

О РОЛИ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛАЗЕРАХ

А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин

Перспективность сочетания химических реакций горения и рекомбинации молекул с газодинамикой для лазеров отмечалась в работах /1,2/. При некоторых режимах охлаждения рекомбинация может существенно замедлять скорость колебательной релаксации в расширяющемся газе /3/. Однако в целом до настоящего времени не уделялось должного внимания рекомбинационным процессам в молекулярных лазерах. Поэтому представляет интерес понять роль таких процессов в газодинамических лазерах, выявить возможности использования рекомбинации как одной из химических реакций для создания инверсной заселенности.

Для газодинамических лазеров теоретический анализ как для разлета из сопла /4,5/, так и для свободного разлета из щели /1/ проводился без учета диссоциированных молекул. Однако при температурах, превышающих $2500^{\circ} - 3000^{\circ}$, молекулы CO_2 оказываются уже частично диссоциированными на CO и O . Поэтому для исследования инверсной заселенности в рабочей зоне газодинамического лазера необходимо наряду с колебательной релаксацией и газовой динамикой учитывать и рекомбинационные процессы. Будем считать, что объем V и температура T смеси газов $\text{CO}_2 + \text{He}$ при расширении в вакуум меняются по закону

$$V \sim \frac{R_0 + \frac{2}{\delta - 1} ct}{R_0}; \quad T = T_0 \left(\frac{R_0}{R_0 + \frac{2}{\delta - 1} ct} \right)^{\delta - 1} \quad (1)$$

Здесь R_0 - начальный характерный размер газа, T_0 - начальная температура, γ - эффективный показатель адиабаты, c - скорость звука в газе, t - время. Предположим также, что деформационный и симметричный типы колебания CO_2 имеют колебательную температуру, равную температуре газа T (что выполняется при добавлении соответствующего количества He, увеличивающего скорость релаксации этих типов колебаний). Тогда в рамках модели обрезанного гармонического осциллятора для среднего числа колебательных квантов ϵ асимметрического типа колебаний CO_2 и для концентрации молекул N_{CO_2} имеем уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon}{dt} = & -(\epsilon - \epsilon_0) \frac{1}{\alpha} \left(\sum_i w_i N_i \right) \left(1 + \frac{2c}{\gamma - 1 R_0} t \right)^{-1} + \\ & + \left(\frac{D\beta}{E_3} - \epsilon \right) \frac{1}{\alpha} \frac{1}{N_{\text{CO}_2}} \frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = & \left(1 + \frac{2c}{\gamma - 1 R_0} t \right)^{-2} N_{\text{CO}} N_0 \sum_i k_i^+ N_i - \\ & - N_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{2c}{\gamma - 1 R_0} t \right)^{-1} \left(\sum_i k_i^- N_i \right) \exp \left[- \left(\frac{D}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3} \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Здесь ϵ_0 - значение ϵ при температуре T ; w_i , k_i^+ , k_i^- - вероятности колебательной релаксации и равновесные константы скоростей рекомбинации и диссоциации при столкновениях с различными частицами i , индекс i соответствует CO_2 , CO , O_2 , O , He; плотности N_i относятся к начальному объему при $t = 0$; D - энергия диссоциации молекул CO_2 ; E_3 и T_3 - энергия колебательного кванта и температура асимметрического ко-

лебания CO_2 ; β - множитель, учитывающий эффективность рекомбинации в асимметрический тип колебаний. Поскольку для β в настоящее время нет надежного значения, при расчетах предполагалась одинаковой эффективностью рекомбинации в различные колебательные моды: $\beta \approx 1/4$. Колебательный обмен CO_2 и CO считается самым быстрым процессом и учитывается в (2) множителем $\alpha / 8$

$$\alpha = 1 + \exp\left(\frac{E_{\text{CO}} - E_3}{kT}\right) \left[(\epsilon + 1) \exp\left(\frac{E_{\text{CO}} - E_3}{kT}\right) - \epsilon \right]^{-2} \frac{N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}_2}}. \quad (3)$$

Уравнения (2) совместно с (3) решались на ЭВМ, причем величины и температурные зависимости для W_1 , k_1^+ , k_1^- брались из экспериментальных данных, а недостающие значения W_1 рассчитывались по известной методике Герцфельда.

Для начальных условий рассматривалось два случая:

- а) полное термодинамическое равновесие в момент $t = 0$,
- б) начальная неравновесность по концентрациям частиц; при этом предполагался избыток молекул CO^{*1} .

