

# 单重态氧发生器

李富岭 杨柏龄 著

大连海事大学出版社

# 单重态氧发生器

李富岭 杨柏龄 著

大连海事大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

单重态氧发生器/李富岭,杨柏龄著. - 大连:大连海事大学出版社,1998  
ISBN 7-5632-1078-4

I.单… II.①李… ②杨… III.氧气发生器 IV.TN248.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 30497 号

**大连海事大学出版社出版**

(大连市凌水桥 邮政编码 116026 电话 4684394)

大连海事大学印刷厂印刷 大连海事大学出版社发行

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:5.75

字数:144 千字 印数:1-500 册

责任编辑:王铭霞 封面设计:王 艳

责任校对:黎 为 版式设计:王瑞国

定价:20.00 元

## 前 言

化学激光器是指那些通过化学反应引起粒子数反转的一类激光器。由于化学激光器具有效率高、输出功率大的特点,从它诞生迄今的三十多年的发展中,备受国内外工业界和军事界的关注。

短波长化学氧碘激光器的出现,引起了世人的极大兴趣,尤其是经过二十多年的发展,其输出功率已达百万瓦,光束质量可达近衍射极限,由于它的高亮度特性,加上化学激光器不需要庞大的电源等特点,使它在工业加工和军事应用等方面具有广阔的发展前景。美国空军已先后投入几十亿美元的研究经费开发一种利用化学氧碘激光器为光源的机载激光武器,号称 21 世纪的新式武器。美国和日本等国家的工业界对化学氧碘激光用于工业加工也极感兴趣,因为它的波长为  $1.315\ \mu\text{m}$ ,非常适合于用光纤将激光传输到所需的加工场所使用,其传输损失极小,使用方便灵活,加工效果极佳。

在短波长化学氧碘激光器中,单重态氧发生器是激光器的能量给体,是激光器的心脏部件,单重态氧发生器的工作效率直接影响到激光器的总体工作效率,因此,单重态氧发生器的研究设计水平将直接影响到化学氧碘激光器的总体水平。可以说,短波长化学氧碘激光器近二十多年的发展史就是一部单重态氧发生器的研究发展史。

本书出版的目的是,就是希望能从单重态氧发生器的研究与发展的历史中,结合气液反应的基本理论,系统总结出一些有价值的实践经验和理论,以进一步推动我国短波长化学氧碘激光器研究事业的发展。

基于以上考虑,本书共分四章;第一章为氧碘激光器的工作原理,主要介绍碘激光器的工作原理、氧碘传能动力学理论和实现以单重态氧为能源的碘激光输出的基本条件;第二章为单重态氧的化学发生以及单重态氧发生器,主要讨论单重态氧的化学发生原理,并基于气液反应基本原理,介绍了典型的气液反应器及其结构特点;第三章主要讨论了单重态氧发生器的特点,结合气液反应器的设计原理,给出了单重态氧发生器的基本设计思想,确定了单重态氧发生器的关键设计技术,并介绍了目前比较典型的几种单重态氧发生器;第四章为单重态氧发生器的理论模型,主要介绍单重态氧发生器研究过程中产生的数值模型理论。全书由李富岭负责统编。

由于编者的水平有限,本书难免存在一些缺点和不足之处,望读者批评指正。

编 者

1998 年 9 月

## 内 容 提 要

本书是一本介绍化学氧碘激光器重要部件—— $O_2(^1\Delta)$ 发生器的专著。 $O_2(^1\Delta)$ 发生器是化学氧碘激光器的心脏部件。 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的工作性能直接影响到化学氧碘激光器的工作效率,因此,了解 $O_2(^1\Delta)$ 发生器相关的动力学理论和关键技术,对研究化学氧碘激光器以及涉及到 $O_2(^1\Delta)$ 传能的相关学科的研究人员是十分必要的。本书立足于上述思想,尽可能全面地综述了 $O_2(^1\Delta)$ 发生器研制所涉及的基本理论和关键技术,为 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的优化设计提供了依据。

本书可供从事短波长化学激光的科技工作者、工程技术人员、教师、相关学科的研究生使用,也可供其他对短波长化学激光感兴趣的人员参考。

# 目 录

第一章 化学氧碘激光器工作原理	1
1-1 碘原子激光器的工作原理	1
1-1-1 光解碘原子激光器	1
1-1-2 光解碘原子激光器激光跃迁光谱	2
1-1-3 光解碘原子激光器受激发射截面和激发态碘原子自发辐射寿命	2
1-1-4 光解碘原子激光器小信号增益	3
1-2 氧碘传能动力学	4
1-2-1 $O_2(^1\Delta) - I_2$ 混合动力学行为	4
1-2-2 $O_2(^1\Delta) - I_2$ 碰撞解离动力学	5
1-2-3 $O_2(^1\Delta) - I$ 传能动力学	6
1-2-4 以 $O_2(^1\Delta)$ 为能源的碘激光器小信号增益以及工作阈值条件	8
1-3 化学氧碘激光器工作原理	9
1-3-1 $O_2(^1\Delta)$ 的发生方法	9
1-3-2 化学氧碘激光器工作原理	9
第二章 $O_2(^1\Delta)$ 的化学发生以及 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	10
2-1 $O_2(^1\Delta)$ 化学发生原理	10
2-1-1 $O_2(^1\Delta)$ 化学发生原理	10
2-1-2 $O_2(^1\Delta)$ 化学发生过程的特点	11
2-1-3 $O_2(^1\Delta)$ 化学发生过程膜反应机理	13
2-1-4 BHP 的配制	13
2-1-5 BHP 的化学稳定性	13
2-1-6 BHP 的配制环境	14
2-1-7 BHP 的 NMR 谱	15
2-1-8 $O_2(^1\Delta)$ 气相传输规律	16
2-1-9 $O_2(^1\Delta)$ 气相传输的最佳温度环境	18
2-2 典型的气液反应器介绍	19
2-2-1 鼓泡式气液反应器	19
2-2-2 表面式气液反应器	21
2-2-3 喷淋式气液反应器	22
2-3 典型的 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	23
2-3-1 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	23
2-3-2 表面式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	23

