

Получение атомов иода для кислородно-иодного лазера из иодсодержащих молекул с помощью атомарного кислорода

А.А.Шепеленко, П.А.Михеев

Предложен способ получения атомарного иода для непрерывного кислородно-иодного лазера с помощью химических реакций молекул-доноров иода с атомами кислорода. Молекулами-донорами могут служить CH_3I , CF_3I либо I_2 . Атомы кислорода вводятся в реакционную область при подмешивании потока частично диссоциированного кислорода, полученного в электрическом разряде. Использование атомарного иода взамен молекулярного позволяет не расходовать на диссоциацию молекул I_2 синглетный кислород $\text{O}_2(^1\Delta)$ и исключить потери возбуждённых частиц I^ при их тушении молекулами I_2 . Последнее, вероятно, даст возможность повысить оптимальную концентрацию I и соответственно коэффициент усиления. Найдены оценки необходимой степени диссоциации кислорода, используемого для получения атомов иода, при которой перечисленные преимущества могут быть реализованы.*

Ключевые слова: кислородно-иодный лазер, синглетный кислород, получение атомарного иода.

В химическом кислородно-иодном лазере (КИЛ), работающем по широко используемой в настоящее время схеме, активная среда создается при смешении газовых потоков: потока кислорода, в котором значительная часть молекул находится в возбуждённом синглетном состоянии $\text{O}_2(^1\Delta)$, и потока молекулярного иода с газом-носителем. При смешении молекулярный иод диссоциирует, образуя атомы иода в столкновениях с молекулами $\text{O}_2(^1\Delta)$ резонансно получают энергию и переходят в возбуждённое состояние I^* , являющееся верхним лазерным уровнем. На диссоциацию молекул I_2 затрачиваются молекулы $\text{O}_2(^1\Delta)$, т.е. расходуется часть энергозапаса среды.

В последние годы появились работы [1–4], в которых исследуется КИЛ с диссоциацией молекулярного иода, осуществляемой независимо и до смешения с синглетным кислородом: в активный объём для смешения с потоком синглетного кислорода подаётся уже атомарный иод. Такое исключение потерь синглетного кислорода на диссоциацию I_2 , как показывают оценки, может обеспечить увеличение выходной мощности лазера не менее чем на 20 % [2]. Этот выигрыш в мощности лазера тем больше, чем меньше относительная концентрация $\text{O}_2(^1\Delta)$ в потоке кислорода, поступающего в зону смешения из генератора синглетного кислорода.

Замена молекулярного иода атомарным устраняет также потери возбуждённых атомов I^* из-за тушения их на молекулах I_2 . В КИЛ, работающих по традиционной схеме, подмешанные к синглетному кислороду и присутствующие в среде до момента диссоциации молекулы I_2 эффективно тушат атомы I^* и вносят значительные релаксационные потери. Это приводит к ограничению до-

пустимой концентрации I_2 и соответственно концентрации атомов I . В результате коэффициент усиления активной среды в КИЛ обычно не превышает $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$. Таких потерь не будет при использовании атомарного иода взамен молекулярного, что, вероятно, позволит увеличить оптимальную концентрацию атомов иода и, следовательно, коэффициент усиления активной среды.

Недавно были проведены первые эксперименты по использованию в непрерывном КИЛ атомарного иода, предварительно полученного с помощью СВЧ разряда в смеси He и I_2 [1–3]. В работе [1] при использовании иода, диссоциированного в разряде, мощность лазера увеличивалась в 2.8 раза. В [2] предварительная диссоциация I_2 в разряде приводила к снижению выходной мощности сверхзвукового КИЛ, но при использовании трансзвуковой схемы смешения давала увеличение выходной мощности на 9 %. В [3] предварительная диссоциация иода привела к увеличению выходной мощности КИЛ в полтора раза, однако в этих экспериментах концентрация I_2 была меньше оптимальной.

Причиной, по которой не во всех случаях удавалось достичь положительного эффекта при использовании атомарного иода, является, вероятно, низкая степень диссоциации I_2 , реализованная в экспериментах. По существующим представлениям, в разряде можно ожидать высокую эффективность диссоциации I_2 в процессах диссоциативного прилипания электронов к молекулам I_2 , однако, как показали измерения, в [2, 3] степень диссоциации составила не более 40 %.

