

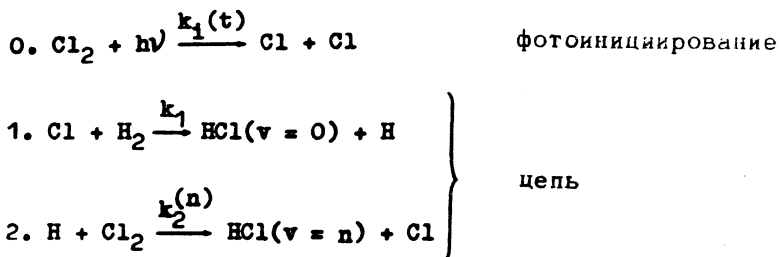
ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ ЛАЗЕРЕ НА ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

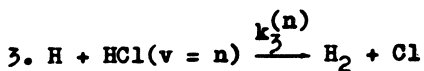
В. И. Горшков, В. В. Громов, В. И. Игошин,
Е. Л. Кошелев, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский

1. Появление химических лазеров дает возможность по-новому подойти к исследованию таких быстропротекающих неравновесных процессов в газах, как колебательное химическое возбуждение и колебательная релаксация. Основной целью настоящей работы является определение скорости колебательно-колебательного обмена энергией в хлористом водороде. Для этого нами была разработана методика измерений, суть которой состоит в следующем. Экспериментальная установка включает два химических лазера на $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Один из них работает в режиме генерации, другой — как усилитель. Система поджига импульсных ламп накачки позволяет включать генератор спустя некоторый контролируемый промежуток времени после включения усилителя. Луч лазера проходит через всю длину реакционного объема усилительной установки. Так как заселенность колебательно-вращательных уровней HCl в усилительной трубке до прохождения лазерного излучения определяется столкновительными процессами, то анализируя усиление смеси в серии опытов с увеличивающимся временным интервалом между началом реакции в усилителе и "спектроимпульсом" лазера, удается измерить скорость колебательной релаксации в HCl . Интерпретация результатов измерений осуществлялась на основе кинетической модели лазера на $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, разработанной в /1/.

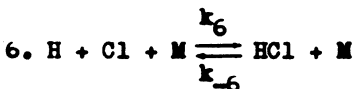
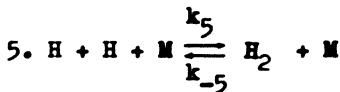
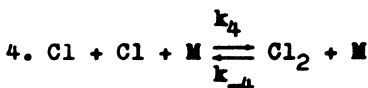
2. Реакционным рабочим объемом генератора служила кварцевая трубка, герметизированная плоскопараллельными пластинами из LiF , установленными под углом Брюстера. Резонатор образован зеркалами с диэлектрическим покрытием, одно из которых плоское, другое – сферическое. Усилитель выполнен из кварцевой трубки длиной 180 см, диаметром 3 см. Система генератора и усилителя откачивалась до 10^{-5} тор, после чего заполнялась реагентами Cl_2 и H_2 , предварительно очищенными. В качестве источника света для иницирования реакции использовались ксеноновые лампы с длиной светящейся части, соответствующей длинам реакционных объемов. Длительность светового импульса накачки в усилителе равна 180 мксек при энергии накачки 250 Дж. Для контроля спектрального состава лазерного излучения применялся призмный монохроматор с призмой из LiF или NaCl . Излучение генератора фокусировалось линзой из LiF на входную щель монохроматора, после чего с помощью полупрозрачного зеркала часть излучения регистрировалась приемником из GeAu , а другая часть проходила через усилитель и регистрировалась вторым приемником из GeAu . Система длиннофокусных линз обеспечивала аксиальность лазерного пучка, проходящего через усилитель. Энергия зондирующего "спектроимпульса" ослаблялась до 3 + 4% от полной энергии излучения генератора.