2-3-3 喷淋式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	24
<b>第三章 <math>O_2(^1\Delta)</math> 发生器设计原理</b>	<b>28</b>
3-1 COIL 基本理论	28
3-1-1 COIL 工作原理	28
3-1-2 COIL 系统评价参数	29
3-1-3 COIL 工作性能的温度效应	30
3-1-4 COIL 工作性能的压力效应	31
3-2 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的设计原理	32
3-2-1 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的特点	32
3-2-2 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的设计原理	32
3-3 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的设计原理	34
3-3-1 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中鼓泡动力学状态	34
3-3-2 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的 $Cl_2$ 利用率	34
3-3-3 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的 $O_2(^1\Delta)$ 脱活过程	35
3-3-4 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的关键设计技术	36
3-3-5 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器比表面积	37
3-3-6 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器工作性能综述	37
3-4 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	38
3-4-1 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的结构特点	38
3-4-2 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的比表面积	38
3-4-3 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中 $Cl_2$ 利用率	39
3-4-4 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中 $O_2(^1\Delta)$ 产率	39
3-4-5 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的设计原理	40
3-4-6 转板转速对转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器工作性能的影响	41
3-4-7 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中 BHP 液膜的更新	42
3-4-8 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中反应热的分布与去除	43
3-4-9 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器工作性能综述	44
3-5 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器	44
3-5-1 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器的结构特点	45
3-5-2 毛细射流的形成以及破断机理	45
3-5-3 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器比表面积	46
3-5-4 射流孔形成射流的稳定性	47
3-5-5 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器进气方式的选择	48
3-5-6 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中 BHP 液膜的更新	50
3-5-7 BHP 驱动压力的确定	50
3-5-8 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器性能参数综述	51
3-5-9 均匀雾滴的产生	51

第四章 $O_2(^1\Delta)$ 发生器理论模型 .....	53
4-1 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中的吸收传质动力学模型.....	53
4-2 $O_2(^1\Delta)$ 发生器中的热力学效应.....	59
4-3 鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器理论模型 .....	62
4-4 转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器理论模型 .....	65
4-5 射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器理论模型 .....	77
参考文献 .....	81



## 第一章 化学氧碘激光器工作原理

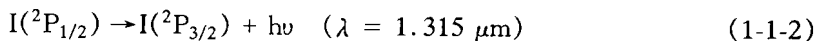
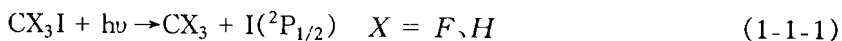
化学氧碘激光器实际上是以  $O_2(^1\Delta)$  为能源驱动的碘原子激光器, 是 Kasper 和 Pimental 首次报道的光解碘激光器的自然结果。因此, 介绍化学氧碘激光器的工作原理首先必须了解碘激光器的工作原理和氧碘传能动力学理论, 只有这样才能对化学氧碘激光器的工作原理有比较深刻的认识。

### 1-1 碘原子激光器的工作原理

#### 1-1-1 光解碘原子激光器

光解碘原子激光器建立在早期 Porret 和 Goodeve 对烷基碘化物紫外吸收光谱研究基础上。他们的研究发现, 紫外光解  $CH_3I$  主要得到  $^2P_{1/2}$  态的碘原子, 这一结论表明: 烷基碘化物紫外光解引起了碘原子低电子态的布居反转, 此结论预示着实现碘原子激光运转的可行性。

1960 年, Maiman 研制成功世界上第一台激光器——红宝石激光器。Einstein 创立的自发辐射和受激发射理论也得到了进一步完善。1964 年, 由 Kasper 和 Pimental 在紫外光解  $CF_3I$  和  $CH_3I$  时, 观察到了受激发射信号, 他们认为是由下列反应图式所引起的激射作用,



可以说, 他们的工作是 Porret 和 Goodeve 研究成果的必然结果。在此工作基础上, 人们考查了多种烷基碘化合物紫外光解发生受激发射作用的情况, 积累了大量有参考价值的研究结果, 光解碘激光器的发展也得到了进一步的发展, 详细结果可参照有关的研究文献。