Для осуществления импульсно-периодического режима генерации КИЛ атомы иода в работе [5] получались с помощью импульсного разряда, возбуждаемого непосредственно в активном объёме в смеси $\text{O}_2(^1\Delta)$ с CH_3I . В работе [6] атомарный иод с концентрациями, достаточными для использования в КИЛ, был получен в тлеющем разряде постоянного тока в смеси Ar с CH_3I . Возможно также получение атомарного иода для КИЛ химическим способом, основанным на реакциях $\text{F} + \text{HI} \rightarrow \text{I} + \text{HF}$ и $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{I} + \text{HCl}$ [7].

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

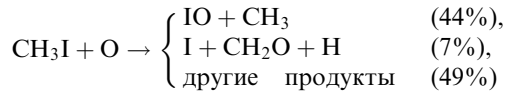
Поступила в редакцию 23 апреля 2002 г., после доработки – 5 августа 2002 г.

В настоящей работе предложен новый способ генерации атомов иода для непрерывного КИЛ и рассмотрены схемы смешения газовых потоков в активном объёме лазера, с использованием которых этот способ реализуется.

Предлагаемый способ состоит в том, что атомы иода получают с помощью подмешиваемого атомарного кислорода, реагирующего с молекулами-донорами иода. Смешение потока атомарного кислорода с потоком, несущим молекулы-доноры иода, производится в самом активном объёме либо вблизи него непосредственно перед смешением с потоком синглетного кислорода. Молекулами-донорами могут служить, иодоорганические молекулы, такие как CH_3I , CF_3I и другие, а также молекулы I_2 . Соответствующие химические процессы известны, а в экспериментах уже показана возможность получения химическим способом атомов иода с достаточной эффективностью [6, 8].

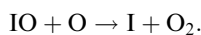
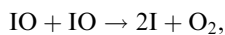
Рассмотрим основные процессы, обеспечивающие производство атомов иода подобным способом, на примере использования метилиодида. Положим, что в активном объёме лазера к газовому потоку, содержащему молекулы CH_3I , подмешивается поток, в котором в достаточном количестве содержится атомарный кислород. Образование атомов иода будет происходить в нескольких стадиях [8].

На первой стадии атомы кислорода будут взаимодействовать с молекулами CH_3I , образуя, в частности, молекулы IO и в небольшом количестве – атомы I :



(в скобках указана вероятность разных каналов реакции).

На второй стадии молекулы IO , реагируя друг с другом либо с атомами O , образуют атомы иода в реакциях



Константы скоростей этих реакций составляют от $\sim 10^{-10}$ до $\sim 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [8], поэтому характерное время их протекания в условиях активной среды КИЛ не превышает $2 \times 10^{-4} \text{ с}$ [8] даже при самых малых концентрациях $[\text{CH}_3\text{I}] \sim 1.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что соответствует 4 % CH_3I при давлении кислорода 1 Тор. Скорость химических процессов столь высока, что время наработки атомов иода будет определяться только газодинамическим смешением потоков.

Для реализации описанного процесса необходимо с помощью какого-либо генератора получить поток атомарного кислорода. Степень диссоциации кислорода, обеспечиваемая генератором, должна быть, как будет показано ниже, достаточно высокой. На наш взгляд, наиболее подходящими для этой задачи являются электроразрядные генераторы атомарного кислорода.

Вариант схемы смешения с двумя основными газовыми потоками показан на рис.1. Активная среда в этом случае создаётся следующим образом. Первый поток несёт синглетный кислород, как и в традиционной схеме КИЛ, но к этому потоку предварительно подмешан метилиодид. Второй поток несёт частично диссоциированный кислород с газом-носителем, например аргоном.

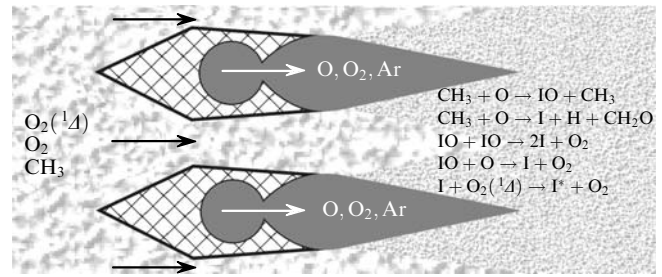


Рис.1. Схема смешения потоков в КИЛ при получении иодных атомов из CH_3I .

