

Исследование химического кислородно-иодного лазера с получением атомарного иода в химической реакции*

М.Ченски, О.Шпалек, В.Жирасек, Я.Кодимова, И.Якубек

Экспериментально исследован альтернативный метод получения атомарного иода для химического кислородно-иодного лазера в результате реакции газообразных реагентов. Исследовано влияние конфигурации системы впрыска атомарного иода в лазерный резонатор на эффективность получения атомарного иода и на коэффициент усиления слабого сигнала.

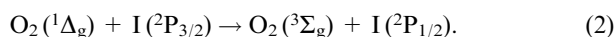
Ключевые слова: химический кислородно-иодный лазер, генерация атомарного иода.

1. Введение

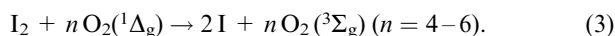
Химический кислородно-иодный лазер (ХКИЛ) излучает в ближнем ИК диапазоне на электронном переходе атома иода ($\lambda = 1.315$ мкм)



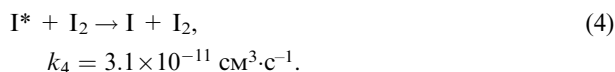
Передача энергии дельта-состояния молекулы синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ атому иода создает электронно-возбужденные атомы иода



В обычном ХКИЛ атомарный иод для лазерной генерации получается диссоциацией молекулярного иода при его взаимодействии с синглетным кислородом. В этом процессе на диссоциацию одной молекулы I_2 расходуется энергия нескольких молекул $O_2(^1\Delta_g)$, которые, таким образом, теряются для реакции накачки (2):



Очевидно, что использование иного метода получения атомарного иода, без потребления энергии $O_2(^1\Delta_g)$, позволит не только сэкономить эту энергию, но и, в принципе, сможет обеспечить другие преимущества, например подавление быстрого тушения молекулами I_2 возбужденных атомов иода I^* :



* Доложена на конференции «Оптика лазеров 2008», С.-Петербург, Россия.
Перевод с англ. В.В.Кошечкиной.

М.Čenský, O.Špalek, V.Jirásek, J.Kodymová. Institute of Physics, Academy of Sciences CR, Na Slovance 2, 182 21 Prague, Czech Republic
I.Jakubec. Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences CR, 250 68 Řež, Czech Republic

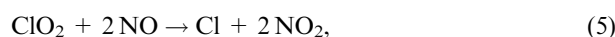
Поступила в редакцию 5 февраля 2009 г., после доработки – 24 апреля 2009 г.

Предполагается, что получение атомарного иода непосредственно в лазерной среде позволит избежать указанных недостатков использования I_2 и, вероятно, увеличить эффективность лазера. Несколько лабораторий опубликовали результаты использования различных конфигураций и технологий разрядной диссоциации доноров атомов иода. Шмидбергер сделал обзор этих работ в [1]. Идея же настоящей работы заключалась в химическом получении атомарного иода из подходящих газообразных реагентов, вводимых в поток синглетного кислорода. Предполагалось использовать быструю реакцию иодистого водорода с атомами хлора либо фтора, получаемыми в предварительных химических реакциях [2–9].

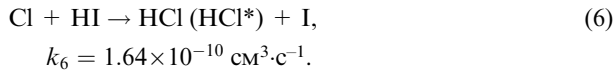
Вначале исследовалась система с атомами хлора, которая обеспечивала выход атомарного иода ~80 % и была протестирована на сверхзвуковом ХКИЛ. Коэффициент усиления слабого сигнала был равен $0.4 \% \cdot \text{см}^{-1}$; выходная лазерная мощность составляла 450 Вт. В проводимых экспериментах все реагирующие газы смешивались в дозвуковой поток $O_2(^1\Delta_g)$ (до критического сечения сопла). Химическая эффективность ХКИЛ такой конфигурации не превышала эффективности обычного ХКИЛ, что, скорее всего, было вызвано нежелательными реакциями некоторых продуктов с $O_2(^1\Delta_g)$. Для исключения этого авторами было предложено получать атомарный иод в двух отдельных (боковых) реакторах, а затем впрыскивать его в основной поток $O_2(^1\Delta_g)$. В настоящей работе использовалась именно такая организация системы. Представлены результаты измерений выхода атомарного иода в реакции с участием атомов Cl и усиления для различных конфигураций инжекторов реагентов.

