

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Н. Г. Басов, В. И. Игошин, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, *Динамика химических лазеров (обзор)*, *Квантовая электроника*, 1971, номер 2, 3–24

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.89

23 марта 2025 г., 10:45:03



УДК 621.378.33

Н. Г. Басов, В. И. Игошин, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский

ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

(обзор)

Представлен обзор химических методов возбуждения квантовых генераторов. Анализируется возможность получения инверсии населенностей колебательных уровней молекул при самоподдерживающихся химических процессах (цепных и разветвленных цепных реакциях, тепловом взрыве). Специальное внимание уделяется вопросам теории колебательной релаксации в применении к химическим лазерам. Излагаются результаты экспериментальных исследований ряда лазерных систем с химической накачкой. Качественно обсуждаются некоторые способы иницирования реакции в больших объемах реагирующего вещества. Приведен перечень химических лазеров (по состоянию на 1 августа 1970 г.) с указанием рабочих характеристик.

1. Введение

Термины «химический лазер» и «химическая накачка» используются не всегда однозначно. На наш взгляд, трактовка химической накачки как совокупности элементарных актов взаимодействия атомов и (или) молекул, приводящих в итоге к превращению изменения свободной энергии химической реакции в энергию лазерного излучения, кажется наиболее конструктивной. Согласно этому определению энергия, необходимая для работы химического лазера, поставляется самой реакцией в процессе перестройки химических связей. Расширение определения допускает наличие внешнего источника энергии для иницирования реакции. Ограничение, осуществляемое данным определением химической накачки, заключается прежде всего в исключении из рассмотрения известного класса лазерных систем, а именно лазеров, основанных на фотодиссоциации, поскольку в такого рода системах отсутствует специфическая трансформация химической энергии в когерентное излучение.

Успехи, достигнутые в последние годы в экспериментах, стимулируют практический интерес к химическим лазерам. В статье дается анализ некоторых достижений в этой области для того, чтобы представить возможные, с нашей точки зрения, пути развития (феноменологическая сложность процессов химической накачки затрудняет детальный анализ накопленного экспериментального материала). В теоретической части основное внимание сосредоточено на общих требованиях к химическим системам как источникам энергии для работы химического лазера. Эти требования, сформулированные на основе простейших релаксационных моделей, полезны тем, что дают качественное представление о возникающем круге проблем. Кроме того, излагаются некоторые новые аспекты в теории колебательной релаксации, которые, как нам кажется, весьма существенны для адекватного описания действия молекулярных лазеров, в том числе

химических. Эффекты иллюстрируются на примере ряда конкретных лазерных систем с химической накачкой. Приводятся также результаты экспериментальных исследований ОКГ на смесях $H_2 + F_2$ и $D_2 + F_2 + CO_2$, а также результаты по изучению колебательной релаксации в системе $H_2 + Cl_2$.

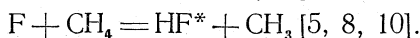
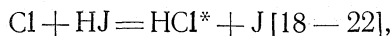
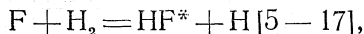
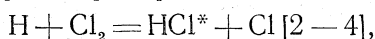
2. Общая характеристика элементарных процессов в химических лазерах

Механизм реакций, используемых в химических лазерах, как правило, весьма сложен. Во всех случаях должен быть по крайней мере один элементарный акт, в котором образуются частицы с избытком энергии в форме квантовых возбуждений. Следуя работе [1], можно провести достаточно общее разделение на типы интересующих нас реакций, приводящих к химической активации:

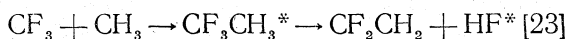
- а) мономолекулярная изомеризация (1.1),
- б) мономолекулярный распад (1.2),
- в) бимолекулярная ассоциация (2.1),
- г) бимолекулярное замещение (2.2),
- д) тримолекулярная реакция (3.2).

Здесь первая цифра в скобках указывает число частиц (атомов и/или молекул), вступающих в реакцию, вторая — число частиц, образующихся в результате реакции.

Реакции бимолекулярного замещения являются наиболее распространенным типом рабочего элементарного акта химической накачки. Приведем ряд характерных примеров:



Процесс



служит примером использования реакции бимолекулярной ассоциации радикалов и последующего мономолекулярного разложения. Реакции типов «а» и «д» пока не нашли применения в качестве источников энергии в химических лазерах.

В известных в настоящее время химических лазерах производится химическое возбуждение колебательных уровней молекул, находящихся в основных электронных состояниях. О создании химических лазеров на электронных переходах атомов или молекул не сообщалось*, хотя реакции, вызывающие возбуждение электронных уровней, являются важным случаем химической активации [1].

С кинетической точки зрения можно выделить две группы лазерных систем, работающих на основе химической накачки: а) с прямым образованием инверсии в элементарном рабочем акте реакции, б) с созданием инверсии на колебательных переходах путем передачи энергии от «горячих» молекул, возбуждаемых реакцией, к «холодным» молекулам, образующим лазерную среду.

При прямом возбуждении рабочих уровней существен вид распределения молекул по колебательным уровням продуктов реакции. Для достижения пороговой плотности инверсии необходимо, чтобы скорость

* Поиски в этом направлении предпринимаются (см., например, работу [24]).

накачки на верхний рабочий уровень превосходила скорость заселения нижнего уровня. По мере накопления активных молекул ускоряются процессы колебательно-колебательного и колебательно-поступательного переноса энергии. Поэтому независимо от соотношения между удельной скоростью накачивающей реакции и скоростью релаксационных процессов устанавливается распределение, исключающее возможность оптического усиления, хотя запас колебательной энергии может быть значительным.

Во втором случае вид распределения продуктов по колебательным уровням играет второстепенную роль. Возбужденные реакцией молекулы служат энергетическим «резервуаром». При надлежащем подборе рабочих молекул (резонанс колебательных частот партнеров по соударению, удобная для создания инверсии система уровней) возможно эффективное преобразование энергии колебаний «резервуарных» молекул в когерентное излучение.

3. Инверсия населенностей и усиление излучения при колебательно-вращательных переходах

Принято различать два типа инверсности колебательных уровней: полную и частичную. Для инвертированного перехода $v'J' \rightarrow vJ$, способного к усилению излучения, выполняется неравенство

$$\Delta_{vJ}^{v'J'} = n_{v'J'} - \frac{g_{J'}}{g_J} n_{vJ} > 0, \quad (1)$$

где v и J — квантовые числа колебательного и вращательного состояний соответственно; n_{vJ} , $n_{v'J'}$ — населенности рассматриваемых колебательно-вращательных уровней; $g_J = 2J + 1$, $g_{J'} = 2J' + 1$ — статистические веса состояний.

При наличии вращательного равновесия

$$n_{vJ} = g_J \frac{N_v}{Q_v} \exp\left(-\frac{F_v(J) hc}{kT}\right), \quad (2)$$

где

$$N_v = \sum_J n_{vJ};$$

Q_v — статистическая сумма по вращательным состояниям, равная

$$Q_v = \sum_J (2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(J) hc}{kT}\right) = \frac{kT}{B_v hc};$$

$F_v(J)$ — энергия J -го вращательного уровня относительно уровня с $J=0$:

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_e J^2(J + 1)^2;$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right);$$

B_e , α_e , D_e — спектроскопические постоянные молекулы.