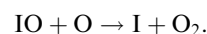
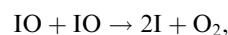
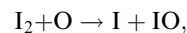
При смешении потоков будут происходить приведенные выше химические реакции атомов кислорода с CH_3I и образовываться атомы иода.

Молекулы иода в активной зоне будут появляться лишь в результате рекомбинации иодных атомов, т. е. в минимальном количестве. Тушение $\text{O}_2(^1\Delta)$ и I^* атомами O имеет низкие константы скоростей, поэтому существенных потерь оно не вносит. Другие продукты реакций CH_3I с кислородом, как следует из результатов экспериментов с фотодиссоциацией и с разрядом [5, 10, 11], также не создают значительных потерь энергозапаса среды.

Предлагаемая схема КИЛ по сравнению с традиционной имеет все те перечисленные выше преимущества, которые даёт замена молекулярного иода атомарным. Отметим также, что при использовании такой схемы среда будет, по-видимому, более однородной. Так как иодсодержащие молекулы являются относительно тяжелыми и по этой причине имеют низкие скорости диффузии, то в традиционной схеме КИЛ при смешении потоков выравнивание концентраций молекул I_2 происходит относительно медленно. После смешения в потоке долго остаются существенные неоднородности пространственного распределения молекулярного I_2 и соответственно атомарного I . В нашей схеме поток, несущий иодсодержащие молекулы, подмешивается к потоку синглетного кислорода заранее, еще на пути к активному объёму, поэтому время их перемешивания может быть достаточно большим. Диффундировать же в нашей схеме будут относительно легкие атомы O .

При использовании в качестве донора молекулярного иода наиболее удобна, по-видимому, схема со смешением трёх потоков (рис.2). Структура сопловой решетки в этом варианте схожа с описанной в работе [12], где исследовались характеристики сверхзвукового КИЛ со смешением трёх потоков.

В случае использования в качестве донора молекулярного иода атомы I образуются в реакциях



Константы скоростей этих реакций составляют $\sim 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [13]. Благодаря высоким скоростям реакций диссоциация I_2 атомарным кислородом происходит быстрее, чем синглетным.

Решётка сопел, как показано на рис. 2, строится таким образом, что струя газа-носителя, несущая молекулы иода, располагается между струями газа, содержащими

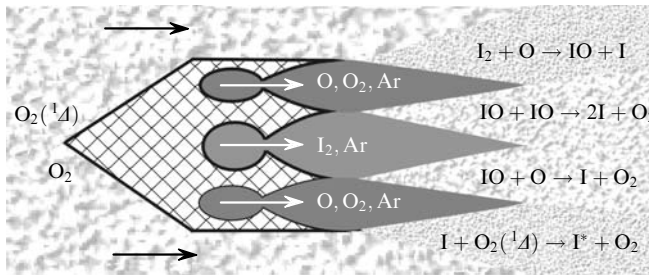


Рис.2. Схема смешения потоков в КИЛ при получении иодных атомов из I_2 .

атомарный кислород. Струи, несущие синглетный кислород, и струя, несущая молекулы иода, разделены струями атомарного кислорода. Молекулы I_2 не могут проникнуть в струю синглетного кислорода до того, как смешаются с атомарным кислородом, поэтому на пути к ней они перерабатываются в реакциях с атомами O и к синглетному кислороду подмешивается уже атомарный иод.

Использование донора I_2 возможно и при смешении в активном объеме только двух потоков (см. рис.1). Для этого достаточно организовать предварительное смешение молекулярного иода с атомарным кислородом, а уже затем подавать полученные продукты в решетку для смешения с синглетным кислородом.