Результаты расчета показали, что при разлете из состояния полного термодинамического равновесия подкачка энергии в асимметрический тип колебаний CO_2 за счет рекомбинации не является эффективной. При $T_0 \leq 3500^\circ$ это связано с быстрой химической закалкой, обусловленной падением плотности частиц; при $T \geq 4000^\circ$ - с большой скоростью изменения колебательной температуры T_3 , что препятствует возникновению отрыва T_3 от T , необходимого для образования инверсии. Влияние начальной степени равновесной диссоциации на кинетику релаксации и инверсную заселенность сводится к некоторому уменьшению молекул CO_2 и к изменению эффективного времени τ_{00*1} релаксации

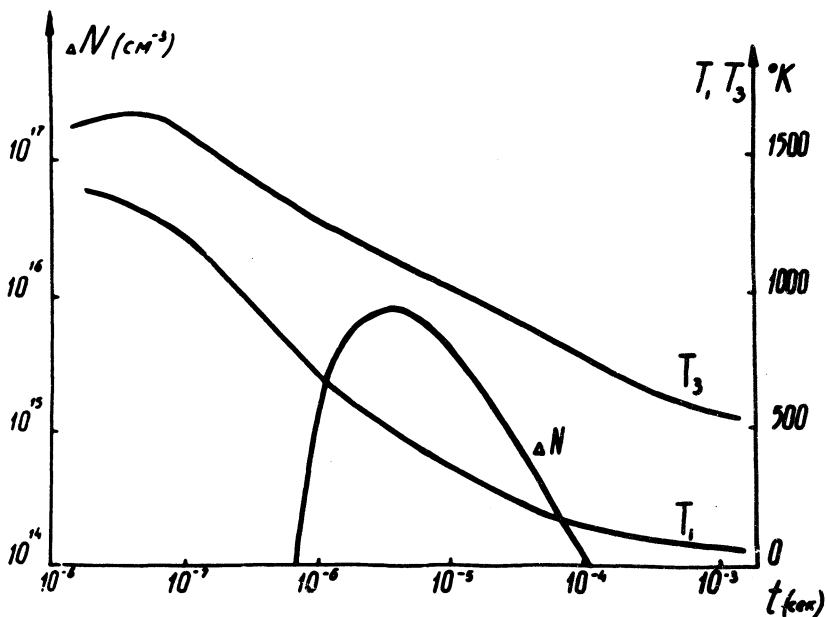
*) Это можно осуществить смешением потоков частично диссоциированных молекул CO_2 и молекул CO .

асимметрической моды за счет обмена с СО (множитель α в уравнении (2)) и непосредственного разрушения уровня 00^0_1 при столкновении с СО и О. Так при $T_3 = 1000^\circ$, $T = 300^\circ$ время релаксации в диссоциированном CO_2 уменьшается в n раз, где

$$n = \left(w_0 \frac{N_0}{N_{\text{CO}_2}} + w_{\text{CO}} \frac{N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}_2}} + w_{\text{He}} \frac{N_{\text{He}}}{N_{\text{CO}_2}} + w_{\text{CO}_2} \right) \times \\ \times \left[\left(w_{\text{He}} \frac{N_{\text{He}}}{N_{\text{CO}_2}} + w_{\text{CO}_2} \right) \left(1 + 3 \frac{N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}_2}} \right) \right]^{-1}.$$

При $\frac{N_0}{N_{\text{CO}_2}} \approx \frac{N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}_2}} \approx 1$, $\frac{N_{\text{He}}}{N_{\text{CO}_2}} \approx 10$ получим $n \sim 3$.

Для случая начальной неравновесности по концентрациям, когда количество СО превышает равновесное значение, соответствующее температуре T_0 , в ходе разлета существует неравновесие как по температуре, так и по концентрации. Это может существенно сместить равновесие реакции $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$ вправо, так что рекомбинация будет давать существенную накачку энергии в асимметрический тип колебания CO_2 . Рис. 1 иллюстрирует влияние начальной неравновесности по концентрациям на релаксацию T_3 . Видно, что уже на начальном этапе разлета, когда концентрации частиц еще велики, разрыв между T и T_3 может быть значительным. При понижении начальной температуры этот разрыв увеличивается. Весьма существенно, что инверсия в такой системе может быть получена при высоких давлениях, что позволяет повысить эффективность газодинамических лазеров. Заметим, что вопросы газодинамики здесь становятся нетривиальными. Свободный разлет теряет свои преимущества перед расширением через сопло за счет слишком быстрого изменения концентрации частиц. Выбор оптимальных



Р и с. 1. Зависимости температур T , T_3 и инверсной заселенности ΔN уровней $00^0_1 - 02^0_0$ CO_2 от времени $T = 1500^\circ\text{K}$, $R_0 = 0,1$ см, $\gamma = 1,3$, $\beta = 0,25$, $[\text{N}_{\text{CO}}/(\text{N}_{\text{CO}} + \text{N}_{\text{CO}_2})]_0 = 0,9$, $(\text{N}_{\text{CO}}/\text{N}_0)_0 = 9$, $(\text{N}_{\text{He}}/\text{N}_{\text{CO}_2})_0 = 91$, $P_{\text{обм}}^0 = 162,8$ атм

условий расширения требует дальнейшего исследования.

