

文章编号: 1001-4322(2004)05-0560-03

Cl/ HN₃/ I₂ 全气相化学激光体系的 化学动力学模拟计算*

唐书凯, 多丽萍, 桑凤亭

(中国科学院 大连化学物理研究所 短波长化学激光国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 对 Cl/ HN₃/ I₂ 产生 NCl(a)/ I 激光的过程进行了化学动力学计算, 主要考察了 Cl, HN₃ 和 I₂ 的初始粒子数密度及其配比对小信号增益系数的影响。结果发现, 当温度为 400 K, 初始 Cl 粒子数密度为 1 × 10¹⁵, 1 × 10¹⁶ 和 1 × 10¹⁷ cm⁻³ 时, 小信号增益系数分别达到 1.6 × 10⁻⁴, 1.1 × 10⁻³ 和 1.1 × 10⁻² cm⁻¹, 获得最佳小信号增益系数的 HN₃ 和 I₂ 的初始粒子数密度分别为初始 Cl 粒子数密度的 1 ~ 2 倍和 2% ~ 4%。同时, 对 Cl, HN₃ 和 I₂ 配比对小信号增益系数和增益持续时间的影响进行了讨论。

关键词: 化学动力学计算; 小信号增益; Cl/ HN₃/ I₂; NCl(a)/ I 激光

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A

自从 Yang 和 Bower^[1] 1990 年观察到 NCl(a) + I 的传能后, 对 NCl(a) 泵浦 I 的全气相化学激光器的探索工作不断展开, 1995 年 Ray 和 Coombe 利用光解 CH₂I₂ 和 ClN₃ 的方法获得了脉冲 NCl(a)/ I 激光^[2], 1999 年 Henshaw 和 Madden 用直流放电产生的 F 分别置换 DCl 和 HI 得到 Cl 和 I 的方法, 获得 NCl(a)/ I 体系的增益为 0.02%^[3], 直到 2000 年, Henshaw 等人才真正获得了连续流动的 NCl(a)/ I 激光, 其激光输出功率为 180 mW^[4]。同时, 有关 NCl(a)/ I 激光体系的化学动力学过程得到了深入的研究^[5~7], 化学动力学数据逐渐得到完善, 这就有可能并且有必要对该体系进行全面的理论分析和模拟计算, 为实验提供参考数据, 提高实验效率。本文从化学动力学的角度, 对 Cl/ HN₃/ I₂ 产生 NCl(a)/ I 激光的过程进行了模拟计算。

1 数学计算模型

对于同时参加 n 个基元化学反应的物种 c , 其粒子数密度随时间的变化可以表示为

$$\frac{dN(c)}{dt} = \sum_{i=1}^n \pm c_i k_i N(a)_j$$

式中: $N(c)$ 为物种 c 的粒子数密度; c_i 为物种 c 参与第 i 个反应的分子数; k_i 为第 i 个反应的反应常数; $N(a)_j$ 为第 i 个反应中第 j 个反应物的粒子数密度; \pm 为第 i 个反应中第 j 个反应物参与反应的分子数。当 c 为反应物时, “ \pm ”取“-”, 当 c 为产物时, “ \pm ”取“+”。通过对上述微分方程积分, 可以得到物种 c 随时间的变化。如果是流动状态, 利用物种的粒子数密度的时间分布和流体的线速度, 可以进一步得到物种的空间分布。通过粒子数密度的时间或空间分布数据, 进一步计算出其它参数。对于我们的目标计算体系, 利用如下公式计算出小信号增益系数的时间或空间分布。

$$g = [N(I(^2P_{1/2})) - 0.5N(I(^2P_{3/2}))]$$

式中: g 为小信号增益系数, σ 为爱因斯坦受激辐射截面, $N(I(^2P_{1/2}))$ 和 $N(I(^2P_{3/2}))$ 分别为激发态碘原子和基态碘原子的粒子数密度。

2 计算结果与讨论

我们采用预混合模型, 根据表 1 列出的反应^[8,9], 对初始 Cl 粒子数密度为 1 × 10¹⁵, 1 × 10¹⁶ 和 1 × 10¹⁷ cm⁻³ 时的小信号增益系数进行了计算, 发现最佳的初始粒子数密度配比为: HN₃ 为 Cl 的 1 ~ 2 倍, I₂ 为 Cl 的 2% ~ 4%, 最大小信号增益系数分别达到 1.6 × 10⁻⁴, 1.1 × 10⁻³ 和 1.1 × 10⁻² cm⁻¹。图 1 给出了初始 Cl 粒子数密度分别为 1 × 10¹⁶ 和 1 × 10¹⁷ cm⁻³ 时, 对 HN₃ 和 I₂ 量进行优化获得的最大小信号增益系数情况。