光解碘激光体系的化学动力学过程可以通过图 1-1 所示的简单示意图进行表述。

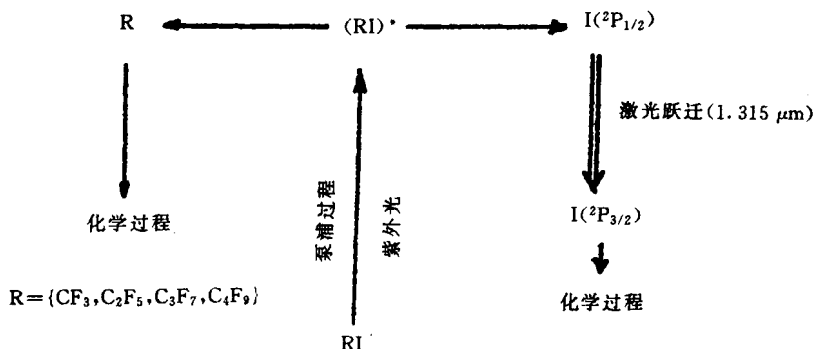


图 1-1 光解碘激光体系的化学动力学过程简单示意图

### 1-1-2 光解碘原子激光器激光跃迁光谱

光解产生的最低层电子激发态的碘原子( $5^2P_{1/2}$ )向( $5^2P_{3/2}$ )的跃迁是一种磁偶极子的跃迁,细致的光谱分析表明, $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 能级都发生超精细分裂,上下能级的简并为 $^{127}\text{I}$ 原子(天然丰度 100%、核自旋 5/2)核的磁偶极和电四极矩所抵消。上能级的角动量可与核自旋平行或反平行,因此,总角动量所具有的特征值为  $F = 5/2 + 1/2 = 3$  和  $F = 5/2 - 1/2 = 2$ 。同样, $F$  能级可分裂为四个超精细能级,即  $F = 1, 2, 3, 4$ , 在图 1-2 中,给出了不同的  $F$  能级,因为数值为 5/2 的核自旋对于外磁场方向可能有  $[2 \times 5/2 + 1] = 6$  个不同的取向,单个超精细能级再次简并,这就意味着 $^2P_{1/2}$ 态的总简并度  $g$  为 12,  $F=2$  能级的简并度为 5,  $F=3$  能级的简并度为 7。这些数值列在图 1-2 中付能级的右侧。 $g$  是一个具有极为重要意义的因子,因为它决定两个上能级反转的比例,如  $F=2$  能级占碘原子反转数的 5/12,  $F=3$  能级占 7/12。

图 1-2 表明了各个超精细结构之间可能产生的跃迁数。根据图 1-2 下部,图中的相对强度划分为两组,一组波长较短,始于  $F=3$  能级,而波长较长一组始于  $F=2$  能级,每一组由三根谱线组成,图 1-2 中给出了它们相距的波数,这里给出的理论值同 Jaccarino 和 Verges 的实验结果非常吻合。

### 1-1-3 光解碘原子激光器受激发射截面和激发态碘原子自发辐射寿命

受激发射截面  $\sigma$  是激光器最重要的参数。根据激光原理,激光介质的小信号放大系数  $V$  可以表示为:

$$V = \exp(\sigma \Delta N l) \quad (1-1-3)$$

式中  $\Delta N$  代表激光介质粒子数反转密度,  $l$  代表激光介质长度。通常,激光器的特性由增益系数  $G$  表示,并等于  $\Delta N$  和  $\sigma$  的乘积:

$$G = \sigma \Delta N \quad (1-1-4)$$

受激发射截面  $\sigma$  本身是 Einstein 自发发射系数  $A$ 、跃迁频率  $\nu$  和谱线形状  $f$  的函数。对于由压力加宽引起的 Lorentzian 线形,  $\sigma$  可以表示为:

$$\sigma = \frac{AC^2}{4\pi^2\nu^2} \frac{f(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu} \quad (1-1-5)$$

$\Delta\nu$  为最大半宽,并且

$$f(\nu - \nu_0) = [1 + \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu}]^{-2} \quad (1-1-6)$$

$\sigma$  的最大值出现在谱线中央,在这里有

$$\sigma_0 = \frac{AC^2}{4\pi^2\nu^2\Delta\nu} \quad (1-1-7)$$

对于碘激光跃迁而言,与 6 个超精细跃迁相对应,存在 6 个截面  $\sigma_{F_u \rightarrow F_l}$ , 假使各条谱线都具有同样的谱线宽度  $\Delta\nu$ , 下述关系成立:

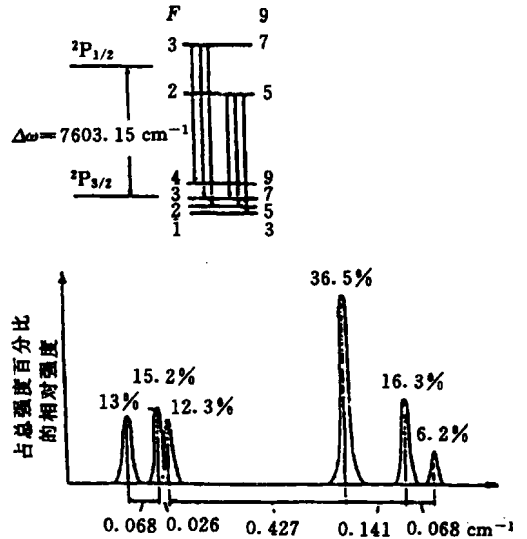


图 1-2 碘原子激光跃迁的超精细分裂

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{A_i}{A_j} \quad (1-1-8)$$

不同跃迁的  $A_{i \rightarrow j}$  的理论值列于下表:

自发发射几率, $A_{i \rightarrow j}$	5.0	2.1	0.6	2.4	3.0	2.3
跃迁 $F_u \rightarrow F_l$	3 $\rightarrow$ 4	3 $\rightarrow$ 3	3 $\rightarrow$ 2	2 $\rightarrow$ 3	2 $\rightarrow$ 2	2 $\rightarrow$ 1

摘自文献[1]

