

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ЛАЗЕРА В УСЛОВИЯХ ВРАЩАТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРИ ОТКЛОНЕНИИ ОТ НЕГО

В. И. Игошин, А. Н. Ораевский

УДК 621.375.826

Показано, что в условиях вращательного равновесия достигается максимальный к.п.д. химического лазера. Проведены численные оценки эффекта для галогеноводородных смесей.

Изучение динамики спектра химических лазеров выявило, что в условиях экспериментов часто имеет место отклонение от вращательного равновесия /1/, обусловленное неравновесным возбуждением вращений в элементарных актах накачки. Так, в процессе реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$ молекулы HF образуются преимущественно в области $J \sim 7$ /2/. Трансформация вращательного распределения молекул HF, образующихся при реакции $F + H_2$, исследовалась в /3/. Отклонение от вращательного равновесия можно сделать исчезающе малым при разбавлении рабочей смеси инертным газом. Неравновесность по вращательным уровням может иметь место и в молекулярных лазерах в режиме излучения коротких импульсов.

Возникает вопрос о том, влияет ли отклонение от вращательного равновесия на эффективность молекулярных и химических лазеров и если влияет, то какие условия являются оптимальными с энергетической точки зрения - наличие вращательного равновесия, или возможно более сильное отклонение от него.

Плотность мощности излучения многоуровневого химического лазера с колебательно-вращательной инверсией определяется соотношением, являющимся следствием закона сохранения энергии /4/:

$$P_{\lambda}(t) = \hbar \omega_{\lambda} [w(t)(\epsilon_1 - \epsilon_2) - G], \quad (I)$$

где $\hbar \omega_{\lambda}$ - энергия лазерного фотона, w - скорость химической реакции, $\epsilon_1 = \sum_v \alpha_v$ - среднее число колебательных квантов, возбуждаемых в элементарном акте накачки, коэффициенты α_v описывают

распределение энергии при реакции, $\epsilon_2 = \left(\sum_{\nu} \nu n_{\nu} \right) / n$ - среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну лазерную молекулу в процессе излучения, $G = \sum_{\nu}^R \epsilon_{\nu, \nu-1} n_{\nu}$, $\epsilon_{\nu, \nu-1}$ - вероятность релаксации уровня ν ; $n = \int_0^t W(t') dt'$ - общее число лазерных молекул в момент t . Обобщение /I/ на случай излучения в газовых потоках (непрерывный режим работы) дано в /5/. Из (I) видно, что как величина ϵ_2 , определяющая долю энергии накачки, которая не может быть излучена молекулой, так и величина G , описывающая скорость потери энергии за счет колебательно-поступательной релаксации, существенно определяются функцией распределения лазерных молекул по колебательным уровням. В присутствии сильного поля происходит выравнивание населенностей верхнего и нижнего из каждой пары рабочих уровней

$$n_{\nu, J-1} = n_{\nu-1, J} \quad (2)$$

Из (2) нетрудно найти распределение молекул по колебательным уровням в двух предельных случаях, выявляющих искомую тенденцию, - вращательного равновесия и максимального отклонения от него. При наличии вращательного равновесия

$$n_{\nu, J} = \frac{(2J+1)\Theta_r}{T} n_{\nu} \exp \left[- \frac{\Theta_r J(J+1)}{T} \right]$$

и, следовательно, полные населенности колебательных уровней связаны соотношением $n_{\nu} = n_{\nu-1} \exp(-2\Theta_r J/T)$, откуда

$$n_{\nu} = n \frac{1 - B_J}{1 - \frac{B_J}{R+1}} B_J^{\nu}, \quad B_J = \exp(-2\Theta_r J/T), \quad (3)$$