* 收稿日期: 2003-09-22; 修订日期: 2004-02-06

基金项目: 中科院大连化学物理研究所青年创新基金资助课题

作者简介: 唐书凯(1972—), 男, 博士研究生, 研究方向为短波长化学激光; 大连市 110 信箱; E-mail: shukaitang@hotmail.com。

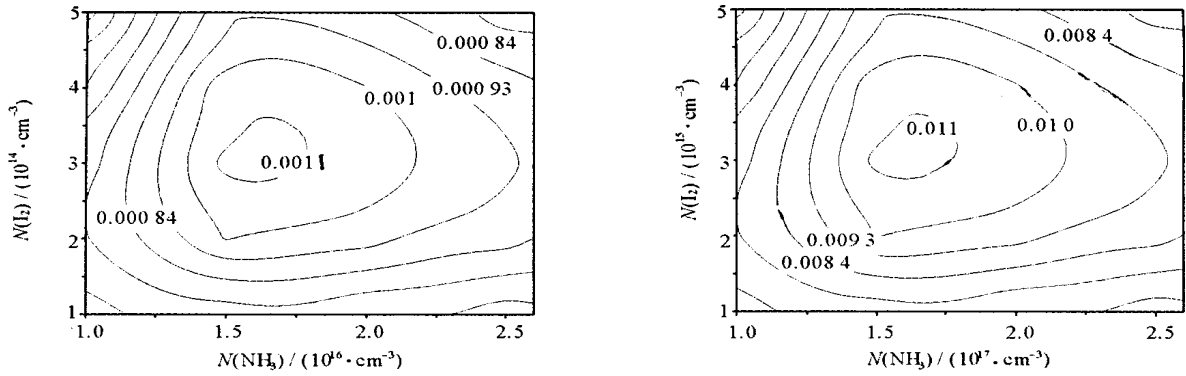


Fig.1 Maximum coefficient of small-signal gain vs initial density of HN₃ and I₂

图 1 最大小信号增益系数与 HN₃ 和 I₂ 初始粒子数密度的关系

表 1 预混合模型中的化学反应式及反应常数

Table 1 Relevant chemical reactions and the reaction rate constants

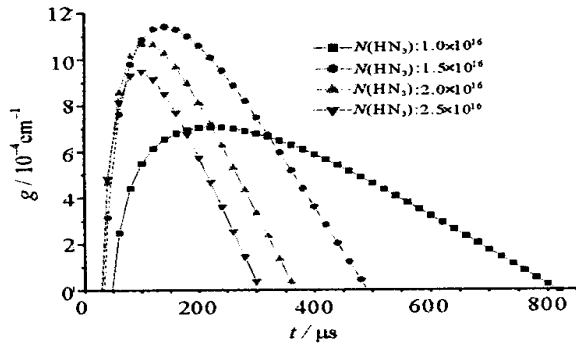
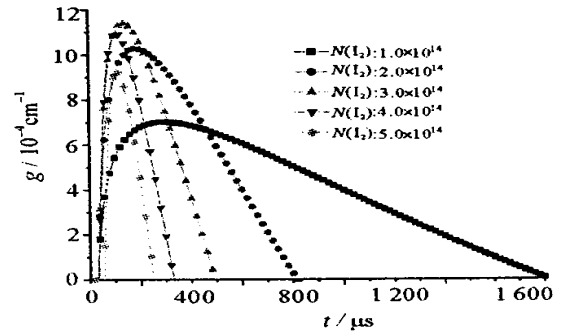
(1) Cl + I ₂ → ICl + I(² P _{3/2})	$k_1 = 2.0 \times 10^{-10}$	(18) NCl(a) + Cl ₂ → NCl(x) + Cl ₂	$k_{18} = 4.0 \times 10^{-13}$
(2) Cl + ICl → Cl ₂ + I(² P _{3/2})	$k_2 = 8.0 \times 10^{-12}$	(19) NCl(a) + HCl → NCl(x) + HCl	$k_{19} = 1.3 \times 10^{-14}$
(3) Cl + HN ₃ → HCl + N ₃	$k_3 = 5.5 \times 10^{-12}$	(20) NCl(a) + I ₂ [*] → NCl(x) + I(² P _{3/2}) + I(² P _{3/2})	$k_{20} = 3.0 \times 10^{-10}$
(4) Cl + N ₃ → NCl(x) + N ₂	$k_4 = 0.5 \times 10^{-11}$	(21) NCl(b) + Cl → NCl(a) + Cl	$k_{21} = 3.6 \times 10^{-14}$
(5) Cl + N ₃ → NCl(a) + N ₂	$k_5 = 1.5 \times 10^{-11}$	(22) NCl(b) + Cl ₂ → NCl(a) + Cl ₂	$k_{22} = 1.8 \times 10^{-12}$
(6) Cl + N ₃ → NCl(b) + N ₂	$k_6 = 4.0 \times 10^{-13}$	(23) NCl(b) + HCl → NCl(a) + HCl	$k_{23} = 3.6 \times 10^{-14}$
(7) NCl(a) + I(² P _{3/2}) → NCl(x) + I(² P _{1/2})	$k_7 = 2.2 \times 10^{-11}$	(24) NCl(b) + ICl → NCl(a) + ICl	$k_{24} = 7.2 \times 10^{-12}$
(8) NCl(a) + I(² P _{3/2}) → NCl(x) + I(² P _{3/2})	$k_8 = 9.4 \times 10^{-12}$	(25) I(² P _{1/2}) + Cl → I(² P _{3/2}) + Cl	$k_{25} = 1.5 \times 10^{-11}$
(9) NCl(a) → NCl(x) + h (1 077nm)	$k_9 = 0.5$	(26) I(² P _{1/2}) + Cl ₂ → I(² P _{3/2}) + Cl ₂	$k_{26} = 2.0 \times 10^{-14}$