Таким образом,

$$\Delta_{vJ}^{v'J'} = g_{J'} \frac{hc}{kT} \left[N_{v'} B_{v'} \exp\left(-\frac{F_{v'}(J') hc}{kT}\right) - N_v B_v \exp\left(-\frac{F_v(J) hc}{kT}\right) \right]. \quad (3)$$

При $N_{v'} > N_v$ (полная инверсия) условие усиления выполняется для всех переходов P -ветви и Q -ветви колебательно-вращательного спектра моле-

кулы ($J' = J - 1$ и $J' = J$ соответственно) и для тех переходов R -ветви ($J' = J + 1$), для которых $J < J_{max}$ (где $J_{max} = \frac{1}{2} \frac{kT}{B_v hc} \ln \frac{N_{v'}}{N_v} - 1$). При $N_{v'} < N_v$ (частичная инверсия) усиление возможно для переходов P -ветви с $J > J_{min}$ (где $J_{min} = \frac{1}{2} \frac{kT}{B_v hc} \ln \frac{N_v}{N_{v'}}$), но не для переходов Q -ветви или R -ветви.

Коэффициент усиления на переходе $v'J' \rightarrow vJ$ определяется выражением [25]

$$\alpha_{v'J'} = \frac{c^2 A_{v'J'} S(v)}{8\pi^2 (v_{v'J'})^2} \Delta_{v'J'}^{v'J'}, \tag{4}$$

где $S(v)$ — форм-фактор линии излучения; $A_{v'J'}$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Для лоренцевой формы в центре линии

$$S(v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(\Delta v_{v'J'})_L}, \tag{5}$$

где $(\Delta v_{v'J'})_L$ — ударная полуширина линии. Для доплеровского уширения

$$S(v_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{(\Delta v_{v'J'})_D}, \tag{6}$$

где $(\Delta v_{v'J'})_D$ — доплеровская полуширина линии. Соотношения (5) и (6) применимы при высоком и низком давлениях соответственно.

4. Динамика химической накачки в импульсном режиме

Среди химических процессов наибольший интерес с рассматриваемой точки зрения представляют самоподдерживающиеся реакции: цепные, разветвленные цепные и, возможно, протекающие по механизму теплового самовоспламенения (взрыва).

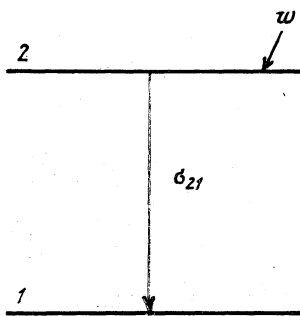


Рис. 1. Энергетическая схема химической накачки.

При химической накачке скорость возбуждения рабочих уровней лимитируется скоростью химической реакции. Обязательной стадией процесса является релаксация лазерного перехода. Соотношение между скоростями химической накачки и релаксации определяет направление пути реакции (с образованием или без образования инверсии) и энергетические характеристики системы. Анализу этих вопросов посвящены работы [14, 26—41]. Отвлекаясь от некоторых деталей, можно получить ряд важных условий, влияющих на скорости элементарных актов и обеспечивающих прогрессирующий рост инверсии при взрывном протекании реакции. Простейшая

кинетическая модель химической накачки представлена на рис. 1. Временной ход заселенностей рабочих уровней описывается скоростными уравнениями

$$\frac{dx^*}{dt} = \omega - \sigma_{21} x^*, \tag{7}$$

$$\frac{dx}{dt} = \sigma_{21} x^*, \tag{8}$$

где x^* , x — населенности возбужденного (2) и невозбужденного (1) уровней; ω — скорость реакции; σ_{21} — константа скорости релаксаций уровня 2.

Рассмотрим кинетику процессов при различных типах временной зависимости скорости реакции ω .

Цепная неразветвленная реакция. Будем считать, что в начальный момент инициирующий импульс создает некоторую концентрацию активных центров. Тогда

$$\omega = k(A)(n) \exp(-\sigma_{обр}t), \quad (9)$$

где k — константа скорости продолжения цепи; (A) — концентрация реагента;

$(n) = \int_0^{t_0} \gamma(t) dt$ — начальная концентрация активных центров; $\gamma(t)$ описывает

временную зависимость инициирующего импульса; $\sigma_{обр}$ — константа скорости гибели активных центров цепи (константа скорости обрыва цепи).

Простоты ради проанализируем два предельных случая.

Первый случай: $\sigma_{обр} \ll \sigma_{21}$. После интегрирования уравнений (7), (8) в линейном приближении, т. е. без учета выгорания вещества, получается, что

$$x^*(t) = \frac{k(A)(n)}{\sigma_{21}} (1 - e^{-\sigma_{21}t}), \quad (10)$$

$$x(t) = \sigma_{21} \int_0^t x^*(\tau) d\tau. \quad (11)$$

За время $t_m = \ln 2 / \sigma_{21}$ достигается максимальное значение инверсии населенностей:

$$(x^* - x)_m = (1 - \ln 2) \frac{k(A)}{\sigma_{21}} \int_0^{t_0} \gamma(t) dt. \quad (12)$$

Величина

$$v_{обр} = (1 - \ln 2) \frac{k(A)}{\sigma_{21}} \quad (13)$$

определяет число молекул, вносящих вклад в излучение, в расчете на один активный центр (оптическую длину цепи).

Из соотношения (13) видно, что максимум инверсии зависит от скорости развития цепи. Если последняя превышает скорость колебательной релаксации, то может быть достигнута существенная инверсия. При сильной релаксации может оказаться, что $v_{обр} < 1$. В этом случае совершенно не используется эффект самоподдержания процесса, и для достижения значительной плотности инверсии требуется большой вклад энергии.

Второй случай: $\sigma_{обр} \gg \sigma_{21}$. Интегрирование уравнения (7) дает

$$x^*(t) = \frac{k(A)(n)}{\sigma_{обр}} (1 - e^{-\sigma_{обр}t}), \quad (14)$$

$$(x^* - x)_m = \frac{k(A)}{\sigma_{обр}} \int_0^{t_0} \gamma(t) dt. \quad (15)$$

В этом случае оптическая длина цепи равна химической, определяемой как отношение скорости продолжения цепи к скорости обрыва:

$$v_{\text{опт}} = v_{\text{хим}} = k(A)/\sigma_{\text{обр}}. \quad (16)$$

Для прямой цепи нетрудно оценить энергетический выход генерации. Затраты энергии на инициирование реакции составляют

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_D \int_0^{t_0} \gamma(t) dt / \eta, \quad (17)$$

где \mathcal{E}_D — энергия, необходимая для образования одного активного центра; η — к. п. д. иницирующего источника.

Энергия когерентного излучения равна

$$\mathcal{E}_2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_{12} (x^* - x)_m = \frac{1}{2} \hbar \omega_{12} v_{\text{опт}} \int_0^{t_0} \gamma(t) dt. \quad (18)$$

Для отношения этих величин находим, что

$$\frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_1} = \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_{12}}{\mathcal{E}_D} \eta v_{\text{опт}}. \quad (19)$$

Если считать критерием истинно химического лазера условие $\mathcal{E}_2/\mathcal{E}_1 > 1$, то оно может быть реализовано при $v_{\text{опт}} > (2/\eta) (\mathcal{E}_D/\hbar \omega_{12})$.

Цепная разветвленная реакция. Скорость химической накачки при разветвленных цепях может быть записана как

$$\omega = \omega_0 \exp(st), \quad (20)$$

где s — фактор разветвления. В том же линейном приближении получаем следующее решение скоростных уравнений:

$$x^*(t) = X^* e^{st}, \quad x(t) = \frac{\sigma_{21}}{s} X^* e^{st}. \quad (21)$$

Если необходимо учесть релаксацию нижнего уровня, то

$$\frac{dx}{dt} = \sigma_{21} x^* - \sigma_{10} x, \quad (22)$$

где σ_{10} — константа скорости релаксации уровня 1.