考虑到各个上能级的简并度  $g$ , 而将各条谱线强度全部相加就求得激发态碘原子总的  $A$  值为:

$$NA = N \frac{g_3}{g_3 + g_4} (A_{3 \rightarrow 4} + A_{3 \rightarrow 3} + A_{3 \rightarrow 2}) + N \frac{g_4}{g_3 + g_4} (A_{2 \rightarrow 3} + A_{2 \rightarrow 2} + A_{2 \rightarrow 1}) \quad (1-1-9)$$

式中,  $N$  为处于  $^2P_{1/2}$  能态的碘原子总数, 这样就求得总的  $A$  值为  $7.7 \text{ s}^{-1}$ 。

另由受激发射理论, 激发态碘原子的自发辐射寿命  $\tau$  与自发辐射系数  $A$  存在以下关系:

$$\tau = A^{-1} \quad (1-1-10)$$

由此可以得到自发辐射寿命  $\tau$  为 130 ms。Derwent 和 Thrush 实验测定了  $I(^2P_{1/2})$  自发辐射寿命约为 170 ms, 而 Zuev 等人的实验结果约为 180 ms, 这些实验结果都与 Zuev 按上述理论计算得到的结论相当。目前, 普遍认可的结果是 130 ms。

#### 1-1-4 光解碘原子激光器小信号增益

由关系式(1-1-4)可知, 激光介质小信号增益表示为受激发射截面  $\sigma$  与粒子数反转密度  $\Delta N$  的乘积。其中  $\Delta N$  可以表示为:

$$\Delta N = \alpha_u N_u - \alpha_l N_l \quad (1-1-11)$$

式中  $N_u$ 、 $N_l$  分别表示上下能级的粒子数密度,  $\alpha_u$ 、 $\alpha_l$  为上下能级的统计权重。

对于光解碘激光器, 碘原子的上下能级的简并度分别为 7 和 9, 假设超精细能级分布按统计权重分配, 并且只考虑谱线跃迁强度最大的  $F_{3 \rightarrow 4}$  激光跃迁, 则处于  $F=3$  的  $I(^2P_{1/2})$  的统计权重  $\alpha_u = 7/12$ , 同理处于  $F=4$  的  $I(^2P_{3/2})$  的统计权重为  $\alpha_l = 9/24$ , 由此得到碘原子激光器激光  $F_{3 \rightarrow 4}$  跃迁的小信号增益  $G_{34}$  可以表示为:

$$\begin{aligned} G_{34} &= \sigma_{34} \left( \frac{7}{12} [I(^2P_{1/2})] - \frac{9}{24} [I(^2P_{3/2})] \right) \\ &\approx \frac{7}{12} \sigma_{34} ([I(^2P_{1/2})] - 0.5 [I(^2P_{3/2})]) \end{aligned} \quad (1-1-12)$$

式中  $\sigma_{34}$  为  $F_{3 \rightarrow 4}$  激光跃迁的受激发射截面, 可以表示为:

$$\sigma_{34} = \frac{\lambda^3 A_{34}}{8\pi} \left[ \frac{m}{2\pi k T_0} \right]^{1/2} \quad (1-1-13)$$

在室温下,  $\sigma_{34} \approx 7.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 。由式(1-1-12)可知, 要实现碘原子激光输出, 必须满足条件

$$[I(^2P_{1/2})] / [I(^2P_{3/2})] \geq 0.5 \quad (1-1-14)$$

## 1-2 氧碘传能动力学

### 1-2-1 $O_2(^1\Delta) - I_2$ 混合动力学行为

氧分子第一激发态  $a^1\Delta_g$  向基态  $X^3\Sigma_g$  的跃迁是自旋禁戒跃迁, 这意味着  $O_2(^1\Delta)$  是一个相对比较稳定的分子, 实验结果表明,  $O_2(^1\Delta)$  的自发辐射寿命长达 45 min, 而且经过  $10^6$  次自碰撞也不脱活, 具有相对比较稳定的结构; 同时,  $O_2(^1\Delta)$  的辐射波长为  $1.27 \mu\text{m}$ , 1 mol 的  $O_2(^1\Delta)$  分子具有的能量约为  $9.43 \times 10^4 \text{ J}$ , 因此人们意识到  $O_2(^1\Delta)$  是一种性能极佳的储能分子, 并对  $O_2(^1\Delta)$  的发生、储存以及与其它分子的碰撞传能脱活过程进行了广泛的研究, 期望  $O_2(^1\Delta)$  成为一种实用的高效储能分子。

1966 年, Arnold 等人在研究微波发生  $O_2(^1\Delta)$  的气流中通入  $I_2$  的动力学行为时, 首次发现在  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中发生了一系列复杂的化学动力学过程, 并观察到了很强的黄绿色荧光辐射。光谱归属表明, 黄绿色荧光为  $I_2$  分子  $^3\Pi_{0-0}$  态向基态  $^1\Sigma_g^+$  的跃迁辐射, 图 1-3 是在化学氧碘激光器光腔中观测到的来自  $I_2$  激发态分子的发射光谱。同时, Arnold 等人在  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中观测到了来自  $I(^2P_{1/2})$  的强辐射信号。图 1-4 为  $O_2(^1\Delta) - I$  体系中观测到的来自  $O_2(^1\Delta)$  和  $I(^2P_{1/2})$  辐射信号的中分辨率光谱图。