где R - номер наиболее высокого уровня, возбуждаемого при реакции. В предельно неравновесных условиях, когда каждый из вращательных подуровней выступает в роли изолированной подсистемы, связь между населенностями колебательных уровней находится суммированием (2) по J :

$$n_{\nu} = n_{\nu-1} = \dots = n_0 = \frac{1}{R+1} n. \quad (4)$$

Из сравнения (3) и (4) видно, что в условиях вращательного равно-

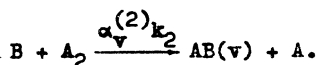
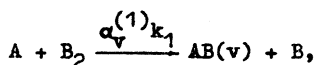
весия реализуется более оптимальное распределение молекул по колебательным уровням, характеризующееся меньшей населенностью возбужденных состояний в процессе излучения по сравнению с неравновесной ситуацией, а, следовательно, и меньшими потерями колебательной энергии. Величина ϵ_2 для двух рассматриваемых случаев соответственно равна

$$\epsilon_2^{\text{равн}} = \frac{V_J + R V_J^{R+2} - (R+1)V_J^{R+1}}{(1-V_J)(1-V_J^{R+1})} \approx \frac{V_J}{1-V_J},$$

$$\epsilon_2^{\text{неравн}} = \frac{R}{2}.$$

В условиях вращательного равновесия эффективность лазера, как это следует из (I), возрастает с ростом J , что отмечалось еще в /6/, тогда как в предельно неравновесной ситуации не зависит от J . Из (3) вытекает, что различие в эффективности при наличии и в отсутствие вращательного равновесия тем больше, чем больше параметр $J_{\text{в}}/T$.

Проиллюстрируем масштаб эффекта на примере реакций галогенов с водородом, протекающих по цепному механизму



Считая, что основной вклад в релаксацию $AB(v)$ вносят сами молекулы $AB/I/$, и обобщая (I) на случай возбуждения лазерных молекул в двух одновременно протекающих реакциях /4/, получим для P_L

$$P_L = \hbar \omega_L \left[w(\epsilon_1^{(1)} + \epsilon_1^{(2)} - 2\epsilon_2) - 4k_{1,0}\epsilon_2 \left(\int_0^t w dt \right)^2 \right], \quad (5)$$

где w - скорость цепной реакции, $\epsilon_1^{(1)} = \sum_V \nu \alpha_V^{(1)}$, $\epsilon_1^{(2)} = \sum_V \nu \alpha_V^{(2)}$,

$k_{1,0}$ - константа скорости VT -процесса $AB(1) + AB(0) \rightarrow 2AB(0)$.

Для оценок пренебрежем зависимостью w от времени в течение импульса излучения. Интегрируя (5) по t от 0 до t_0 - момента срыва когерентного излучения, определяемого из условия $P(t_0) = 0$

и равного

$$t_0 = \left(\frac{\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} - 2\varepsilon_2}{4k_{1,0} w \varepsilon_2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

получим для плотности энергии излучения $\varepsilon_{\text{л}}$ соотношение

$$\varepsilon_{\text{л}} = \frac{1}{3} h \omega_{\text{л}} \left[\frac{w(\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} - 2\varepsilon_2)^3}{k_{1,0} \varepsilon_2} \right]^{1/2}. \quad (7)$$

По определению химической к.п.д. равен $\eta_{\text{хим}} = \varepsilon_{\text{л}} / (-\Delta n) \nu_{\text{Х}_2}$ где $(-\Delta n)$ - тепловой эффект цепной реакции, $\nu_{\text{Х}_2} = \nu_{\text{В}_2}$ если $n_{\text{В}_2} < n_{\text{А}_2}$