В этом случае

$$x(t) = X^* \frac{\sigma_{21}}{s + \sigma_{10}} e^{st}. \quad (23)$$

Из этого решения видно, что инверсия населенностей нарастает во времени экспоненциально, если $s > \sigma_{21} - \sigma_{10}$. В то же время неравенство $s > 0$ выражает условие самовозгорания. Поэтому если $\sigma_{21} > \sigma_{10}$, то не во всей области воспламенения реакция протекает с образованием инверсии. Схематически это иллюстрируется рис. 2,а. Если $\sigma_{21} < \sigma_{10}$, то область образования инверсии совпадает со всей областью воспламенения. Однако это имеет место в том случае, если неравенство $\sigma_{21} < \sigma_{10}$ выполняется при любых температурах. Если же, например, $\sigma_{21} < \sigma_{10}$ при $T_0 > T_1$, то область инверсии может выглядеть так, как это показано на рис. 2,б. Наконец, если существует такая температура T_2 , что $s > \sigma_{21} - \sigma_{10}$ при $T_1 < T < T_2$ и $s < \sigma_{21} - \sigma_{10}$ при $T > T_2$, то возникает остров инверсии

(рис. 2, в). Когда область инверсии не совпадает с областью воспламенения, то, чтобы войти в область инверсии, на инициирование реакции необходимо затратить конечную энергию. А priori не исключено, что смесь может войти в область инверсии путем саморазогрева. Если же область инверсии тождественна области воспламенения, возможно создание чисто химического лазера путем вхождения в область воспламенения изменением давления.

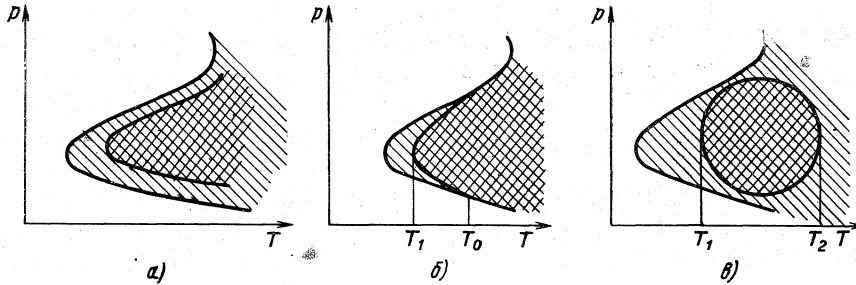


Рис. 2. Область самовозгорания смеси в координатах давление—температура (p — T -диаграмма) для разветвленных цепных реакций. Область возникновения инверсии лежит внутри области воспламенения и заштрихована дважды.

Кинетика лазерных систем на основе разветвленных цепных реакций рассматривается в работах [14, 27, 28]. В [14] приведены теоретические формулы, определяющие эффективность преобразования химической энергии в когерентное излучение. В работе [27] проанализировано уравнение области инверсии для ряда конкретных механизмов реакции и показано, что максимум инверсии населенностей в схеме разветвленных цепей слабо зависит от инициирующей области. Это обстоятельство позволяет надеяться на создание генератора, близкого к идеальному химическому лазеру, практически не потребляющему энергии извне. Ниже мы обсудим, в какой степени используются возможности разветвленных цепных реакций в реальных системах.

Тепловое самовоспламенение. Тепловой взрыв (детонационная волна) является наиболее распространенным механизмом самовозгорания вещества. При наличии химической активации образующихся молекул тепловое ускорение реакции может быть обеспечено за счет поступательного и вращательного компонента энергетического выделения элементарного акта, а энергия колебательных степеней свободы могла бы быть использована для генерации когерентного излучения. Возможность сочетания химической накачки с тепловым взрывом для создания инвертированной среды проанализирована в работе [37]. Скорость заселения верхнего уровня зависит от температуры по закону Аррениуса

$$w = k(A)^n \exp(-\mathcal{E}/RT), \quad (24)$$

где n — кинетический порядок реакции; \mathcal{E} — энергия активации. Система уравнений (7), (8) должна быть дополнена уравнением для температуры смеси. Используя обычное в теории теплового взрыва разложение функции Аррениуса $\exp(-\mathcal{E}/RT) = \exp(-\mathcal{E}/RT_0) \exp V$, где $V = (\mathcal{E}/RT_0^2)(T - T_0)$ — объем, T_0 — температура стенок сосуда, и считая зависимость скорости релаксации от температуры T слабой по сравнению с аррениусовой, запишем уравнение теплового баланса в виде

$$\frac{dV}{dt} = \sigma_3 e^V - \sigma_4 V + \sigma_5 x^*, \quad (25)$$

где σ_3 — начальная скорость тепловыделения, равная

$$\sigma_3 = (1 - \eta) \frac{Q}{c} \frac{\mathcal{E}}{RT_0^2} \frac{1}{(A)} \sigma_1;$$

$(1 - \eta)$ — часть энергии, распределенная по вращательно-поступательным степеням свободы; Q — тепловой эффект реакции; c — удельная теплоемкость; σ_1 — скорость реакции при начальной температуре, равная $\sigma_1 = k(A)^n \exp(-\mathcal{E}/RT_0)$; σ_4 характеризует теплоотдачу и равна $\sigma_4 = hS/(A) cV$; h — коэффициент теплоотдачи; S — площадь поверхности сосуда; σ_5 — константа скорости тепловыделения в процессе релаксации, равная

$$\sigma_5 = \eta \frac{Q}{c} \frac{\mathcal{E}}{RT_0^2} \frac{1}{(A)} \sigma_{21}.$$

Анализ системы уравнений (7), (8), (25) приводит к заключению, что прогрессирующий рост инверсии возможен при выполнении двух неравенств:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} > e^{-1}, \quad (26)$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_{21}} > v_{кр} \approx 0,45. \quad (27)$$

Формула (26) выражает условие тепловой неустойчивости. Физический смысл условия (27) можно пояснить следующим образом. Время релаксации лазерного перехода $\sim 1/\sigma_{21}$. Период индукции реакции (время достижения взрывных скоростей) есть величина $\sim 1/\sigma_3$. Условие (27)

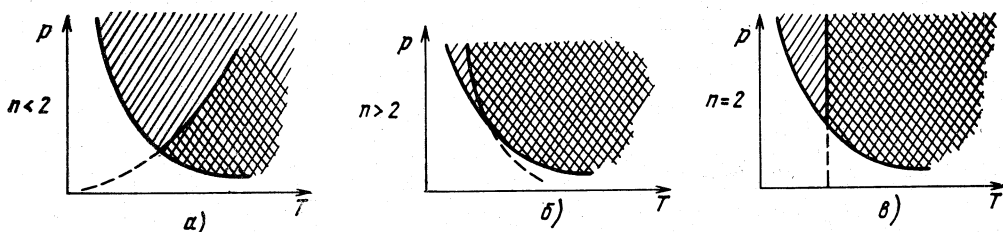


Рис. 3. Область самовосгорания смеси в координатах давление — температура (p — T -диаграмма) для реакций, протекающих по механизму теплового самовоспламенения. Область возникновения инверсии лежит внутри области воспламенения и заштрихована дважды.

означает, что отношение этих величин должно быть больше некоторого критического значения; в противном случае гибель инверсии произойдет в начальной изотермической стадии реакции.