(10) I(² P _{1/2}) → I(² P _{3/2}) + h (1 315nm)	$k_{10} = 7.8$	(27) I(² P _{1/2}) + I ₂ → I(² P _{3/2}) + I ₂ [*]	$k_{27} = 3.6 \times 10^{-11}$
(11) N ₃ + N ₃ → N ₂ + N ₂ + N ₂	$k_{11} = 3.0 \times 10^{-12}$	(28) I(² P _{1/2}) + HCl → I(² P _{3/2}) + HCl	$k_{28} = 1.4 \times 10^{-14}$
(12) NCl(x) + NCl(x) → N ₂ + Cl + Cl	$k_{12} = 8.1 \times 10^{-12}$	(29) I(² P _{1/2}) + ICl → I(² P _{3/2}) + ICl	$k_{29} = 2.3 \times 10^{-11}$
(13) NCl(a) + NCl(a) → NCl(b) + NCl(x)	$k_{13} = 1.5 \times 10^{-13}$	(30) I(² P _{1/2}) + NCl(x) → I(² P _{3/2}) + NCl(a)	$k_{30} = 1.0 \times 10^{-12}$
(14) NCl(a) + NCl(a) → N ₂ + Cl + Cl	$k_{14} = 7.1 \times 10^{-12}$	(31) Cl + Cl + Cl → Cl ₂ + Cl	$k_{31} = 3.6 \times 10^{-34}$
(15) NCl(a) + NCl(a) → N ₂ [*] + Cl + Cl	$k_{15} = 8.0 \times 10^{-12}$	(32) Cl + Cl + Cl ₂ → Cl ₂ + Cl ₂	$k_{32} = 1.8 \times 10^{-34}$
(16) NCl(a) + NCl(a) → products	$k_{16} = 7.2 \times 10^{-12}$	(33) I(² P _{3/2}) + I(² P _{3/2}) + I ₂ → I ₂ + I ₂	$k_{33} = 7.0 \times 10^{-31}$
(17) NCl(a) + Cl → NCl(x) + Cl	$k_{17} = 1.0 \times 10^{-12}$	(34) I(² P _{3/2}) + I(² P _{3/2}) + I(² P _{3/2}) → I ₂ + I(² P _{3/2})	$k_{34} = 1.0 \times 10^{-30}$

注: 反应常数 k 的单位, 单分子反应为 s^{-1} , 双分子反应为 $cm^3 s^{-1}$, 三分子反应为 $cm^6 s^{-1}$ 。

我们同时发现, 增益系数和增益持续时间(增益系数大于 0 的时间)与初始粒子数密度关系密切, 总体上讲, 增益系数的大小随着初始 Cl 粒子数密度的升高基本呈线性增加趋势, 而增益持续时间随着初始 Cl 粒子数密度的升高而大幅度降低。为了考察小信号增益系数和增益持续时间与 HN₃ 和 I₂ 的关系, 对初始 Cl 粒子数密度为 $1 \times 10^{16} cm^{-3}$ 时的情况做了计算, 图 2, 3 分别给出了不同的 HN₃ 和 I₂ 初始粒子数密度下增益系数随时间的分布。从图中可以看出, 增益系数和增益持续时间对 HN₃ 和 I₂ 的初始粒子数密度依赖很大, HN₃ 和 I₂ 初始粒子数密度的可变空间很小。当 HN₃ 或 I₂ 的初始粒子数密度比最佳值小时, 尽管不能获得最大的增益系数, 但能获得较大的增益持续时间; 而比最佳值更大时, 不仅不能获得较大的增益系数, 同时增益持续时间也变得很小。增益系数和增益持续时间对组分配比的敏感性给实验中各组分的计量和控制提出了更高的要求, 同时, 实验过程中的混合效率等因素使问题更加复杂化。