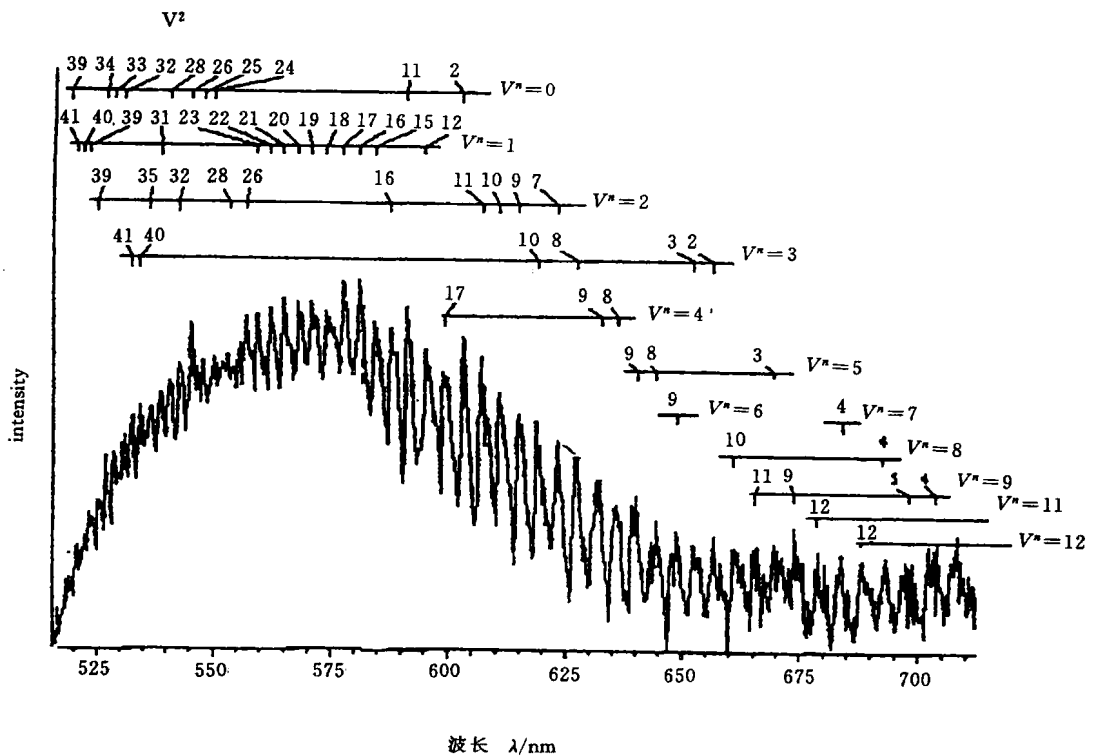
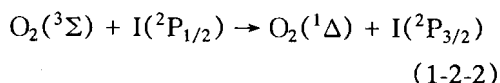
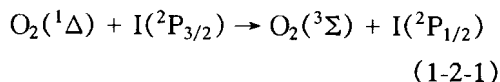


图 1-3 COIL 系统中激发态  $I_2$  可见波段荧光光谱

在 Arnold 等人研究工作的基础上, 1971 年, Derwent 和 Thrush 等人对  $I(^2P_{1/2})$  与  $O_2(^1\Delta)$  碰撞传能动力学过程进行了深入研究, 得到了相关的动力学数据,



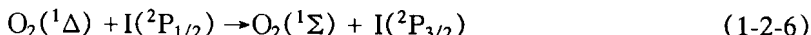
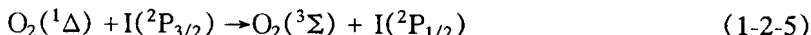
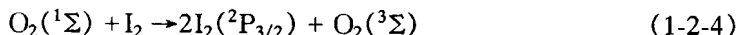
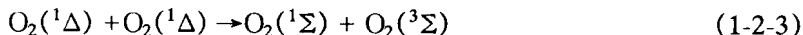
在对  $O_2(^1\Delta) - I$  传能体系的动力学研究过程中, Derwent 等人意识到,  $O_2(^1\Delta)$  有可能成为碘原子激光器的能量给体, 并提出了以  $O_2(^1\Delta)$  为驱动能源的碘原子激光器的概念。

这一设想引起了世人的关注, 以  $O_2(^1\Delta)$  为能源的碘原子激光器的研究工作进入了探索研究阶段。

### 1-2-2 $O_2(^1\Delta) - I_2$ 碰撞解离动力学

Arnold 首次对  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系动力学过程进行研究时发现来自  $I(^2P_{1/2})$  的强辐射跃迁, 这表明, 在  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中, 通过  $O_2(^1\Delta)$  与  $I_2$  碰撞传能,  $I_2$  发生了解离过程。图 1-5 为氧碘能级图, 从图 1-5 中可以看出,  $I_2$  与  $O_2(^1\Delta)$  的一次碰撞传能不足以将  $I_2$  解离, 因此在  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中,  $I_2$  解离成碘原子的动力学过程成为人们研究的中心课题。

由于  $O_2(^1\Delta)$  气流中存在激发态  $O_2(^1\Sigma)$ , 而  $O_2(^1\Sigma)$  与  $I_2$  的解离能级十分接近, 因此 Arnold 等人认为,  $I_2$  的解离起因是由于与  $O_2(^1\Sigma)$  碰撞传能, 并给出了  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中解离动力学过程为:



在上述动力学过程中,  $O_2(^1\Sigma)$  的存在是  $I_2$  解离的关键因素。

实际上, 在  $O_2(^1\Delta)$  气流中,  $O_2(^1\Sigma)$  占的比例很小, 同时, 水蒸气对  $O_2(^1\Sigma)$  的脱活作用非常大, 在含有大量水蒸气的  $O_2(^1\Delta)$  气流中,  $O_2(^1\Sigma)$  几乎不存在, 但即使在这种实验条件下, 在