Рассмотренная выше схема газодинамического лазера с дополнительной неравновесностью по концентрациям может быть названа химико-газодинамическим лазером. Весьма интересен ее предельный случай — чисто химический рекомбинационный лазер (неравновесность по концентрации). Следует отметить две особенности рекомбинации как химической реакции: во-первых, почти вся энергия реакции, равная энергии диссоциации (для многих молекул являющаяся большой величиной ≈ 5 эв), выделяется в виде колебательной, во-вторых, реакция является тримолекулярной, и ее скорость сильно зависит от давления газа.

Рассмотрим вытекающие из этих особенностей возможности использования рекомбинации для создания инверсной заселенности путем получения высоких колебательных температур при больших давлениях газа. Пусть молекулы XY образуются по реакции



Для анализа качественных особенностей будем для простоты полагать температуру газа постоянной, а начальную концентрацию $[X_0] \gg [Y_0]$, так что в ходе реакции $[X] \approx \text{const} = [X_0]$. Тогда для концентраций $[XY]$ и $[Y]$ имеем

$$\frac{d[XY]}{dt} = - \frac{d[Y]}{dt} = k^+ [X_0] [M] [Y]. \quad (5)$$

Диссоциацию в (5) можно не учитывать, так как при $[X_0] \gg [Y_0]$ и сравнительно невысоких температурах равновесие в (4) сильно сдвинуто вправо. Пусть в начальный момент $[XY]_0 = 0$, тогда из (5) получаем

$$[XY] = [Y_0] [1 - \exp(-t/\tau_p)]; \quad \tau_p^{-1} = k^+ [X_0] [M]. \quad (6)$$

Уравнение колебательной релаксации, подобно (2), имеет вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\tau_v} + \left(\frac{D}{h\nu} - \varepsilon \right) \frac{d[XY]}{[XY] dt}. \quad (7)$$

Время колебательной релаксации τ_v определяется концентрацией $[X_0]$ (или $[M]$) и не меняется во времени $\tau_v^{-1} = k_v[X_0]$ (поскольку $[X_0] \gg [Y]$, $[XY]$ и $T = \text{const}$).

Из (7) с учетом (5) и (6) получаем

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{1 - \exp(-t/\tau_v)}{1 - \exp(-t/\tau_p)} + \frac{\frac{D}{h\nu} \tau_v - \varepsilon_0 \tau_p}{\tau_p - \tau_v} \frac{\exp(-t/\tau_p) - \exp(-t/\tau_v)}{1 - \exp(-t/\tau_p)}, \quad (8)$$

где ν - частота колебаний молекулы XY. Значение ε определяет колебательную температуру в XY и, следовательно, возможность создания инверсной заселенности. Величина колебательной энергии E в единице объема, ответственная за абсолютное значение этой инверсной заселенности и мощность генерации, равна

$$E = \varepsilon \cdot h\nu [XY] = h\nu [Y_0] \left[\varepsilon_0 (1 - \exp(-t/\tau_v)) + \frac{\frac{D}{h\nu} \tau_v - \varepsilon_0 \tau_p}{\tau_p - \tau_v} (\exp(-t/\tau_p) - \exp(-t/\tau_v)) \right] \quad (9)$$

E является немонотонной функцией времени. Максимальное ее значение достигается в момент времени

$$t_1 = \frac{\tau_p \tau_v}{\tau_p - \tau_v} \ln \left[\frac{\tau_p}{\tau_v} \left(1 + \frac{\tau_p - \tau_v}{\frac{D}{h\nu} \tau_v - \varepsilon_0 \tau_p} \varepsilon_0 \right) \right] \quad (10)$$