2. Система реакций

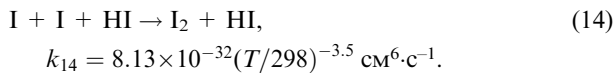
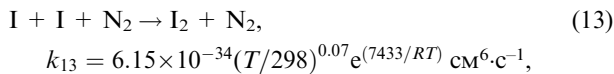
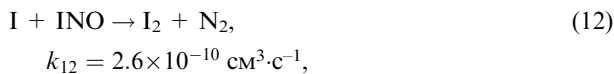
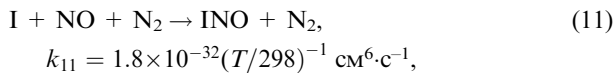
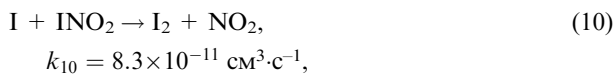
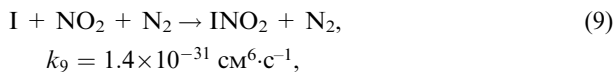
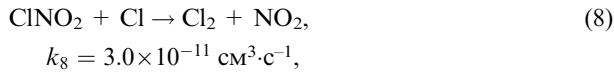
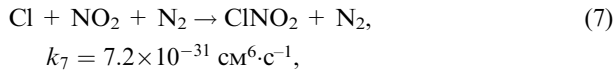
Процесс получения атомарного иода состоит из двух последовательных стадий. Вначале в быстрой реакции газообразного ClO_2 с NO формируется атомарный хлор,



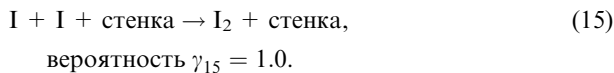
а затем атомы хлора взаимодействуют с газообразным иодистым водородом, в результате чего образуются атомы иода:



Помимо этих основных реакций имеют место реакции рекомбинации хлора и иода, ведущие к потере этих атомов:



Атомы иода также могут рекомбинировать на стенках:



Система реакций детально описана в [2, 3, 8, 9], где приведены ссылки на источники данных о константах скорости. Компьютерное моделирование полной системы реакций облегчило разработку экспериментальной конфигурации системы впрыска отдельных реагентов в иодных реакторах и, кроме того, использовалось для интерпретации экспериментальных результатов.

3. Экспериментальная установка

На рис.1 представлена схема экспериментального устройства, использованного для исследований системы с двумя боковыми реакторами-генераторами атомарного иода, который затем впрыскивался в сверхзвуковую область сопла. Каждый реактор 1 состоит из прямоугольного корпуса с системой впрыска ClO_2 3, инжектора NO 4 и инжектора HI 5. В этом случае расположение инжекторов NO и HI называется порядком подачи $\text{NO}-\text{HI}$. В некоторых экспериментах использовалось обратное расположение инжекторов, которое называется порядком подачи $\text{HI}-\text{NO}$ (рис.2,а). Каждый инжектор NO состоит из 16 отверстий диаметром 0.4 мм, расположенных в два ряда, а каждый инжектор HI – из 16 отверстий диаметром

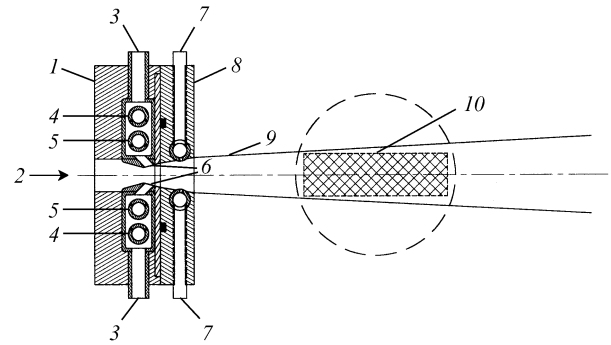


Рис.1. Поперечное сечение резонатора ХКИЛ со сверхзвуковым соплом с двумя боковыми реакторами для химической генерации атомарного иода с участием атомов Cl :

1 – корпус реактора; 2 – основной поток с O_2 ($^1\Delta_g$); 3 – каналы ввода смеси (ClO_2-N_2); 4 – инжекторы NO ; 5 – инжекторы HI ; 6 – инжекторы атомов I ; 7 – каналы ввода «третьего» N_2 ; 8 – корпус инжектора «третьего» N_2 ; 9 – сверхзвуковая область резонатора; 10 – область измерений усиления.