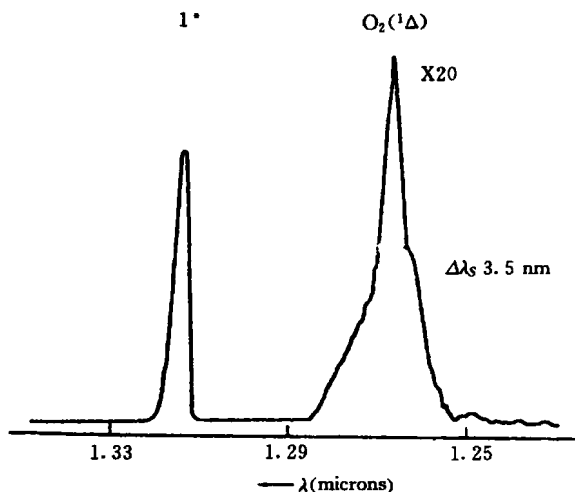


图 1-4  $O_2(^1\Delta) - I$  体系中  $O_2(^1\Delta)$  和  $I(^2P_{1/2})$  辐射信号的中分辨率光谱图

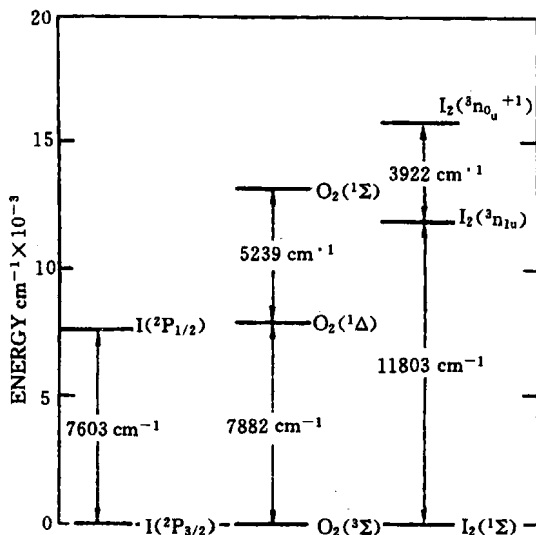
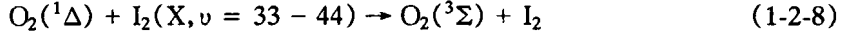
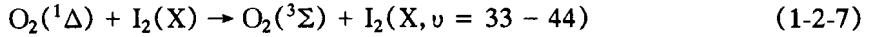


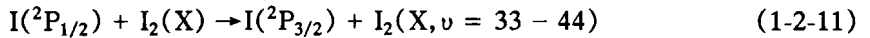
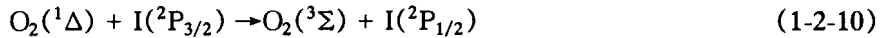
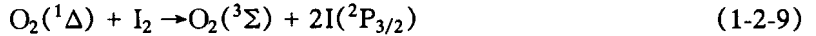
图 1-5 氧碘能级图

$O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中同样观测到了碘原子的存在, 这表明:  $O_2(^1\Sigma)$  的存在不是  $I_2$  解离的必要条件。

为了对  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中  $I_2$  解离过程进行很好的解释, Heidner 等做了大量的研究工作, 并提出了  $I_2$  解离的自动催化链反应机理:



$I_2$  表示处于  $A'(^2u)$ 、 $A(^1u)$ 、 $B(^0u^+)$  态的  $I_2$ 。



Heidner 等人提出的  $I_2$  解离动力学理论很好地解释了  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中  $I_2$  解离不需要  $O_2(^1\Sigma)$  的存在, 是目前普遍认可的结论。但是, 如果按 Heidner 提出的  $I_2$  解离过程对化学氧碘激光器进行动力学计算, 计算结果与实验结果出入比较大, 这说明 Heidner 理论也并非反映了  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中  $I_2$  解离的真实的动力学过程。到目前为止, 在  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中,  $I_2$  是如何解离成碘原子的过程仍然是一个谜。由于化学反应中的动力学传能过程选择性差, 传能通道比较多, 真实研究清楚  $O_2(^1\Delta) - I_2$  体系中  $I_2$  解离过程是十分艰巨的研究工作。

### 1-2-3 $O_2(^1\Delta) - I$ 传能动力学

从氧碘能级图 1-5 中可以看出,  $O_2(^1\Delta)$  与  $I(^2P_{1/2})$  的能隙只有  $279 \text{ cm}^{-1}$ , 两者的能级十分接近, 因此,  $O_2(^1\Delta) - I$  传能过程是近共振传能, 这一过程进行得很快, 具体的研究表明, 如果体系中不存在其它反应物种  $O_2(^1\Delta) - I$  传能将在微秒量级达到平衡, 由式(1-2-1)和式(1-2-2)可知, 当  $O_2(^1\Delta) - I$  传能达到平衡时, 满足关系:

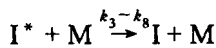
$$[O_2(^1\Sigma)][I(^2P_{1/2})] = K_{eq}[O_2(^1\Delta)][I(^2P_{3/2})] \quad (1-2-13)$$

式中  $K_{eq} = 0.75 \exp(402/T)$ , 进一步得到,

$$[I(^2P_{1/2})] = K_{eq} \frac{[O_2(^1\Delta_g)]}{[O_2(^3\Sigma_g)]} [I(^2P_{3/2})] \quad (1-2-14)$$