3 结论

对于 Cl/ HN₃/ I₂ 产生 NCl(a)/ I 的激光体系, 当温度为 400 K 时, 获得最佳增益系数的初始粒子数密度配比如下: HN₃ 为 Cl 的 1~2 倍, I₂ 为 Cl 的 2%~4%, 当初始 Cl 粒子数密度为 1×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} cm^{-3}$

Fig. 2 Coefficient of small-signal gain vs initial density of HN_3 图 2 初始 HN_3 粒子数密度对小信号增益系数的影响Fig. 3 Coefficient of small-signal gain vs initial density of I_2 图 3 初始 I_2 粒子数密度对小信号增益系数的影响

时,增益系数分别达到 1.6×10^{-4} , 1.1×10^{-3} 和 $1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ 。提高初始 Cl 粒子数密度是提高增益系数的关键,同时,由于增益系数和增益持续时间对组分配比的敏感性,精确计量和控制各组分的粒子数密度成为获得较大增益系数和增益持续时间的必要条件。

参考文献:

- [1] Yang T T, Bower R D. $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$ produced from the energy transfer from $\text{NCl}(\text{a})$ to $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$ [A]. Proc of SPIE[C], 1990, **1225**:430—438.
- [2] Ray A T, Coombe R D. An I^+ laser pumped by $\text{NCl}(\text{a})$ [J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**:7849—7852.
- [3] Henshaw T L, Madden T J, Herbelin J M, et al. Measurement of gain on the $1.315\mu\text{m}$ transition of atomic iodine produced from the $\text{NCl}(\text{a}) + \text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$ energy transfer reaction [A]. Proc of SPIE[C], 1999, **3612**:147—156.
- [4] Henshaw T L, Manke II G C, Madden T J, et al. A new energy transfer chemical laser at $1.315\mu\text{m}$ [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **325**:537—544.
- [5] Manke II G C, Seter D W. Kinetics of $\text{NCl}(\text{a}$ and $\text{b})$ generation: The $\text{Cl} + \text{N}_3$ rate constant, the $\text{NCl}(\text{a})$ product branching fraction, and quenching of $\text{NCl}(\text{a})$ by F and Cl atoms [J]. *J Phys Chem A*, 1998, **102**:7257—7266.
- [6] Henshaw T L, Herrera S D, Haggquist G W, et al. Kinetics of $\text{NCl}(\text{a})$ via photodissociation of ClN_3 [J]. *J Phys Chem A*, 1997, **101**:4048—4056.
- [7] Hewett K J, Manke II G C, Seter D W, et al. Quenching rate constants of $\text{NCl}(\text{a})$ at room temperature [J]. *J Phys Chem A*, 2000, **104**(3): 539—551.
- [8] 多丽萍, 李国富, 李健, 等. $\text{NCl}(\text{a})$ 泵浦碘原子化学激光综述及可行性分析 [J]. 量子电子学报, 2001, **18**(5): 385—390. (Duo L P, Li G F, Li J, et al. Review and possibility of a chemical iodine laser pumped by $\text{NCl}(\text{a})$. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2001, **18**(5): 385—390)
- [9] Madden T J, Henshaw T L, Manke II G C, et al. A model for the $\text{NCl}(\text{a})$ -I transfer chemical laser [A]. 31st AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference [C]. Denver, CO, USA, 2000.

Chemical kinetics simulation for $\text{Cl}/\text{HN}_3/\text{I}_2$ laser

TANG Shu-kai, DUO Li-ping, SANG Feng-ting

(Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 110, Dalian 116023, China)

Abstract: The chemical kinetics of $\text{Cl}/\text{HN}_3/\text{I}_2$ laser has been simulated and the effect of the density of Cl , HN_3 and I_2 on small-signal gain has been obtained and discussed. The results show that the coefficient of small-signal gain could be 1.6×10^{-4} , 1.1×10^{-3} and $1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ at 400 K when the initial density of Cl was 1×10^{15} , 1×10^{16} and $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ respectively, the initial density of HN_3 and I_2 for an optimal coefficient of small-signal gain should be 1~2 times and 2%~4% of the initial density of Cl respectively.

Key words: Chemical kinetics simulation; Small-signal gain; $\text{Cl}/\text{HN}_3/\text{I}_2$; $\text{NCl}(\text{a})/\text{I}$ laser