0.3 мм с таким же расположением. Направления инжектирования для обоих рядов в каждом инжекторе образовывали угол 60° с направлением основного потока 2. Для определения оптимального режима смешения реагентов были также протестированы три взаимных положения инжекторов 4 и 5 (рис.2,б). Полученный атомар-

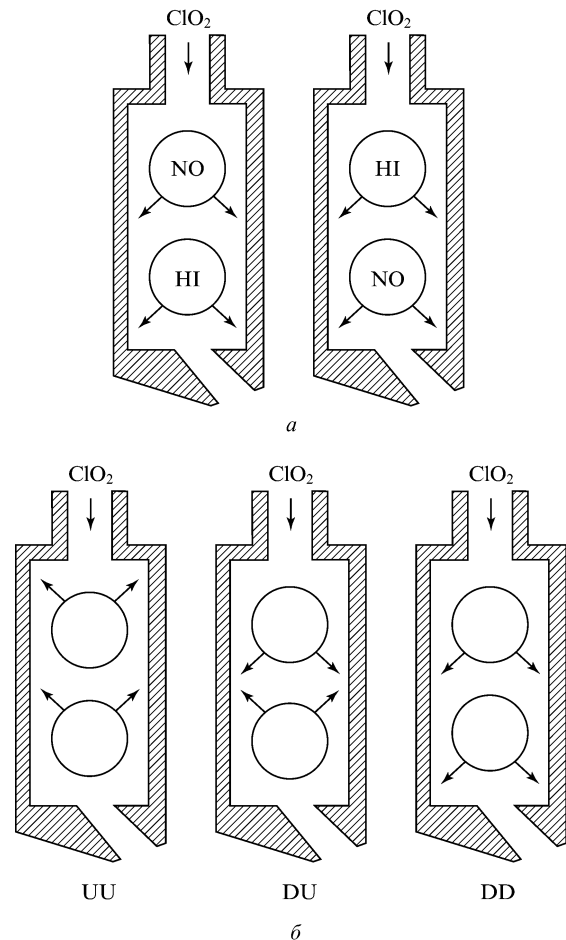


Рис.2. Порядок подачи реагентов NO и HI в поток ClO_2 в боковые реакторы (а) и три положения набора инжекторов NO и HI (UU – оба набора направлены вверх, DU – один набор направлен вверх, другой – вниз, DD – оба набора направлены вниз) (б).

ный иод инжектировался из реакторов в лазерное сопло (звуковая инжекция) через 16 каналов диаметром 2.3 мм, расположенных в один ряд, и через 15 каналов диаметром 0.8 мм, также расположенных в один ряд. Оси всех каналов были направлены под углом 60° к стенке сопла. Расстояние от горловины сопла до ряда больших отверстий составляло 2 мм, до ряда меньших – 3.2 мм. Для увеличения проникновения вторичного газа с атомами иода в основной поток в последующих экспериментах каждое второе большее отверстие с внутренним диаметром 2.3 мм было заглушено. Кроме того, для обеспечения сверхзвукового впрыска вторичного газа всем оставшимся каналам была придана коническая форма. Каналы большего диаметра расширялись от 2.3 до 3.1 мм, меньшего – от 0.8 до 0.9 мм. Инжектор 8 на рис.1 служил для введения дополнительного, «третичного» азота. Критическое сечение горловины сопла составляло 50×5 мм.