3. Используемая нами кинетическая модель химического лазера на $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ описывается совокупностью следующих элементарных процессов:

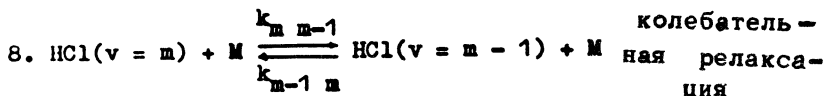
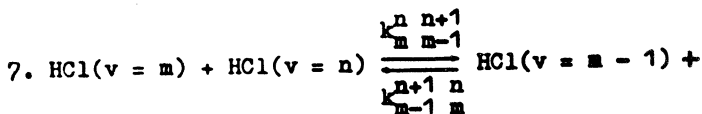




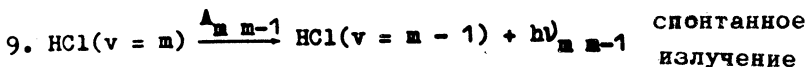
ингибирование продук-
том



обрыв цепи и термичес-
кая диссоциация



колебатель-
ная релакса-
ция



спонтанное
излучение

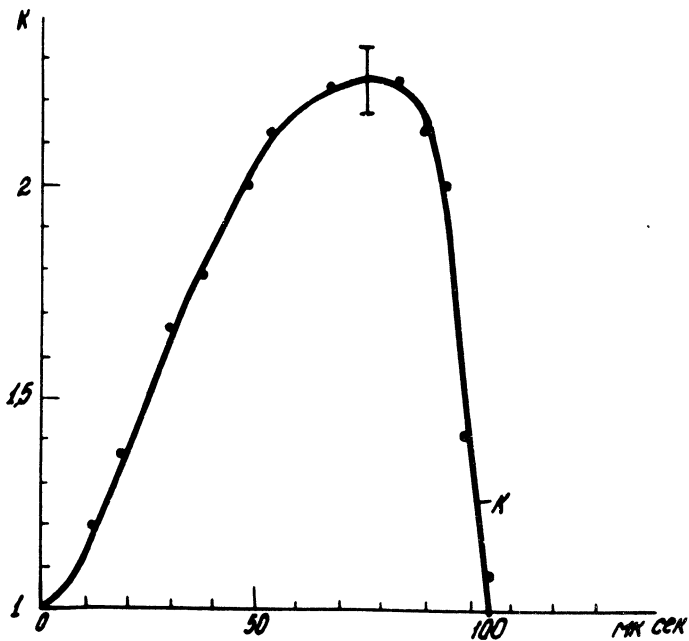
Константы скоростей элементарных химических актов k_1, k_2, k_3 взяты из работ /2,3/, $k_4, k_5, k_6, k_{-4}, k_{-5}, k_{-6}$ из работы /4/. Индивидуальные константы скорос-

теи заселения колебательных уровней $\text{HCl} \left(k_2 = \sum_n k_2^{(4)} \right)$

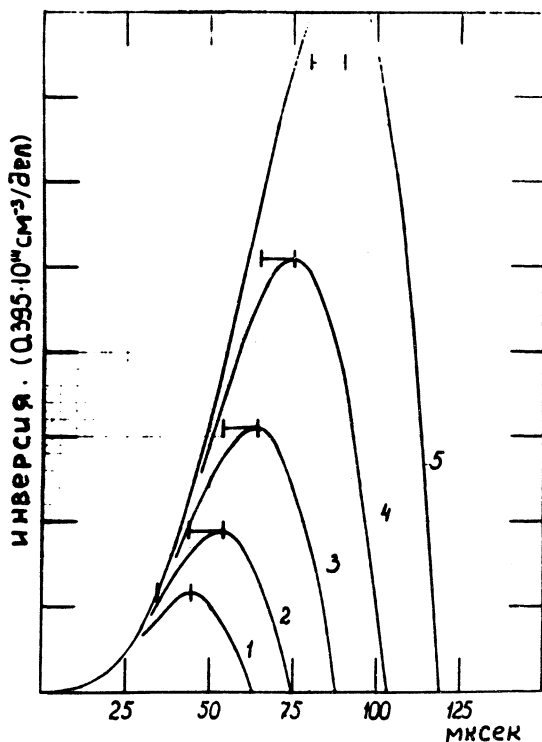
были взяты в соответствии с данными /5/. Температурная зависимость констант скоростей колебательно-колебательного и колебательно-поступательного переноса энергии рассчитана по методу Шварца-Славского-Герцфельда /6/. Абсолютные значения k_{m-1} отож-

дествлялись с данными /7/. Влияние варьирования $k_n^{\frac{n}{n+1}}$ обсуждается ниже. Зависимость от времени инициирующего излучения описывалась функцией $k_1(t) = \gamma_1 \text{tex} x(-\gamma_2 t)$. В расчетах принимался во внимание тепловой баланс в системе.