и $\nu_{\text{Х}_2} = \nu_{\text{А}_2}$ в противном случае. Соотношения (6) и (7) могут быть использованы для оценки энергетических параметров и длительности излучения галогеноводородных лазеров. Для реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$ $\varepsilon_1^{(1)} = 2,1$, $\varepsilon_1^{(2)} = 5,4$ и если считать, что излучение в равновесных по вращательным условиям происходит на переходах с $J \sim 10$, то отношение химических к.п.д. в неравновесных ($\varepsilon_2^{\text{неравн}} = 3,5$) и равновесных ($\varepsilon_2^{\text{равн}} = 0,6$) условиях составит $\eta_{\text{хим}}^{\text{неравн}} / \eta_{\text{хим}}^{\text{равн}} = \varepsilon_{\text{л}}^{\text{неравн}} / \varepsilon_{\text{л}}^{\text{равн}} \approx 10^{-2}$. В реальной ситуации распределение молекул по вращательным подуровням будет зависеть от скорости накачки w и времени вращательной релаксации $\tau_{\text{вр}}$. Для молекулы HF параметр адиабатичности $\omega_{\text{вр}} \tau_{\text{ст}}$, где $\omega_{\text{вр}}$ - частота вращательного перехода, $\tau_{\text{ст}}$ - время столкновения, порядка единицы вплоть до значений числа $J \sim 10$. При таких и меньших значениях параметра $\omega_{\text{вр}} \tau_{\text{ст}}$, т.е. в неадиабатической области вращательного спектра, функция распределения по вращательным подуровням с учетом действия накачки будет иметь вид /7/:

$$n(J) = n^{\text{равн}}(J) + \left(\frac{\Theta_{\text{Г}}}{T} \right)^2 J(J+1) w \tau_{\text{вр}}, \quad (8)$$

где $n^{\text{равн}}(J)$ - равновесная заселенность J -го подуровня. Используя (8), нетрудно оценить, что при атмосферном давлении смеси, когда $\tau_{\text{вр}} \sim 10^{-9}$ с /3/, отклонение от равновесного распределения будет иметь место для уровней с $J \geq 5 + 7$ при скоростях накачки $w \sim 10^{24} \div 10^{25}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$, достижимых в случае иницирования реак-

ции электронным пучком или интенсивным световым источником (полная скорость реакции больше приведенного значения в $10-30$ раз в соответствии с числом возбуждаемых вращательных подуровней). Если вращательное квантовое число излучающих состояний ограничить сверху значением $J=5+7$, то из (7) следует, что химический к.п.д. лазера будет в $2+2,5$ раза ниже по сравнению с возможным его значением в условиях полного вращательного равновесия. Таким образом, проведенный анализ показывает, что отклонение от вращательного равновесия может существенно ухудшить эффективность химического лазера. Это делает целесообразным введение в рабочую смесь компонентов, эффективно термализующих вращательные подуровни и слабо влияющих на колебательную релаксацию АВ, например, $SF_6 \cdot C_2F_6 / 8$.

Применяя (7) к системе $H_2 + Cl_2$, найдем, что химический к.п.д. ($H_2 + Cl_2$)-лазера, излучающего при переходах с достаточно высокими J ($J \geq 15$), в условиях вращательного равновесия может достигать значений $\sim 10\%$, что на несколько порядков величины больше по сравнению с имеющимися экспериментальными данными, относящимися к излучению на низких J -переходах ($J \sim 5$) /1/.

Поступила в редакцию
3 марта 1976 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. С. Башкин, В. И. Игошин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский. "Химические лазеры". Итоги науки и техники, серия "Радиотехника", т. Изд-во ВИНТИ, М., 1975 г.
2. J. C. Polanyi, K. V. Woodall. J. Chem. Phys., 52, 1574 (1972).
3. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, А. Г. Рябенко, В. Л. Тальрозе. ЖЭТФ, 68, 1241 (1975).
4. В. И. Игошин, В. С. Мастеров. Квантовая электроника, 2, 1638 (1975).
5. В. И. Игошин, В. С. Мастеров. Препринт ФИАН № 87, 1975 г.
6. В. И. Игошин, А. Н. Ораевский. Письма в ЖЭТФ, 21, 325 (1975).
7. С. А. Решетняк. Труды ФИАН, 83, 196 (1975).
8. K. L. Komra, J. H. Parker, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 49, 4257 (1968).