Использовались неразбавленные оксид азота и HI, поскольку разжиженный газ значительно ускоряет тримолекулярные реакции потерь (7), (9), (11)–(13), (14). По соображениям безопасности диоксид хлора был разбавлен азотом в соотношении 1:10. Для измерения концентрации атомарного иода и температуры газа использовался основанный на ближней ИК спектроскопии метод сканирующего обнаружения иода (Iodine Scan Diagnostics (ISD)) [10] с помощью тестового узкополосного перестраиваемого диодного лазера. Этим методом регистрировалось поглощение или усиление излучения на переходе (1) с $\lambda = 1.315$ мкм. Пробный луч диодного лазера направлялся ортогонально плоскости сечения на рис.1 и перемещался либо вдоль потока газа, либо перпендикулярно ему для измерения профиля концентрации атомарного иода или усиления. Такие профили в горизонтальном направлении были записаны на расстояниях 52–86 мм от горловины, а в вертикальном направлении – в промежутке от 8 мм ниже оси сопла до 8 мм выше его оси.

4. Обсуждение результатов

4.1. Получение атомарного иода в боковых реакторах и его подача в сверхзвуковой поток смеси N_2 –He

Порядок подачи NO–HI. В такой конфигурации распределение концентрации атомов иода вдоль оси лазерного резонатора (перпендикулярно направлению газового потока) изначально было крайне неоднородно из-за недостаточного смешивания впрыснутого иода с потоком основного газа. Ситуацию удалось улучшить введением «третичного» азота (N_2^{tert}) в сверхзвуковую область ниже реактора по потоку. Влияние расхода N_2^{tert} на профили концентрации иода показано на рис.3. Видно, что N_2^{tert} способствует гомогенизации концентрации иода в резонаторе, а также влияет на скорость наработки атомов иода, которая немного повышается с увеличением расхода N_2^{tert} . Однако при введении N_2^{tert} уменьшается число Маха газового потока в резонаторе, что приводит к некоторому повышению температуры газа. Максимальный выход атомарного иода, отнесенный к начальному расходу ClO_2 , в этом эксперименте составил 40 %.

Влияние скорости NO на выход атомарного иода при различных расходах HI было измерено в позиции инжектора DD (см. рис.2,б). Было обнаружено, что при увеличении расхода NO концентрация атомарного иода воз-

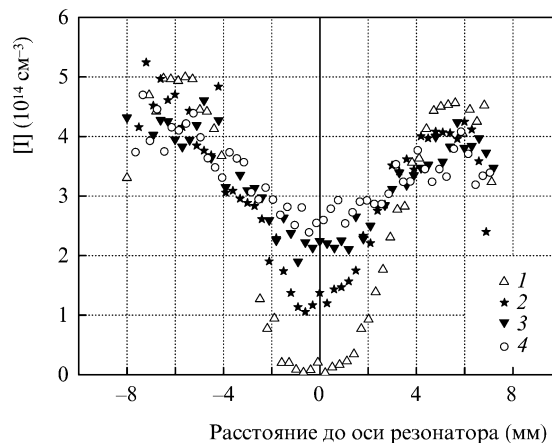


Рис.3. Профили концентрации атомарного иода в поперечном сечении лазерного резонатора (0 соответствует центру сечения резонатора) при расходах N_2^{tert} 0 (1), 12 (2), 20 (3) и 27 (4), расходе первичного газа 79 (He) + 22 (N_2) и расходах газов в боковых реакторах 1.5 (ClO_2) + 13 (N_2), 3 (NO) и 1.85 (HI) (в ммоль·с⁻¹). Порядок подачи NO–HI, положение инжекторов UU.

растает примерно линейно и достигает максимума при отношении $[NO]/[ClO_2] = 3.3$, превышающем соответствующее стехиометрии реакции (5) отношение 2. Изменение расхода HI не влияло на изменение концентрации атомарного иода, и это свидетельствует о том, что именно процесс формирования атомов Cl был фактором, контролирующим скорость реакции при данных условиях эксперимента (расходы компонентов: 1.5 ммоль·с⁻¹ (ClO_2), 1.5 – 6.5 ммоль·с⁻¹ (NO), 0.9 – 1.9 ммоль·с⁻¹ (HI); позиция инжектора DD). Была достигнута максимальная концентрация иода 5×10^{14} см⁻³, а его выход по отношению к концентрации ClO_2 составил 55 %. Согласно результатам упрощенного 2D-моделирования, размеры некоторых областей с высокой локальной концентрацией Cl и низкой концентрацией HI при порядке подачи NO–HI могут увеличиваться (вблизи сопел для впрыска NO), что ведет к ускорению тримолекулярных реакций гибели атомов Cl.