式中  $T$  为反应体系绝对温度,  $[M]$  表示反应物  $M$  的摩尔浓度, 室温条件下,  $K_{eq} = 2.9$ 。

实际上, 在化学氧碘激光器中, 由于多个反应物种的存在, 传能过程较为复杂。为了对化学氧碘激光器动力学传能过程有深入的认识, 有必要对  $O_2(^1\Delta) - I$  传能过程进行详细论述, 在化学氧碘激光器中,  $O_2(^1\Delta) - I$  传能过程所涉及到的主要动力学过程包括:



$O_2(^1\Delta_g)$	$k_5 = 1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$
I	$k_6 = 1.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$
$H_2O$	$k_7 = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$
$Cl_2$	$k_8 = 8.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$
$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \xrightarrow{k_9} O_2(^1\Sigma_g) + O_2(^3\Sigma_g)$	$k_9 = 2.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$
$O_2(^1\Delta_g) + I^* \xrightarrow{k_{10}} O_2(^1\Sigma_g) + I$	$k_{10} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$
$O_2(^1\Delta_g) + M \xrightarrow{k_{11} \sim k_{15}} O_2(^3\Sigma_g) + M$	
$M = O_2(^3\Sigma_g)$	$k_{11} = 1.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$
$H_2O$	$k_{12} = 4.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$
$Cl_2$	$k_{13} = 6.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$
$O_2(^1\Sigma_g) + H_2O \xrightarrow{k_{14}} O_2(^1\Delta_g) + H_2O$	$k_{14} = 6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$
$I^* \xrightarrow{\tau_0^{-1}} I + h\nu$	$\tau_0^{-1} = 7.8 \text{ s}^{-1}$

由此得到激发态碘原子的速率方程为:

$$\frac{d[I(^2P_{1/2})]}{dt} = k_1[O_2(^1\Delta_g)][I(^2P_{3/2})] - k_2[O_2(^3\Sigma_g)][I(^2P_{1/2})] - \tau_0^{-1}[I(^2P_{1/2})] - \left(\sum_{m=3}^8 k_m[M]\right)[I(^2P_{1/2})] \quad (1-2-15)$$

式中[M]表示组分M的摩尔浓度。在实际操作的连续波化学氧碘激光器中,最佳工作条件下,初始碘分子浓度仅为总氧浓度的1%左右,在这种实验条件下,以下两步假设是成立的:

① 碘分子近百分之百解离成碘原子,即满足关系,

$$[I(^2P_{3/2})] + [I(^2P_{1/2})] = 2[I_2] \quad (1-2-16)$$

② 在每次传能过程中, $O_2(^1\Delta)$ 浓度变化可以忽略,因此在方程(1-2-15)中 $O_2(^1\Delta)$ 、 $O_2(^3\Sigma)$ 浓度在每次碰撞传能过程中可以作为常数处理。鉴于以上假设,式(1-2-15)进一步演变为,

$$\frac{d[I(^2P_{1/2})]}{dt} = 2k_1[O_2(^1\Delta_g)][I_2] - \{k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)] + \tau_0^{-1} + \sum_{m=3}^8 k_m[M]\}[I(^2P_{1/2})] \quad (1-2-17)$$

$$\text{令: } \begin{cases} A = 2k_1[O_2(^1\Delta_g)][I_2] \\ B = k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)] + \tau_0^{-1} + \sum_{m=3}^8 k_m[M] \\ x = [I(^2P_{1/2})] \end{cases}$$

则可以得到,

$$dx/dt = A - Bx \quad (1-2-18)$$

求解方程(1-2-18)得到方程解为,

$$\frac{x - A/B}{x_0 - A/B} = e^{-Bt} \quad (1-2-19)$$

式中 $x_0$ 为初始 $I(^2P_{1/2})$ 的浓度,对连续波化学氧碘激光器, $x_0 = 0$ ,由此得到,

$$[I(^2P_{1/2})] = A/B(1 - \exp(-Bt)) \quad (1-2-20)$$

由上式可知, 当  $t \rightarrow \infty$  时,  $O_2(^1\Delta) - I$  传能趋于平衡状态, 平衡状态下,  $I(^2P_{1/2})$  浓度可以表示为,

$$[I(^2P_{1/2})]_e = \frac{A}{B} = \frac{2[I_2]k_1[O_2(^1\Delta_g)]}{k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)] + \tau_0^{-1} + \sum_{m=3}^8 k_m[M]} \quad (1-2-21)$$

传能平衡时间  $\tau_t$  可以表示为,

$$\tau_t = \frac{1}{B} = \frac{1}{k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)] + \tau_0^{-1} + \sum_{m=3}^8 k_m[M]} \quad (1-2-22)$$

利用前面给出的速率常数, 经过数量级估算可以证明,

$$k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)] \gg \tau_0^{-1} + \sum_{m=3}^8 k_m[M] \quad (1-2-23)$$

将式(1-2-23)代入式(1-2-21)和式(1-2-22)中可以得到,

$$[I(^2P_{1/2})]_e = \frac{2[I_2]k_1[O_2(^1\Delta_g)]}{k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)]} \quad (1-2-24)$$

$$\tau_t = \frac{1}{k_1[O_2(^1\Delta_g)] + k_2[O_2(^3\Sigma_g)]} \quad (1-2-25)$$

将式(1-2-16)还原到式(1-2-24)中得到  $O_2(^1\Delta) - I$  平衡状态下, 下述关系式成立,

$$k_1[I(^2P_{3/2})][O_2(^1\Delta_g)] = k_2[I(^2P_{3/2})][O_2(^3\Sigma_g)] \quad (1-2-26)$$