Соотношения (26), (27) могут быть приведены к виду, непосредственно включающему давление, температуру, кинетические константы и тепловой эффект реакции:

$$(1 - \eta) Q k e^{-\mathcal{E}/RT_0} (A)^n \frac{\mathcal{E}}{RT_0^2} \frac{r^2}{\lambda} > \delta_{кр}, \quad (28)$$

$$(1 - \eta) \frac{Q}{c} \frac{c}{RT_0^2} \frac{k e^{-\mathcal{E}/RT_0}}{k_R} (A)^{n-2} > v_{кр}, \quad (29)$$

где λ — теплопроводность среды; r — радиус сосуда; $\delta_{кр} = 2$ для цилиндра; $k_R(A) = \sigma_{21}$ — константа скорости релаксации.

Из сформулированных условий вытекает важный вывод относительно формы области инверсии в координатах p, T . В том случае, когда кинетический порядок реакции $n < 2$, эта область имеет вид полуострова (рис. 3,а); верхний предел, повышающийся с ростом температуры, описывается неравенством (29); положение нижнего предела задается условием теплового самовозгорания и зависит от геометрии реактора. Если $n \geq 2$, то область инверсии ограничена лишь нижним пределом давлений (рис. 3,б, в). Физическая причина этих явлений заключается в том, что с увеличением скорости реакции пропорционально фактору $(A)^n$ одновременно пропорционально увеличению давления увеличивается теплоемкость исходной смеси (что, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости разогрева) и, кроме того, линейно с давлением возрастает скорость релаксации. Конкуренция этих факторов и обуславливает появление области инверсии в координатах p, T . Так как область инверсии может непосредственно примыкать к области медленного стационарного протекания реакции, то это позволяет приготовить исходную смесь реагентов вблизи нижнего предела полуострова инверсии, и свести к минимуму затраты энергии на инициирование реакции. Это обстоятельство делает привлекательным использование теплового взрыва для создания химического лазера.

5. Процессы переноса энергии в химических лазерах

Выше релаксация рабочих уровней учитывалась простейшим образом — включением в уравнения линейного члена. Эта модель полезна тем, что позволяет выявить ряд принципиальных эффектов релаксации при химической накачке. Однако реальная ситуация значительно сложнее. Такой процесс, как, например, колебательно-колебательный перенос энергии ($\nu\nu$ -обмен), описывается нелинейными уравнениями. В последние годы внимание концентрируется на теоретическом исследовании колебательной релаксации с учетом ангармонизма колебаний [36, 42—44]. На основании полученных результатов был прогнозирован ряд интересных явлений, например образование инверсии населенностей колебательных уровней в процессе релаксации, возникновение разрыва между колебательными температурами компонентов бинарной смеси при $\nu\nu$ -обмене и др. Поэтому адекватная физическая интерпретация действия молекулярных лазеров вообще, и химических лазеров в частности, требует более корректного рассмотрения проблемы релаксации.

Здесь мы рассмотрим в общих чертах теорию релаксации газа ангармонических осцилляторов. Кинетика колебательных уровней, включающая основные взаимодействия в системе: химическое возбуждение, оптические процессы и колебательную релаксацию — может быть описана с учетом только одноквантовых переходов следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dn_r}{dt} = & a_r \omega + A_{r+1,r} n_{r+1} - A_{r,r-1} n_r + \sum_{J'=J+1, J, J-1} B_{r,J'}^{r+1,J} \Delta_{r,J'}^{r+1,J} \rho_{r,J'}^{r+1,J} - \\ & - \sum_{J'=J+1, J, J-1} B_{r-1,J'}^{r,J} \Delta_{r-1,J'}^{r,J} \rho_{r-1,J'}^{r,J} + P_{r+1,r} n_r n - (P_{r,r+1} + P_{r,r-1}) n_r n + \\ & + P_{r-1,r} n_{r-1} n + \left(\sum_s P_{s-1,r+1;s,r} n_{s-1} \right) n_{r+1} - \left(\sum_s P_{s,r;s-1,r+1} n_s \right) n_r - \\ & - \left(\sum_s P_{s,r;s+1,r-1} n_s \right) n_r + \left(\sum_s P_{s+1,r-1;s,r} n_{s+1} \right) n_{r-1}, \end{aligned} \quad (30)$$

где ω — скорость реакции; α_r — вероятность образования r -го колебательно-го уровня в элементарном акте; $A_{r+1,r}$, $B_{r,J}^{r+1,J}$ — коэффициенты Эйнштейна; $\rho_{r,J}^{r+1,J}$ — плотность фотонов в резонаторе; $P_{r+1,r}$, $P_{s,r;s+1,r-1}$ — константы скоростей νT - и $\nu\nu$ -процессов соответственно (νT -процесс — колебательно-поступательная релаксация).

Нас интересует в основном распределение молекул по колебательным уровням, формируемое νT - и $\nu\nu$ -процессами. Будем считать, что продолжительность химической накачки невелика по сравнению с характерными временами релаксации и ее действие сводится к созданию определенного запаса колебательной энергии. Чтобы проследить за эффектами релаксации в чистом виде, пренебрежем оптическими переходами. Тогда, используя связь между вероятностями прямого и обратного процессов, вытекающую из принципа детального равновесия, и складывая первые q уравнений (30), нетрудно получить рекуррентное соотношение для n_q в стационарном состоянии:

$$\frac{n_q}{n_{q-1}} = f_q \exp \left[- \frac{(E_q - E_{q-1})}{kT} \right], \quad (31)$$

где

$$f_q = \frac{n P_{q,q-1} + \sum_s P_{s-1,q;s,q-1} f_s n_{s-1}}{n P_{q,q-1} + \sum_s P_{s-1,q;s,q-1} n_{s-1}}. \quad (32)$$

Функцию распределения можно записать в виде

$$n_r = n_0 e^{-E_r/kT} \prod_{q=1}^r f_q, \quad (33)$$

где n_0 — населенность уровня с $r=0$.

Как следует из формулы (33), при $f_q \neq 1$ распределение по колебательным уровням отличается от больцмановского. Числа f_q определяются из уравнений (32). Легко видеть, что единственным точным решением уравнений (32) является $f_q = 1$ при любых q . Таким образом, мы приходим к естественному результату, что совместное действие νT - и $\nu\nu$ -механизмов релаксации формирует в стационарном состоянии распределение, соответствующее больцмановскому. Этот вывод не зависит от молекулярной модели и справедлив как для гармонического, так и для ангармонического осцилляторов.

Обратимся теперь к рассмотрению состояния неполного равновесия (квазиравновесия), возможность существования которого связана с различием скоростей $\nu\nu$ - и νT -процессов. Система колебательных уровней ангармонического осциллятора может быть разделена на две области [42]: нижние уровни, для которых $\tau_{\nu\nu} \ll \tau_{\nu T}$, и верхние уровни, для которых $\tau_{\nu\nu} \gg \tau_{\nu T}$. Это связано с тем, что скорости $\nu\nu$ -обмена быстро убывают с ростом дефекта энергии, а скорости νT -релаксации возрастают при уменьшении величины кванта, так что для нижних уровней $P_{0,r+1;1,r} \gg P_{r+1,r}$, а для верхних $P_{r+1,r} \gg P_{0,r+1;1,r}$. Переходная область уровней r зависит от поступательной температуры T и величины кинетических констант релаксации, специфичных для каждой молекулы.