Увеличение расхода ClO_2 от 1.5 до 2.3 ммоль·с⁻¹ при постоянном отношении $[NO]/[ClO_2] = 2$ привело к уменьшению выхода атомов иода с 40 % до 26 %. Это можно

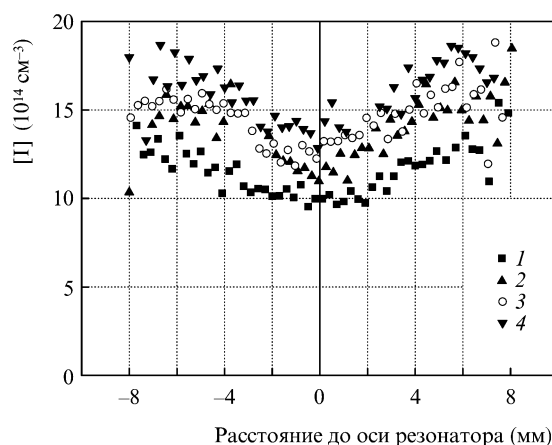
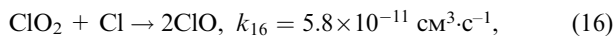


Рис.4. Профили концентрации атомарного иода в поперечном сечении лазерного резонатора при расходах HI и NO в боковых реакторах 1.34 (HI) + 6.6 (NO) (1), 2.3 (HI) + 6.6 (NO) (2), 2.95 (HI) + 6.6 (NO) (3) и 3.0 (HI) + 7.55 (NO) и 2.3 (ClO_2) + 33 (N_2^{tert}) (4); расход первичного газа 22 (N_2) + 80 (He) (в ммоль·с⁻¹). Порядок подачи HI–NO, положение инжекторов UU.

объяснить возрастающей скоростью рекомбинации атомов Cl и I из-за роста давления в реакторе, обусловленного увеличением количества «вторичного» азота в смеси $\text{ClO}_2\text{--N}_2$.

Порядок подачи HI–NO. На рис.4 показан пример профилей концентрации атомарного иода в резонаторе, измеренных при порядке подачи HI–NO в позиции инжектора UU для расхода ClO_2 2.3 ммоль·с⁻¹ при различных расходах HI. Сравнение рис.3 и 4 показывает, что выход атомарного I в такой экспериментальной конфигурации значительно выше, чем при порядке подачи NO–HI, и при оптимальных условиях приближается практически к 100%. Чрезвычайно высокая концентрация атомов иода ($(1.35\text{--}1.85)\times 10^{15}$ см⁻³) была получена при расходах ClO_2 , NO, HI и N_2^{tert} , составляющих 2.3, 7.5, 3 и 37 ммоль·с⁻¹, и расходах He и N_2 в основном потоке, примерно равных 80 и 22 ммоль·с⁻¹. Скорость наработки атомов I линейно возрастала с увеличением расхода как NO, так и HI в данных диапазонах расходов.

Большой выход атомарного иода при порядке подачи HI–NO можно объяснить большей долей атомов Cl, образующихся при низком давлении в сверхзвуковой области сопла, где подавляются тримолекулярные реакции потерь. Моделирование кинетики реакций показало, что в такой конфигурации атомы Cl нарабатываются за более короткое время, чем при порядке подачи NO–HI, и, таким образом, образование ClO идет медленнее из-за постоянного расходования атомов Cl в реакции с молекулами HI (6). Следовательно, концентрация молекул ClO, образующихся в ходе реакции



уменьшается, как и полная скорость выхода атомов Cl в реакции (5) (подробнее см. в [1]). Это приводит к наработке большего количества атомов Cl и I за пределами реактора (только в сверхзвуковой области), где давление и, соответственно, потери атомов Cl и I ниже.

