цинка выбрано $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 1$ для $T > T_{\text{кип}}$, а для $T < T_{\text{кип}}$ в качестве начального условия использовалось значение давления насыщенных паров цинка, согласно формуле Клапейрона. Зависимость $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{Zn}}^{\circ} = \gamma^P$ от температуры приведена на рис. 2.

Из рис. 1, б следует, что значение $\gamma > \gamma_{\text{max}}^P$ не соответствует химическому равновесию в факеле. Можно, однако, предположить, что непрореагировавший цинк полностью окисляется в жидкой фазе, при этом надо принять, что капли составляют $\sim 70\%$ всего испаренного материала, что неправдоподобно для используемого режима

лазерного воздействия. Более реальной представляется следующая картина. Как показано в [6], при эмиссии электронов из плазмы в молекулярный газ, интенсивном коротковолновом излучении плазмы, при перемешивании плазмы и фоновой среды возможно неравновесное состояние молекулярной подсистемы смеси, когда $T_U > T$, что существенно меняет кинетику химических реакций типа (1). При колебательно-поступательной неравновесности константа скорости реакции много больше равновесной, т. е. $k(T_U, T) \gg k(T)$. Нарботанный колебательным стимулированием сверхравновесный состав закаляется при быстром расширении факела, что приводит к дополнительному разрыву между T_U и T и увеличению выхода продукта реакции или сверхидеальной закалке.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод об отсутствии химического равновесия в смеси испаренного лазерным импульсом вещества и окружающей активной среды. Неравновесные эффекты проявляются как в кинетике газофазных эндотермических реакций, так и в эффективной закалке их продуктов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А к и м о в А.Г., Б о н ч - Б р у е в и ч А.М., Г а г а р и н А.П., Д о р о ф е е в И.А., Д о р о ф е е в В.Г., К а з а н с к и й Л.П., Л и б е н с о н М.Н., Ш и р о к о в В.Ф., П у д к о в С.Д. // Письма в ЖТФ, 1987. Т. 13. В. 18. С. 1093-1098.
- [2] В о р о б ь е в А.Я., Л и б е н с о н М.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 19. С. 79-83.
- [3] D e y e r Р.Е., I s s a А., К e y D.Н. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 2. P. 186-188.
- [4] Р у с а н о в В.Д., Ф р и д м а н А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
- [5] Г н о е в о й Я.Н., П е т р у х и н А.И., П л е ш а н о в Ю.Е., С у л я е в В.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. № 9. С. 440-443.
- [6] Д о р о ф е е в И.А., Л и б е н с о н М.Н. // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 4. С. 525-540.

Институт прикладной
физики РАН,
Нижний Новгород

Поступило в Редакцию
17 февраля 1992 г.