Представляет интерес исследовать квазистационарное распределение, поддерживаемое $\nu\nu$ -обменом, которое реализуется на нижних уровнях и имеет время жизни $\sim \tau_{\nu T}$. Полагая $P_{q,q-1} = 0$, находим, что точное

решение уравнений (32) дает $f_q = \alpha$, где α не зависит от q . Следовательно,

$$n_r = n_0 \alpha^r \exp(-E_r/kT). \quad (34)$$

Если эффективную температуру ϑ_r уровня r принять такой, что $n_r = n_0 \exp(-E_r/k\vartheta_r)$, и выразить α через ϑ_1 : $\alpha = \exp\left(\frac{E_1}{kT} - \frac{E_1}{k\vartheta_1}\right)$, то функция распределения может быть записана в виде

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{rE_1}{k\vartheta_1} + \frac{rE_1 - E_r}{kT}\right). \quad (35)$$

Это распределение впервые получено в работе [42].

Если нет подвода энергии в колебательный «резервуар», то параметры n_0 , ϑ , T определяются тремя законами сохранения: сохранения полной энергии, сохранения числа колебательных квантов и сохранения числа частиц. Наиболее важная особенность распределения (35) состоит в том, что оно предсказывает инверсию населенностей колебательных уровней ангармонического осциллятора ($rE_1 > E_r$) при $\vartheta_1/T > 1$. Это условие реализуется лишь при достаточно сильном возбуждении колебаний. Как показывают оценки [42], в типичном газодинамическом эксперименте, включающем термический нагрев газа с последующим быстрым охлаждением поступательных степеней свободы при расширении газа в пустоту, трудно достигнуть необходимой степени возбуждения. Однако при электрической и химической накачках эффект может проявиться. В частности, прямые кинетические расчеты реакции $H_2 + Cl_2$ [29, 35, 36] предсказывают возникновение инверсии населенностей высших колебательных уровней HCl вплоть до уровня $v=6$ [36], хотя в элементарном акте $H + Cl_2$ инвертирован только переход $v=2 \rightarrow v=1$ [20].

Таким образом, вследствие ангармоничности колебаний vv -обмен формирует распределение населенностей, существенно отличающееся от больцмановского. В моменты времени $\tau \gtrsim \tau_{vv}$ возможна генерация на переходах, слабо возбуждаемых реакцией, так что в этом случае распределение относительных скоростей возбуждения различных уровней играет второстепенную роль [37]. Если эти эффекты хорошо выражены, то условие $k_{v+1} > k_v$ (где k_v — скорость возбуждения уровня v), обеспечивающее инверсию уровней $v+1$ и v , становится необязательным для создания химического лазера. Важно лишь, чтобы значительная доля энергии реакции выделялась в виде колебательной энергии. Оценки показывают, что генерация на колебательных переходах $7 \leq v \leq 13$ молекулы CO в химическом лазере, работающем на реакции $CS_2 + O_2$, может быть обусловлена колебательным обменом, ангармоничностью молекул и неравновесным значением колебательной энергии, выделяемой в процессе реакции, а не относительными скоростями возбуждения различных колебательных уровней в молекуле CO [37, 45—47]. В принципе, этот эффект открывает новые возможности поиска реакций, перспективных для создания химического лазера.

Наконец, рассмотрим колебательную релаксацию бинарной смеси с различными колебательными частотами. Результаты, полученные в работах [36, 42, 43], выявляют ряд новых интересных аспектов картины колебательной релаксации в бинарных смесях, существенных при интерпретации действия химических лазеров с передачей энергии от «горячих» молекул к «холодным».

Скоростные уравнения колебательной релаксации смеси двух газов имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_r}{dt} = & P_{r+1,r} n_{r+1} n - (P_{r,r+1} + P_{r,r-1}) n_r n + P_{r-1,r} n_{r-1} n + \\ & + \left(\sum_s P_{s-1,r+1; s,r} n_{s-1} \right) n_{r-1} - \left(\sum_s P_{s,r; s-1,r+1} n_s \right) n_r - \\ & - \left(\sum_s P_{s,r; s+1,r-1} n_s \right) n_r + \left(\sum_s P_{s+1,r-1; s,r} n_{s+1} \right) n_{r-1} + \\ & + Q_{r+1,r} n_{r+1} N - (Q_{r,r+1} + Q_{r,r-1}) n_r N + Q_{r-1,r} n_{r-1} N + \\ & + \left(\sum_R Q_{r+1,R-1; r,R} N_{R-1} \right) n_{r+1} - \left(\sum_R Q_{r,R; r+1,R-1} N_R \right) n_r - \\ & - \left(\sum_R Q_{r,R; r-1,R+1} N_R \right) n_r + \left(\sum_R Q_{r-1,R+1; R,r} N_{R+1} \right) n_{r-1}. \end{aligned} \quad (36)$$

где n_r — населенность уровня r первого компонента газовой смеси; N_R — населенность уровня R второго компонента; Q — константы скоростей колебательных переходов при соударении компонентов. Аналогичные уравнения можно написать для N_R .

В случае двухкомпонентной смеси, как и в случае чистого газа, для нижних колебательных уровней молекул при умеренных поступательных температурах характерны две временные шкалы. Короткий временной масштаб связан с $\nu\nu$ -обменом; более длинным масштабом времени характеризуется релаксация посредством νT -переноса энергии. Если дефект энергии компонентов значительно больше, чем ангармоничность молекул, то возникают три характерных временных масштаба. Первый из них обусловлен быстрым перераспределением колебательных квантов между молекулами данного сорта, что приводит к распределению типа (34). Второй, с более длинной шкалой масштаб характеризует обмен квантами между компонентами смеси, формирующий другое квазистационарное распределение. Последнее релаксирует к равновесному путем νT -процесса, имеющего третий характерный масштаб времени. В случае резонанса колебательных частот $\nu\nu$ -процессы характеризуются одной временной шкалой; напротив, при очень больших дефектах энергии имеет место сближение временных масштабов связывания колебательных мод и νT -релаксации. Эти эффекты проиллюстрированы в работе [43] путем численного интегрирования уравнений (36) для смесей N_2+O_2 , N_2+CO_2 и N_2+NO .

Рассмотрим квазистационарное решение, учитывающее оба (между молекулами одного сорта и между молекулами разных сортов) механизма $\nu\nu$ -обмена, т. е. обращающее в нуль суммы в уравнениях (36), описывающие влияние $\nu\nu$ -процессов. Это решение имеет вид

$$\left. \begin{aligned} n_r &= n_0 \alpha^r \exp(-E_r/kT), \\ N_R &= N_0 \alpha^R \exp(-F_R/kT), \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

где α — одно и то же для обоих компонентов газовой смеси; E_r — энергия r -го уровня первого компонента; F_R — энергия R -го уровня второго компонента.

Для гармонического осциллятора $E_r = rE_1$ и $F_R = RF_1$, поэтому уравнения (37) могут быть представлены в виде

$$\left. \begin{aligned} n_r &= n_0 \exp(-rE_1/kT_{v_1}), \\ N_R &= N_0 \exp(-RF_1/kT_{v_2}). \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Из условия равенства α для обоих распределений нетрудно найти связь между колебательными температурами T_{v_1} , T_{v_2} компонентов [42]:

$$\frac{E_1}{kT_{v_1}} - \frac{F_1}{kT_{v_2}} = \frac{E_1 - F_1}{kT}. \quad (39)$$

Из соотношения (39) вытекает, что в квазистационарном состоянии возможен существенный разрыв между колебательными температурами взаимодействующих мод. При $T_{v_2} > T$ колебательное распределение в моде с меньшей величиной кванта характеризуется более высокой колебательной температурой, причем разность колебательных температур возрастает с уменьшением T .