Большинство экспериментов со сверхзвуковой инъекцией атомарного иода выполнялось при порядке подачи HI–NO. Было обнаружено, что проникновение впрыснутого на сверхзвуковой скорости вторичного газа с атомарным иодом в основной поток гораздо эффективнее, чем в случае звуковой инъекции. Концентрация атомов I вдоль резонатора была достаточно однородной (за исключением пограничных слоев) и достигала 14×10^{14} см⁻³. «Третичный» азот увеличил выход иода и позволил получить более равномерный профиль концентрации атомарного иода. Однако введение N_2^{tert} уменьшило число Маха в центре резонатора от 2.3 до 1.8, что привело к повышению температуры газа на ~100 К. Выход атомарного иода превышал 60% и достигал в некоторых случаях 100%.

4.2. Измерения коэффициента усиления слабого сигнала

Измерения коэффициента усиления слабого сигнала проводились в конфигурации со сверхзвуковой инъекцией атомарного иода с порядком подачи как NO–HI, так и HI–NO и для всех трех позиций инжекторов NO и HI (см. рис.2,б). При измерениях усиления азот в основном потоке был заменен газом, содержащим синглетный кислород $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, полученный в струйном химическом генераторе путем хорошо известной реакции хлора с пероксидом водорода в щелочном растворе. Конструк-

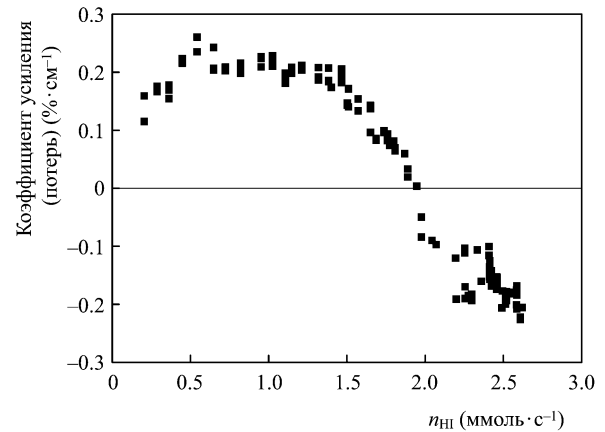
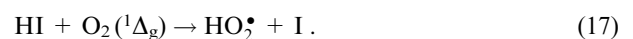


Рис.5. Зависимость коэффициента усиления (потерь) от расхода HI (измерено в области, расположенной в сечении резонатора, на 4 см ниже его оси). Скорости подачи газов в генератор $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 100 (He) + 22 (Cl_2); расходы газов в боковых реакторах 1.5 (ClO_2) + 13 (N_2), 3.5 (NO) (в ммоль·с⁻¹). Порядок подачи HI–NO, положение инжекторов UU.

ция этого генератора подробно описана в работе авторов [11]. Эффективность генератора $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, определяемая $Y_{\Delta}U_{\text{Cl}}$ — произведением выхода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ и коэффициента утилизации Cl_2 , была равна 0.62.

Порядок подачи HI–NO. Вначале были проведены измерения с порядком подачи HI–NO. Пример зависимости коэффициента усиления от расхода HI показан на рис.5. Было установлено, что ориентация инжекторов (DD или UU) не оказывает существенного влияния на усиление. Максимальное усиление было достигнуто при отношении концентраций $[\text{HI}]/[\text{ClO}_2] \sim 0.6$; с увеличением этого отношения усиление спадало до нуля. Наблюдалось поглощение излучения на переходе (1), сопровождавшееся ростом температуры. Это явление объяснялось малой долей молекул HI, расходующихся в реакции (6) в боковых реакторах. Непрореагировавшие молекулы HI попадали в резонатор, где реагировали с $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ по реакции (17), возможно, давая на выходе радикал HO_2^{\bullet} :



Скорость тушения $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ радикалом HO_2^{\bullet} весьма велика [12] ($k_{\text{HO}_2} = 3.3 \times 10^{-11}$ см³·с⁻¹), что подтверждает гипотезу о негативной роли радикалов HO_2^{\bullet} . Значительный нагрев, сопровождавший формирование атомов I в смеси HI– $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, и ранее наблюдался в отсутствие ClO_2 и NO в экспериментах авторов, т.е. без атомов Cl в реагирующей системе [4]. Это служит подтверждением нашей гипотезы о присутствии в газовом потоке радикалов HO_2^{\bullet} и об их отрицательном влиянии на изучаемый процесс.