这同式(1-2-13)的结果是一致的。另外, 如果定义  $\eta$  为  $O_2(^1\Delta)$  的百分含量, 且  $[O_2] = [O_2(^3\Sigma)] + [O_2(^1\Delta)]$ , 则传能平衡时间  $\tau_t$  可以表示为:

$$\tau_t = \frac{1}{(k_1\eta + (1 - \eta)k_2)[O_2]} \quad (1-2-27)$$

在实际操作的化学氧碘激光器中, 氧的工作压力约为 133 Pa,  $O_2(^1\Delta)$  百分含量大约为 50%, 计算得到化学氧碘激光器中  $O_2(^1\Delta) - I$  传能平衡时间约为 0.6  $\mu s$ 。

#### 1-2-4 以 $O_2(^1\Delta)$ 为能源的碘激光器小信号增益以及工作阈值条件

如果以  $O_2(^1\Delta)$  为能源驱动碘原子在  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  之间产生布居反转, 当  $O_2(^1\Delta) - I$  传能达到平衡时, 下述关系成立。

$$[I(^2P_{1/2})] = K_{eg} \cdot \frac{O_2(^1\Delta_g)}{[O_2(^3\Sigma_g)]} [I(^2P_{3/2})] \quad (1-2-28)$$

式中  $K_{eq} = 0.75 \exp(402/T)$ 。将(1-2-28)代入到(1-2-12)中得到以  $O_2(^1\Delta)$  为驱动能源的碘原子激光器小信号增益表达式为,

$$G_{34} = \frac{7}{12} \sigma_{34} (K_{eg} \frac{[O_2(^1\Delta_g)]}{[O_2(^3\Sigma_g)]} - 0.5) [I(^2P_{3/2})] \quad (1-2-29)$$

假设进入光腔中的碘分子全部解离成碘原子, 即满足关系式(1-2-16), 且定义  $f = [O_2(^1\Delta)]/[O_2(^3\Sigma)]$ , 则上式进一步演变为,

$$G_{34} = \frac{7}{3} \sigma_{34} \frac{2K_{eq}f - 1}{K_{eq}f + 1} [I_2] \quad (1-2-30)$$



由(1-2-30)可知,如果实现以  $O_2(^1\Delta)$  为能源驱动的碘激光输出,必须满足条件  $G_{34} \geq 0$ ,由此可以得到,

$$f > \frac{2}{3} \exp(-402/T) \quad (1-2-31)$$

即  $\eta > (1 + 1.5 \exp(402/T))^{-1}$  (1-2-32)

当  $T = 300 \text{ K}$  时,由上式可以得到,  $\eta > 17\%$ ,这表明:要实现以  $O_2(^1\Delta)$  为驱动能源的碘原子激光输出,  $O_2(^1\Delta)$  的百分含量最小要达到 17%。因此,实现以  $O_2(^1\Delta)$  为驱动能源的碘原子激光输出,关键在于研究可高效发生  $O_2(^1\Delta)$  的方法。

## 1-3 化学氧碘激光器工作原理

### 1-3-1 $O_2(^1\Delta)$ 的发生方法

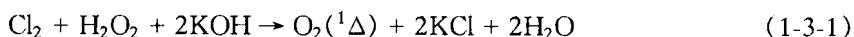
通常发生  $O_2(^1\Delta)$  的方法主要有:①微波法。②放电法。但是,这些方法发生  $O_2(^1\Delta)$  的效率最高只能达到约 10% 左右,远达不到引起碘原子布居反转所需最低的  $O_2(^1\Delta)$  百分含量。某些化学方法也可产生  $O_2(^1\Delta)$ ,如  $Cl_2$  与  $Ca(ClO)_2$  或  $CLFSO_3$  等反应可产生  $O_2(^1\Delta)$ ,但效率都不高。

高效发生  $O_2(^1\Delta)$  方法的实质性突破是由 Held 等人完成的。1978 年, Held 等人发现,将  $Cl_2$  通入  $H_2O_2$  碱溶液中,发生  $O_2(^1\Delta)$  的量子效率达到 100%,是一种高效的  $O_2(^1\Delta)$  发生源。在此工作的基础上, McDermott 等人利用这一反应体系,采用鼓泡式  $O_2(^1\Delta)$  发生器,在世界上首次成功地实现了以  $O_2(^1\Delta)$  为驱动能源的化学氧碘激光输出,使化学氧碘激光器的研究工作进入实质性突破阶段。

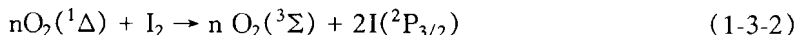
### 1-3-2 化学氧碘激光器工作原理

化学氧碘激光器的工作原理可以简单概括如下:

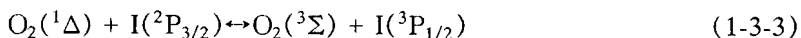
- 单重态  $O_2(^1\Delta)$  的化学发生过程,



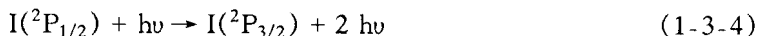
- 基态碘原子的产生过程,



- 近共振传能的泵浦过程,



- 激发态碘原子发生布居反转后的受激发射过程,



了解了以上化学氧碘激光器的工作原理,可以意识到化学氧碘激光器主要由以下部分组成:①单重态  $O_2(^1\Delta)$  发生器(包括除水冷井)。②碘蒸气发生器。③氧碘混合喷管。④光学谐振腔。