Для примера рассмотрим обмен квантами молекул DF и CO₂. Будем учитывать взаимодействие только с антисимметричным типом колебаний. Для CO₂ $E_1/k = 3\,380^\circ\text{K}$, для DF $F_1/k = 4\,200^\circ\text{K}$. Полагая в соотношении (39) $T = 1\,000^\circ\text{K}$, $T_{v_2} = 2\,000^\circ\text{K}$, находим, что $T_{v_1} = 2\,630^\circ\text{K}$. Интересно, что уже при $T_{v_2} > 5\,130^\circ\text{K}$ температура антисимметричной моды молекулы CO₂ отрицательна: $T_{v_1} < 0$.

Из-за наличия трех взаимодействующих мод в молекуле CO₂ эти оценки носят качественный характер. Тем не менее можно ожидать, что v -обмен между DF и CO₂, несмотря на отсутствие резонанса, является эффективным механизмом накачки лазерного перехода $00^01 \rightarrow 10^00$ в молекуле CO₂, и это обстоятельство позволяет дать интерпретацию высокой эффективности недавно созданных химических лазерных систем с передачей энергии от DF к CO₂ [48—53]. При передаче энергии от HF ($F_1/k = 5\,705^\circ\text{K}$) к CO₂ дефект энергии весьма велик, так что становится существенной vT -деактивация; следовательно, преобразование колебательной энергии в когерентное излучение должно осуществляться менее эффективно.

В более ранних работах, посвященных теоретическому анализу физических процессов в лазерах, работающих на колебательных переходах в многоатомных молекулах [54—58], предполагалось квазистационарное больцмановское распределение молекул по колебательным уровням с температурой, определяемой запасом энергии в данной моде. На основе этого подхода был объяснен механизм работы ряда молекулярных лазеров и проведены расчеты для непрерывного и импульсного режимов генерации. Однако предположение о больцмановском распределении справедливо лишь для лазерных переходов на нижних колебательных уровнях и для молекул с малой ангармоничностью. При большом запасе неравновесной колебательной энергии для молекул с выраженным ангармонизмом колебаний это приближение несправедливо.

Таким образом, анализ колебательной кинетики с учетом изложенных эффектов и уже полученные результаты представляют существенный интерес для теории химических квантовых генераторов. Дальнейшее изучение динамики колебательной релаксации (например, учет влияния многоквантовых переходов на вид функции распределения [59]) весьма ценно для теории как химических лазеров, так и многих других приложений (физика ударных волн, химическая кинетика, физика атмосферы).

6. Экспериментальные работы

Со времени создания химического лазера, действующего на основе взрывной реакции водорода с хлором, инициируемой фотолизом [2], открыто большое число химических реакций, приводящих к генерации ко-

Таблица 1

Химические лазеры с прямым образованием инверсии населенностей
в элементарном рабочем акте реакции

Реагенты	Возбуждаемый продукт	Наблюдаемые переходы	Длина волны, мкм	Иницирование	Литература	
H ₂ , Cl ₂	HCl*	{ 2-1 1-0, 2-1, 3-2	3,7-3,84 —	Импульсный фотолиз Импульсный разряд	[2-4] [5, 60]	
D ₂ , Cl ₂	DCl*	2-1	5,1	Импульсный фотолиз	[3]	
HD, Cl ₂	HCl*, DCl*	2-1	3,8-5,1	То же	[3]	
H ₂ , Br ₂	HBr*	—	—	Импульсный разряд	[5]	
D ₂ , Br ₂	DBr*	—	—	То же	[5]	
CF ₄ CBrF ₃	{ H ₂ D ₂ CH ₄	HF*	1-0, 2-1, 3-2	" "	[5]	
CCl ₂ F ₂		DF*	1-0, 2-1, 3-2, 4-3		[5]	
CClF ₃						
CF ₄ CClF ₃ CBrF ₃	} H ₂	HF*	Чисто вращательные переходы в колебательных состояниях 0, 1, 2, 3, 4	" "	[6]	
NOCl, H ₂	HCl*	1-0, 2-1, 3-2, 4-3	—	" "	[60, 61]	
CS ₂ , O ₂	CO*	{ От 6-5 до 14-13	5,1-5,7	Импульсный фотолиз	[45]	
		{ От 1-0 до 16-15	—	То же	[46]	
		{ —	5,0-5,3	Импульсный разряд	[47]	
UF ₆	{ H ₂ D ₂ CH ₄ CD ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ CCl ₃ H CF ₃ H	HF*	2-1	2,76-2,91	Импульсный фотолиз	[7-11]
		DF*	2-1, 3-2	3,67-3,89	То же	[7-10]
		HF*	2-1	—	" "	[8, 10]
		DF*	2-1, 3-2	—	" "	[8, 10]
		HF*	—	—	" "	[10]
		HF*	—	—	" "	[10]
		HF*	—	—	" "	[10]
		HF*	—	—	" "	[10]
MoF ₆ , H ₂	HF*	—	—	" "	[11, 12]	
H ₂ , F ₂	HF*	{ От 1-0 до 6-5	2,48-3,38	" "	[11, 12, 15]	
		{ —	—	Импульсный разряд	[13, 15]	
F ₂ O, H ₂	HF*	{ —	—	Импульсный фотолиз	[16]	
		{ —	—	Ударная волна	[62]	
CH ₃ I, CF ₃ I	HF*	1-0, 2-1	2,64-3,06	Импульсный фотолиз	[23]	
CD ₃ I, CF ₃ I	DF*	1-0, 2-1	3,61-4,05	То же	[23]	
Cl ₂ , HJ	HCl*	{ 1-0, 2-1, 3-2 3-2, 2-1	—	" "	[18]	
		{ —	—	Импульсный разряд	[19]	
Cl ₂ , HBr	HCl*	—	—	Импульсный фотолиз	[63]	
H, Cl ₂	HCl*	—	—	В струе	[20-22, 64]	
H, Br ₂ (*)	HBr*	—	—	То же	[20-22]	
HJ, Cl	HCl*	—	—	" "	[20-22]	
F, HCl	HF*	—	—	" "	[65]	
F, H ₂	HF*	—	—	" "	[66-70]	

Окончание табл. 1

Реагенты	Возбуждаемый продукт	Наблюдаемые переходы	Длина волны, мкм	Инициирование	Литература
H ₂ , SbF ₆	HF*	1—0, 2—1	2,7—2,62	Импульсный фотолиз	[17]
H ₂ , XeF ₄	HF*	2—1, 3—2	2,73—2,86	То же	[17]
CH ₄ , XeF ₄	HF*	2—1	2,7	" "	[17]
O, CS ₂	CO*	—	4,8—5,6	В струе	[44, 71—73]

Примечание. Знаком (*) отмечено колебательное возбуждение.

герентного излучения. Успехи, достигнутые в этой области, отражены в табл. 1, 2, где перечислены (порядок не соответствует хронологии открытий) известные в настоящее время лазерные системы с химической накачкой и указаны их рабочие характеристики. Получение генерации в большом числе реакций служит прямым доказательством того, что колебательное возбуждение — это весьма общее явление в экзотермических химических процессах. Уже в ближайшее время можно с уверенностью ожидать существенного расширения этого списка.