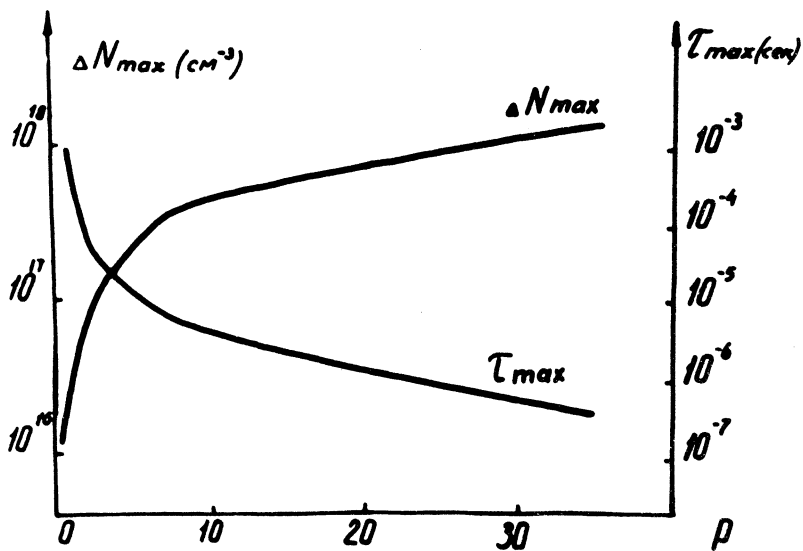
Если $\varepsilon_0 \ll 1$,

$$E_{\max} = D[Y_0] \frac{1}{x-1} \left(x^{\frac{1}{1-x}} - x^{\frac{x}{1-x}} \right); \quad x = \frac{\tau_p}{\tau_v} = \frac{k_v}{k^+[M]}. \quad (11)$$

При $x \ll 1$, $E_{\max} \sim D[Y_0]$, при $x \gg 1$ $E_{\max} \sim D[Y_0] x^{-1}$

Увеличивая общую концентрацию частиц, т.е. уменьшая x , можно в принципе получить большие значения E и, следовательно, большие удельные мощности генерации. Следует отметить, однако, что при этом времена существования неравновесной энергии E уменьшаются, поэтому требования к скорости слияния потоков возрастают. В случае бимолекулярной реакции параметр x от давления практически не зависит, и E_{\max} определяется только температурой. Так, для реакции $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$, протекающей при избытке H_2 при $T \approx 500^\circ K$; $x \approx 10^5 P_{10}$, где P_{10} - вероятность (на одно столкновение) релаксации HF^* при столкновении с H_2 . При $P_{10} \sim 10^{-3}$, $x \approx 10^2$ $E_{\max} \leq 10^{-2} E_{\text{хим}}[F_0]$ ($E_{\text{хим}}$ - энергия реакции, выделяющаяся в виде колебательной). В случае же рекомбинации $CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$ при избытке CO и $T \approx 500^\circ$ $x \approx 2 \cdot 10^{20} / [CO]$. При $[CO] \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для энергии, запасенной в CO и CO_2 (в предположении быстрого колебательного обмена), получаем $E_{\max} \sim 5 \cdot 10^{-2} \rho D [O_0]$.

Для рекомбинации CO в CO_2 на ЭВМ решались уравнения для θ и N_{CO_2} , аналогичные (2), но в предположении постоянного объема реагирующих частиц $T = \text{const}$. Рис. 2 иллюстрирует зависимость возникающей в CO_2 максимальной инверсной заселенности от общего давления. Видно, что получаемые инверсии могут быть значительны. Времена достижения максимальной инверсии при $P_{\text{общ}} \leq 5$ атм не являются жесткими. Практическая реализация рекомбинационного химического лазера на CO_2 может быть осуществлена слиянием потоков холодного газа CO с меньшим количеством горячего диссоциированного кислорода; при этом важно обеспечить отсутствие паров воды. Инверсная заселен-



Р и с. 2. Зависимость максимальной инверсии ΔN_{max} уровней $00^0_1 - 02^0_0$ CO_2 и времени ее достижения от общего давления смеси $P_{\text{общ}}$. $T = 300^\circ\text{K}$, $\beta = 0,25$, $[N_{\text{CO}}/(N_{\text{CO}} + N_{\text{CO}_2})]_0 \approx 0,9$, $(N_{\text{He}}/N_{\text{CO}_2}) \approx 100$, $(N_{\text{CO}}/N_0)_0 \approx 9$.

ность при этом может достигать величины более 10^{17} см⁻³, однако для дальнейшей конкретизации требуется уточнение величины β .

Для газодинамических лазеров создание дополнительной неравновесности (кроме неравновесности по температуре) создает возможности увеличения инверсии с повышением плотности. Наряду с созданием неравновесности за счет сочетания реакции горения и газодинамики /2/, перекачки энергии между молекулами при нерезонансном колебательном обмене /6/, представляет интерес и начальная неравновесность по концентрациям. При этом выбор конкретных оптимальных схем для неравновесных газовых потоков требует дальнейшего исследования.

Поступила в редакцию
4 марта 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин. ЖЭТФ, 57, 585 (1969).
2. А. С. Бирюков, Л. А. Шелепин. ЖТФ, 12, 2575 (1970).
3. Н. М. Кузнецов. ТВТ, 4, 282 (1966).
4. В. К. Конюхов, А. М. Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 3, 436 (1966).
5. Н. Г. Басов, Г. В. Михайлов, А. Н. Ораевский, В. А. Шеглов. ЖТФ, 38, 2031 (1968).
6. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. ЖЭТФ, 60, 102 (1971).