Количество атомарного кислорода, требующееся для того, чтобы полностью прореагировали все молекулы-доноры иода, можно рассчитать при численном решении соответствующих кинетических уравнений. Результаты таких расчетов, проведенных нами с помощью модели, подробно описанной в [8], показали, что количество атомов O, необходимое для получения заданного количества атомов I, для разных доноров различно. Результаты удобно представить выражением $[O] = k[I]$, где $[O]$ – концентрация атомов кислорода, требующаяся для получения заданной концентрации атомов иода $[I]$; k – число атомов кислорода, затрачиваемых на получение одного атома иода. В работе [8] для донора CH_3I как из эксперимента, так и из моделирования кинетики при оптимальных соотношениях концентраций метилиодида и атомарного кислорода $[CH_3I] \approx 0.5[O]$ было получено $k \approx 3$. Для донора I_2 из расчетов кинетики по модели работы [8] получено $k \approx 0.85$. Видно, что для достижения одной и той же концентрации атомов иода при работе с CH_3I требуется значительно больше атомарного кислорода, чем при использовании I_2 .

Оценим теперь необходимую для работы КИЛ степень диссоциации кислорода $\delta = [O]/2([O]/2 + [O_2])^{-1}$. В качестве критерия можно принять условие равенства уменьшения относительной концентрации молекул $O_2(^1\Delta)$ для данной схемы и для схемы традиционного КИЛ. По оценкам, проведенным в [4], в традиционном КИЛ за счёт расхода на диссоциацию I_2 доля $O_2(^1\Delta)$ снижается на $\sim 10\%$. Введем следующие обозначения: $Y_0 = [O_2(^1\Delta)]/[O_2 + O_2(^1\Delta)]$ – доля синглетного кислорода до смешения с иодом, $\mu = [I]/[O_2 + O_2(^1\Delta)]$ – относительная концентрация атомарного иода. Чтобы получить относительную концентрацию молекулярного иода μ , относительная концентрация атомарного кислорода должна составлять $k\mu$. Для этого требуется к потоку, несущему синглетный кислород, добавить поток частично диссоциированного кислорода, что приведёт к увеличению суммарного потока кислорода в $(1 + k\mu/2\delta)$ раз. Здесь

принято (для худшего, предельного случая), что весь атомарный кислород после завершения химических реакций преобразуется в молекулярный. Для доли синглетного кислорода после завершения всех реакций получаем выражение

$$Y = \frac{Y_0}{1 + k\mu/2\delta},$$

в котором только число атомов k зависит от сложной совокупности процессов, происходящих при смешении и реагировании потоков. Оно может быть рассчитано на основе соответствующей математической модели или определено экспериментально.

В экспериментах с КИЛ обычно оптимальным является значение $\mu = 0.02 - 0.04$. При использовании в качестве донора CH_3I для создания относительной концентрации иодных атомов $\mu = 0.03$ и с учётом значений k , найденных с помощью модели [8], получим $Y = Y_0/(1 + 0.045/\delta)$, а при использовании молекул иода – $Y = Y_0/(1 + 0.0128/\delta)$. Видно, что при получении атомов иода с помощью атомарного кислорода относительная концентрация молекул $O_2(^1\Delta)$ в среде снижается (из-за подмешивания в среду частично диссоциированного кислорода) не более чем на 10% , если степень диссоциации кислорода $\delta \geq 0.45$ (в случае использования CH_3I) или если $\delta \geq 0.13$ (при использовании I_2).

Оценка для метилиодида является, по-видимому, завышенной, поскольку предполагается, что в результате реакций весь атомарный кислород переходит в молекулярный. В действительности же значительная его часть будет связана в продуктах реакций (см. вероятности каналов реакций). Отметим также, что при использовании атомарного кислорода, полученного в разряде, ситуация будет, вероятно, немного лучше, чем дают эти оценки, т. к. часть недиссоциированных молекул O_2 будет находиться в «полезных» возбуждённых состояниях $O_2(^1\Delta)$ и $O_2(^1\Sigma)$. Например, в наших экспериментах [14] концентрация $O_2(^1\Delta)$ составляла $\sim 3\%$, а $O_2(^1\Sigma)$ – примерно 1% от полной концентрации кислорода.

Для получения атомов иода требуются источники атомарного кислорода, которые обеспечивают высокую степень диссоциации получаемого в них кислорода. Такие источники могут быть созданы на основе использования разрядов нескольких типов. В частности, высокая степень диссоциации кислорода – около 100% – была получена в мощном дуговом разряде [15]. Достаточная степень диссоциации может быть, вероятно, получена и в разрядах типа тлеющего, в которых нагрев газа не столь велик, как в дуговом разряде. Так, в [16] описан источник с ВЧ разрядом, позволяющий получать кислород со степенью диссоциации $80\% - 90\%$ при небольших молярных расходах. Таким образом, уже разработаны и описаны в литературе источники атомарного кислорода, параметры которых близки к требуемым для подобных КИЛ.