Таблица 2

Химические лазеры с образованием инверсии населенностей путем передачи энергии от „горячих“ молекул к „холодным“

Перенос энергии	Реагенты	Накачивающая реакция	Инициирование	Генерация	Мощность, вт	Литература
HCl—CO ₂	Cl, HJ H, Cl ₂ Cl ₂ , HJ	Cl + HJ → HCl* + J	В струе То же Импульсный фотолиз	Непрерывная Пички Импульсная	0,02 — —	[48] [48] [48]
		H + Cl ₂ → HCl* + Cl				
		Cl + HJ → HCl* + J				
N ₂ —CO ₂	HN ₃	HN ₃ → N ₂ *	Импульсный фотолиз	Импульсная	—	[26, 74]
HF—CO ₂	H, F ₂ F, H ₂	H + F ₂ → HF* + F	В струе То же	Непрерывная "	0,05 0,079	[48] [48]
		F + H ₂ → HF* + H				
DF—CO ₂	F ₂ O, D ₂ F, D ₂ F, DJ D ₂ , F ₂ D, F ₂	F + D ₂ → DF* + D	Импульсный фотолиз В струе То же Импульсный разряд То же В струе	Импульсная Непрерывная " "	30 0,74 0,23 11 — 2,9	[49] [48] [50] [52, 53] [51] [48]
		F + D ₂ → DF* + D				
		F + DJ → DF* + J				
		F + D ₂ → DF* + D				
		D + F ₂ → DF* + F				
D + F ₂ → DF* + F						

При анализе накопленного экспериментального материала нас прежде всего интересует ответ на вопрос о том, насколько эффективно реализуется возможность преобразования химической энергии в когерентное излучение в созданных системах, какие реакции наиболее перспективны в этом отношении и, наконец, каковы возможные направления развития в этой области.

Наиболее изучена динамика процесса в химическом лазере, использующем реакцию H₂+Cl₂. Эта система явилась предметом ряда экспериментальных [2—5, 60] и теоретических [29, 35, 36] работ и хорошо иллюстрирует трудности, лежащие на пути использования возбужденных квантовых состояний в химических лазерах.

Первоначально Каспер и Пиментел [2] объясняли генерацию в смеси H_2 и Cl_2 образованием частичной инверсии на колебательно-вращательных переходах HCl . Прямые измерения энергораспределения в элементарном акте $\text{H} + \text{Cl}_2$, осуществленные Полани с сотр. [20—22], привели к выводу, что в этой реакции возникает полная инверсия колебательных состояний HCl . Однако энергетический выход генерации оказался весьма малым. Интерпретация этого факта стала возможна на основании кинетических расчетов [29, 35, 36], которые показали, что гибель инверсии на рабочем переходе $2 \rightarrow 1$ обусловлена в основном обменом колебательно-колебательной энергии и происходит уже при незначительном выгорании вещества. Малая скорость развития цепи по сравнению со скоростями $\nu\nu$ -обмена приводит к тому, что оптическая длина цепи в этой системе $\nu_{\text{опт}} \lesssim 1$. В то же время кинетическая длина цепи может

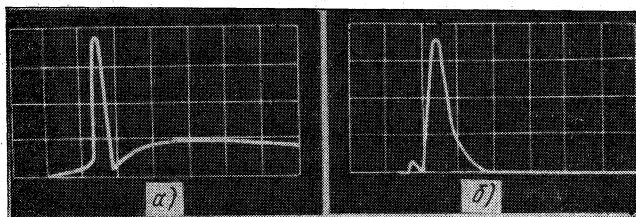


Рис. 4. Импульс генерации на частоте 3572 см^{-1} химического лазера на фтористом водороде (скорость развертки 5 мксек/деление):

а — при инициировании реакции ультрафиолетовым светом; б — при инициировании электрическим импульсом.

достигать 10^6 звеньев. Таким образом, самоподдерживающийся цепной механизм реакции не проявляется при генерации. Возможность возникновения инверсии населенностей высших колебательных состояний при $\nu\nu$ -обмене, вероятно, сильно подавлена опустошением высоких уровней за счет реакций $\text{H} + \text{HCl}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$ и $\text{Cl} + \text{HCl}^* \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$.

Экспериментальные данные о скоростях $\nu\nu$ -обмена в HCl до последнего времени отсутствовали. Существующие методики априорного расчета скоростей колебательной релаксации (например, методика, даваемая теорией Шварца — Слоевского — Герцфельда) позволяют дать лишь грубую оценку искомых вероятностей. Применительно к молекулам галогенидов водорода прогресс достигнут в работе [75]. Нами была предпринята попытка экспериментального исследования колебательной релаксации в HCl с помощью химического лазера [76]. Для этой цели была разработана специальная методика измерений. Экспериментальная установка представляла собой систему генератор — усилитель. Исследуя усиление смеси H_2 и Cl_2 в серии опытов с увеличивающимся временным интервалом между прохождением лазерного импульса через реактор усилителя и началом реакции в нем, удалось получить временную картину усиления среды. Путем сравнения результатов эксперимента с предсказаниями теории были определены вероятности $\nu\nu$ -обмена в HCl . Оказалось, что этот процесс протекает с очень большой скоростью. Так, обмен колебательным квантом $\text{HCl}(\nu=1) + \text{HCl}(\nu=1) \rightarrow \text{HCl}(\nu=0) + \text{HCl}(\nu=2)$ происходит примерно за 40—80 молекулярных соударений. Столь высокая скорость релаксационных процессов неизбежно приводит к малому энергообмену с единицы объема реагирующей смеси.

В Физическом институте АН СССР, а также в Институте химической физики АН СССР ведется поиск более эффективных химических

реакций. Обнадешивающие результаты получены при использовании реакции фторирования водорода: $H_2 + F_2$. Впервые о генерации при работе на этой смеси сообщалось в [13—15] (рис. 4). Измерения спектра излучения [15] показали, что в процессе реакции заселяются колебательные уровни вплоть до $v=6$ (табл. 3). Этот факт прямо свидетельствует о том, что значительная доля энергии реакции выделяется в форме колебаний молекулы HF. В сочетании с высокой скоростью элементарных звеньев цепи [77] это приводит к сравнительно большой оптической длине цепи. Измерения квантового выхода дают для $\nu_{\text{опт}}$ величину порядка 100 [11, 12].

Таблица 3.

Линии, наблюдавшиеся в спектре излучения лазера на смеси H_2 и F_2

$\nu_{\text{эксп. см}^{-1}}$	Возможные переходы			$\nu_{\text{эксп. см}^{-1}}$	Возможные переходы		
	Плосса	Переход	$\nu_{\text{расч. см}^{-1}}$		Плосса	Переход	$\nu_{\text{расч. см}^{-1}}$
2960	6—5	P (5)	2961,14	3284	2—1	P (11)	3262,76
2999	6—5	P (4)	2999,94	3334	2—1	P (10)	3334,48
3025	5—4	P (7)	3026,29		5—4	R (0)	3333,15
3070	5—4	P (6)	3068,71	3386	2—1	P (9)	3385,23
3111	5—4	P (5)	3110,42		4—3	P (2)	3384,27
	6—5	P (1)	3108,99	3434	2—1	P (8)	3435,10
3149	5—4	P (4)	3150,75	3482	2—1	P (7)	3483,71
3084	4—3	P (9)	3083,83	3529	2—1	P (6)	3531,20
	3—2	P (12)	3082,53		4—3	R (1)	3527,67
3130	4—3	P (8)	3130,09	3572	2—1	P (5)	3577,52
3416	3—2	P (5)	3417,99	3620	2—1	P (4)	3622,58
3230	2—1	P (12)	3229,97		4—3	R (4)	3619,42
	3—2	P (9)	3232,51				
	5—4	P (2)	3227,72				

Механизм реакции $H_2 + F_2$ включает разветвления вида $HF^* + F_2 = HF + 2F$ [78, 79] и $H_2^* + F_2 = H + HF + F$ [80]. На первом этапе исследований, однако, вряд ли удалось выявить особенности реакции как разветвленного цепного процесса. Дело в том, что разветвления в этой системе являются медленным процессом по сравнению с длительностью импульса генерации. Измерения скоростей разветвлений при достижимых температурах и используемых давлениях реагентов приводят к величине фактора $s \approx 10^3 \div 10^4 \text{ сек}^{-1}$ [81]. Так как продолжительность генерации в опытах составляла $t_0 \approx 10^{-5} \text{ сек}$ [11, 15], то $st_0 < 1$; таким образом, разветвления не вносят существенного вклада в к. п. д. системы. Хотя детальные расчеты кинетики этой реакции не проводились, можно ожидать, что ограничение длительности генерации обусловлено в основном процессом тушения «горячих» молекул HF на «холодных» HF.