Порядок подачи NO–HI. В этой экспериментальной конфигурации максимальный коэффициент усиления слабого сигнала в центре резонатора составил 0.38 %·см⁻¹. Как следует из рис.6, из-за хорошего проникновения инжектируемого иода в основной поток профиль усиления слабого сигнала был более равномерным (за исключением пограничных слоев). Профиль терял равномерность при более высоких расходах He в основном потоке (100 ммоль·с⁻¹) и меньших расходах HI (1–1.5 ммоль·с⁻¹) из-за более слабого проникновения в резонаторе вторичного потока в основной. В этом случае измеренный коэффициент усиления был минимальным в центре резонатора.

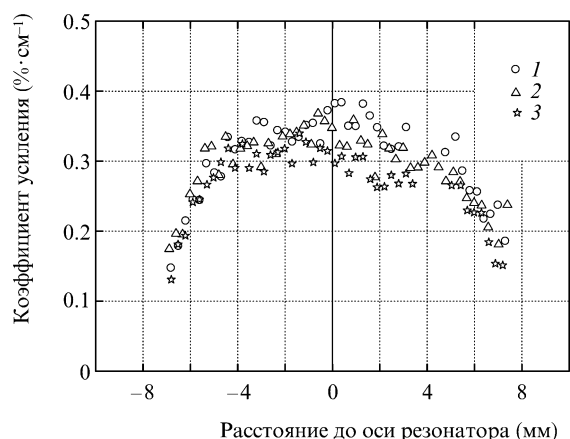


Рис. 6. Профили коэффициента усиления слабого сигнала в поперечном сечении лазерного резонатора при расходах HI и Cl₂ 2.2 (HI) + 29.5 (Cl₂) (1), 3.05 (HI) + 29 (Cl₂) (2) и 3.0 (HI) + 24.5 (Cl₂) (3) и расходах других газов 60 (He), 1.5 (ClO₂) и 6 (NO) (в ммоль·с⁻¹). Порядок подачи NO – HI, положение инжекторов DD.

В предположении тушения O₂(¹Δ_g) радикалами HO₂^{*} при некоторых измерениях усиления вместо HI использовался DI. Предполагалось, что радикал DO₂^{*} – более слабый тушитель молекул O₂(¹Δ_g), чем HO₂^{*}. Это предположение не подтвердилось, поскольку величины коэффициентов усиления, полученные при использовании HI и DI, оказались близкими. Пример зависимости коэффициента усиления от расхода DI показан на рис. 7. Вначале коэффициент усиления возрастает при увеличении расхода DI, достигает максимума и затем снижается, вероятно, из-за действия реакции (17). Все это говорит о том, что генерация атомарного иода в конфигурации с двумя боковыми реакторами неэффективна из-за недостаточной утилизации HI (DI) в реакторах и, следовательно, из-за тушения в основном потоке ХКИЛ молекул O₂(¹Δ_g) некоторыми продуктами реакции, возможно, радикалом HO₂^{*} (DO₂^{*}). Схожая проблема имела место при непосредственном дозвуковом смешении реагирующих газов в основном потоке, но решить ее в достаточной мере, применяя отдельные реакторы для получения атомарного иода, не удалось.

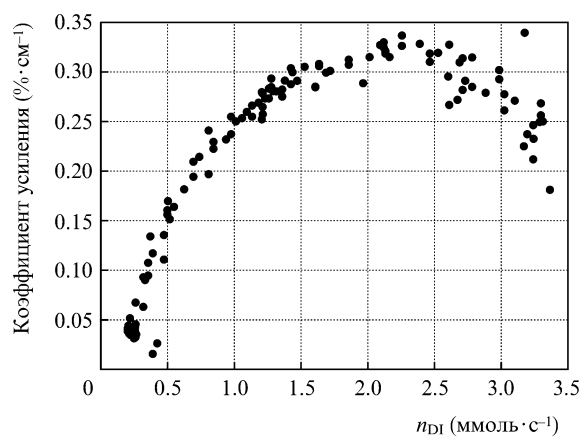


Рис. 7. Зависимость коэффициента усиления слабого сигнала от расхода DI (измерено в области, расположенной в сечении резонатора, на 4 см ниже его оси). Скорость подачи основного газа 87 (He) + 30 (Cl₂), расходы газов в боковых реакторах 1.1 (ClO₂), 3.1 (NO) (в ммоль·с⁻¹). Порядок подачи NO – DI, положение инжекторов DD.