Энергозатраты, которые потребуются для получения атомов иода рассматриваемым способом, относительно невелики. Для диссоциации молекулы O_2 необходима приблизительно в три раза большая энергия, чем для диссоциации молекулы I_2 . Однако и при таком соотношении характеристик молекул энергозатраты на получение в разряде атомов иода или соответствующего количества атомов кислорода оказываются достаточно близкими и, главное, небольшими. По результатам наших

экспериментов с тлеющим разрядом постоянного тока, для получения атомарного кислорода с расходом 1 ммоль/с требуется разряд мощностью около 800 Вт. В существующих экспериментальных КИЛ только на испарение I_2 для достижения расхода иода 1 ммоль/с расходуются мощности порядка 200 Вт. Такие энергозатраты можно считать приемлемыми, они вполне восполняются ожидаемым выигрышем в КПД и мощности лазера. Нагрев в разряде смеси кислорода с инертным газом-носителем, как показали наши эксперименты, оказывается небольшим, поскольку большая часть вкладываемой мощности расходуется на диссоциацию кислорода. Учитывая, что доля подмешиваемого диссоциированного кислорода составляет лишь несколько процентов от потока синглетного кислорода, влияние нагрева активной среды можно считать незначительным.

Таким образом, в настоящей работе предложен способ получения атомов иода для активной среды непрерывного КИЛ при химическом взаимодействии молекул-доноров иода с подмешиваемыми в среду атомами кислорода. Атомы I производятся в активном объеме либо вблизи него непосредственно перед смешением с потоком синглетного кислорода. Донорами иода могут служить иодорганические молекулы, такие как CH_3I , CF_3I и другие, а также молекулы иода I_2 . Реализация этого способа позволяет не расходовать синглетный кислород $O_2(^1D)$ на диссоциацию молекул I_2 , исключить потери возбужденных атомов I^* при тушении молекулами I_2 , а также повысить оптимальную концентрацию I и соответственно коэффициент усиления.

Даны оценочные соотношения, показывающие, что степень диссоциации кислорода должна быть не менее

0.13, если донором является I_2 , и не менее 0.45, если донор – CH_3I .

Авторы благодарны А.Л.Петрову за внимание к работе и полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Интеграция», контракт А0056.

1. Wakazono T., Hashimoto K., Takemoto T. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3574**, 290 (1998).
2. Endo M., Sugimoto D., Okamoto H., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 468 (2000).
3. Okamoto H., Hirata T., Shinoda K., et al. *AIAA paper* No. 2000-2492 (2000).
4. Madden T.J., Hager G.D., Lampson A.I., Crowell P.G. *AIAA paper* No. 99-3429 (1999).
5. Вагин Н.П., Пазюк В.С., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **22**, 776 (1995).
6. Михеев П.А., Шепеленко А.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. *Квантовая электроника*, **32**, 1 (2002).
7. Juráček V., Špalek O., Kodymová J., Čenský M. *Chem. Phys.*, **269**, 167 (2001).
8. Михеев П.А., Шепеленко А.А., Купряев Н.В. *ТВТ*, **40**, 34 (2002).
9. Gilles M.K., Turnipseed A.A., Talukdar R., et al. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14005 (1996).
10. Балан Н.Ф., Загидуллин М.Ф., Куров А.Ю. и др. *Тез. Всесоюз. конф. «Оптика лазеров»* (Л., 1990, с. 420).
11. Young A.T., Houston P.L. *J. Chem. Phys.*, **78**, 2317 (1983).
12. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И. и др. *Квантовая электроника*, **31**, 30 (2001).
13. Laszlo V., Kurylo M. J., Huie R. E. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11701 (1995).
14. Михеев П.А., Шепеленко А.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. В кн. *Материалы конференции по физике низкотемпературной плазмы* (Петрозаводск, 2001, т.1, с.216).
15. Silver J.A., Freedman A., Kolb C.E. *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 1714 (1982).
16. Sibener S.J., Buss R.J., Ng C.Y., Lee Y.T. *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 167 (1980).