4. Экспериментальная временная зависимость коэффициента усиления для одного прохода зондирующего импульса через усиливающую среду представлена на рис. 1. Рис.2 иллюстрирует результаты машинного расчета временного хода инверсии населенностей по переходу $v = 2 \rightarrow v = 1$ в НС1. Семейство кинетических кривых инверсии населенностей получено при варьировании констант скоростей колебательно-колебательного обмена энергий в НС1. Для каждой кривой показан временной сдвиг максимума инверсии населенностей (~ 10 мксек) с ростом интенсивности фотоиницирования. Сами кривые отвечают 5%-ному разложению Cl_2 за счет фотодиссоциации; указанный сдвиг максимума - 10%-ному разложению. Точное значение интенсивности фотоиницирования лежит внутри указанного интервала. Если считать, что коэффициент усиления пропорционален плотности инверсии, то кривые рис. 2 можно сопоставить с кривой усиления на рис. 1, например, по положению максимума. Из рис. 1 видно, что максимальное усиление достигается через 80 мксек после начала фотолиза. Расчитанное время достижения максимума плотности инверсии зависит от выбора констант скоростей релаксации μ для кривых 1-5 на рис. 2 равно соответственно 45, 55, 65, 75 и 89 мксек. Наилучшее совпадение в указанном выше смысле между экспериментальными данными и расчетом имеет место при уменьшении теоретических констант релаксации не более чем в два раза. Таким образом, сравнение результатов эксперимента с теорией позволяет оценить вероятные границы, внутри которых могут находиться истинные значения констант скоростей релаксации (табл. 1). Численные расчеты показывают, что разогрев смеси в той стадии реакции, когда существует



Р и с. 1. Экспериментальная временная зависимость коэффициента усиления K (отношение амплитуд сигнала на выходе и входе усилителя) для смеси $H_2:Cl_2 = 21 : 3$ тор.



Р и с. 2. Временной ход инверсии населенностей по переходу $v = 2 \rightarrow v = 1$ HCl для смеси $H_2:Cl_2 = 21 : 3$ гор при различных значениях $\frac{n}{n+1}$. Кривая 4 соответствует теоретическим значениям констант релаксации, 5 - уменьшенным в 2 раза, 3 - увеличенным в 2 раза, 2 - в 4 раза, 1 - в 8 раз.

Таблица 1

Константа скорости релаксации $K_{\nu}^{n, n+1}$ (см ³ /моль.сек)	Число газокинетических столкновений
$K_{10}^{12} = (1,5 + 3) 10^{12}$	40 + 80
$K_{01}^{21} = (0,91 + 1,82) 10^{12}$	66 + 132
$K_{10}^{23} = (0,64 + 1,28) 10^{12}$	95 + 190
$K_{01}^{32} = (0,24 + 0,47) 10^{12}$	256 + 512
$K_{21}^{23} = (4,5 + 9) 10^{12}$	13 + 26
$K_{12}^{32} = (2,7 + 5,4) 10^{12}$	22 + 44

инверсия населенностей, составляет $60 + 100^{\circ}\text{K}$. Данные таблицы 1 соответствуют температуре 300°K .

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Н. Г. Басову за стимулирование работы и внимание.

Поступила в редакцию
1 апреля 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. В. И. Игошин, А. Н. Ораевский. Международный симпозиум по химическим лазерам, Москва, сентябрь, 1969 г.
2. A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 48, 4405 (1968).
3. F. S. Klein, M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., 34, 1494 (1961).

4. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций, "Наука", М., 1970 г.
5. K. G. Anlauf, P. H. Kuntz, D. H. Maylotte, P. D. Pacey, G. C. Polairyi. *Discussions Faraday Soc.*, 44, 183 (1967).
6. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (N. Y. Acad. Press, 1959).
7. G. T. Bowman, D. J. Scery. *J. Chem. Phys.*, 50, 1904 (1969).