5. Заключение

Была исследована химическая генерация атомарного иода в сверхзвуковом ХКИЛ. В состав системы входили два боковых реактора для получения атомарного иода в реакции атомов Cl с молекулами HI. Реакторы присоединялись к лазерному резонатору и использовались либо при звуковом, либо при сверхзвуковом режиме впрыска в основной поток вторичного газа, содержащего атомы иода.

Существенное влияние на профили концентрации атомов иода вдоль оси резонатора и на коэффициент усиления слабого сигнала оказало расположение инжекторов HI и NO в реакторах и дополнительная сверхзвуковая инжекция азота в поток ниже критического сечения лазерного сопла. Максимальная концентрация иода в оптическом резонаторе была крайне высокой, 1.8×10^{15} см⁻³, что почти вдвое больше, чем при использовавшемся ранее дозвуковом смешивании реагентов (ClO₂, HI и NO) до критического сечения лазерного сопла. Максимальный выход атомов иода (по отношению к расходу ClO₂) при оптимальных условиях составлял практически 100 %.

При измерениях коэффициента усиления, выполненных в присутствии в основном потоке молекул O₂(¹Δ_g), тестировались конфигурации с порядками подачи как HI – NO, так и NO – HI при различных положениях инжекторов NO и HI. Максимальный коэффициент усиления составил 0.38 %·см⁻¹, что, скорее, является неудовлетворительным результатом. Использование боковых реакторов для генерации атомарного иода с его последующим впрыском в лазерный резонатор не показало существенных преимуществ по сравнению с прямым смешением реагирующих газов (ClO₂, NO и HI) в основном потоке с O₂(¹Δ_g). Причиной, очевидно, послужила недостаточная утилизация HI в боковых реакторах, частичное проникновение HI в основной поток и тушение O₂(¹Δ_g) одним из продуктов реакции окисления HI.

Работа была проведена при поддержке европейского отделения исследования и разработки USAF (грант FA8655-05-M4027) и агентства грантов Чешской Республики (грант 202/05/0359). Исследования осуществлялись в рамках плана исследований институтов AVOZ 10100523 Чешской Академии Наук.

- Schmiedberger J., Jirásek V., Kodymová J., Rohlena K. *AIAA Paper* N 2007-4239 (2007).
- Jirásek V., Špalek O., Kodymová J., Čenský M. *Chem. Phys.*, **269**, 167 (2001).
- Špalek O., Jirásek V., Čenský M., Kodymová J., Jakubec I., Hager G.D. *Chem. Phys.*, **282**, 147 (2002).
- Špalek O., Čenský M., Jirásek V., Kodymová J., Jakubec I., Hager G.D. *IEEE J. Quantum Electron.*, **40**, 564 (2004).
- Kodymová J., Špalek O., Jirásek V., Čenský M., Jakubec I., Hager G.D. *Appl. Phys. A*, **77**, 331 (2003).
- Špalek O., Jirásek V., Čenský M., Kodymová J., Jakubec I., Hager G.D. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5777**, 181 (2004).
- Špalek O., Jirásek V., Čenský M., Kodymová J., Jakubec I. *AIAA Paper* N 2005-5170 (2005).
- Jirásek V., Špalek O., Čenský M., Picková I., Kodymová J., Jakubec I. *Chem. Phys.*, **334**, 167 (2007).
- Jirásek V., Čenský M., Špalek O., Kodymová J., Picková I., Jakubec I. *Chem. Phys.*, **345**, 14 (2008).
- Tate R.F., Hunt B.S., Helms C.A., Truesdell K.A., Hager G.D. *IEEE J. Quantum Electron.*, **31**, 1632 (1995).
- Kodymová J., Špalek O. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 117 (1998).
- Podolske J.R., Johnston H.S. *J. Phys. Chem.*, **87**, 628 (1983).