С целью устранить ограничение длительности генерации, используя преимущества разветвленной цепной реакции и медленно релаксирующего активного компонента, в наших экспериментах [51] было решено осуществить идею получения инверсного состояния путем передачи возбуждения от «горячего» продукта реакции к «холодному». Эта идея была впервые высказана применительно к химическим лазерам в [57] и успешно реализована в работах [26, 49, 74, 82, 83]. Основываясь на результатах Гросса [49], мы использовали смесь D_2 , F_2 и CO_2 [15].

На рис. 5 показана форма импульса генерации на возбужденных молекулах DF при давлении дейтерия 0,9 тор и фтора 0,9 тор. Длительность импульса на полуширине составляет $\sim 3 \text{ мксек}$. Добавление 0,1 тор CO_2 к этой смеси сокращает длительность импульса в 2 раза,

а при увеличении давления CO_2 до 0,3 тор генерация на длине волны 4 мкм срывается и появляется генерация на длине волны 10,6 мкм. При дальнейшем росте давления CO_2 интенсивность импульса генерации увеличивается и достигает максимума при давлениях в пределах 1—2 тор (в зависимости от соотношения D_2 и F_2 в смеси). Длительность импульса генерации на возбужденных молекулах CO_2 равна 400 мксек (рис. 6), т. е. соответствует времени существования хемилюминесценции возбужденных молекул DF [81]. Энергия в импульсе генерации на CO_2 возрастает примерно в 10 раз, что соответствует увеличению квантового выхода в 25 раз.

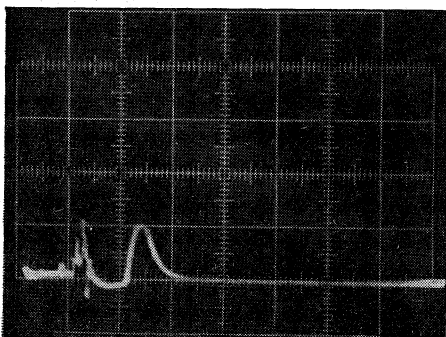


Рис. 5. Импульс генерации химического лазера на смеси $\text{D}_2 : \text{F}_2 = 0,9 : 0,9$ тор в области длин волн вблизи 4 мкм. Скорость развертки 2 мксек/деление. В начале развертки зафиксирован импульс, инициирующий химическую реакцию.

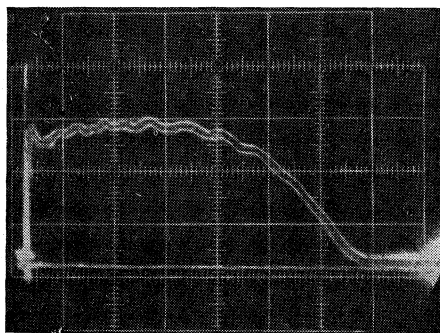


Рис. 6. Импульс генерации химического лазера на длине волны 10,6 мкм при составе смеси $\text{D}_2 : \text{F}_2 : \text{CO}_2 = 0,9 : 1 : 0,5$ тор. Скорость развертки 50 мксек/деление.

Наконец, кратко остановимся на некоторых направлениях в технике получения инверсии населенности в результате химической накачки, которые, вероятно, будут иметь важное значение для решения проблемы непосредственного преобразования химической энергии в энергию лазерного излучения. Особенностью химической накачки является возможность использования различных методов возбуждения реакции. Электрический и световой импульсы, ударная волна, турбулентные струи уже вошли в арсенал современных лабораторных методик исследования химических лазеров. Привлекательность химических методов создания неравновесности состоит в том, что накачивающий механизм состоит в основном из объемных столкновительных процессов, и поэтому является возможность возбуждения больших объемов при высоких давлениях реагентов. Хотя технические возможности создания подобных систем вряд ли подвергаются сомнению, при их разработке возникает ряд вопросов, связанных с трудностью инициирования реакции в этих условиях.

Высокая скорость протекания реакции и релаксационных процессов накладывает ограничения на скорость распространения в газе возмущения, инициирующего реакцию. При продвижении реакции по объему скорость D волны разложения должна быть $D \geq l/\tau$ (где τ — характерное время жизни инверсии; l — минимальный поперечный размер активной области, при котором можно рассчитывать на получение генерации и усиления). На наш взгляд, разумно выбрать $l \geq 1$ см, что требует довольно больших скоростей волны диссоциации компонента, инициирующего реакцию. Термическая диссоциация за фронтом ударной волны,

а также фотодиссоциация относятся к числу такого рода возмущений, способных распространяться в среде с большой скоростью. Однако использование ударных и детонационных волн затруднено вследствие высокой скорости релаксационных процессов за фронтом волны, где температура газа, как правило, высока. При достижимых скоростях распространения ударной волны ($D \sim 10^6$ см/сек) протяженность активной зоны, вероятно, будет невелика, хотя этот вопрос требует более детального анализа в конкретных случаях. Скорость волны фотодиссоциации определяется потоком I квантов накачки и плотностью n диссоциирующих молекул: $D = I/n$. При высоких уровнях накачки ($I \sim 10^{24}$ см⁻² · сек⁻¹) и не очень больших давлениях диссоциирующего компонента ($n \sim 10^{17}$ см⁻³) можно достигнуть достаточно больших значений скорости диссоциации ($D \sim 10^7$ см/сек). Если инициирующий компонент вступает в реакцию, то это приводит к увеличению скорости волны фотодиссоциации [84]. Развитие описанных методик весьма ценно в прикладном плане.

Наряду с разработкой импульсных химических лазеров намечается прогресс в получении непрерывной генерации. В последнем случае реакция проводится в потоке, причем в наиболее эффективных системах в качестве рабочей среды используются молекулы CO₂, накачиваемые путем передачи энергии от возбужденных продуктов реакции. Уже достигнутая эффективность преобразования химической энергии в когерентное излучение (несколько процентов) позволяет надеяться на создание химических лазеров на CO₂, способных конкурировать с существующими лазерами на CO₂, в которых применяется электрическая накачка.

Стационарная инверсия в процессе химических реакций $H + Br_2$, $H + Cl_2$ и $Cl + HJ$ наблюдалась еще в работах Полани с сотр. [20—22]. Однако в этих опытах плотность инверсии была недостаточна для того, чтобы поддерживать непрерывную генерацию. Реализация стационарной инверсии при достаточно высокой плотности населенностей рабочих уровней требует решения ряда технических вопросов. Важным моментом при проектировании химических лазеров непрерывного действия является обеспечение высокой скорости перемешивания реагентов по сравнению с характерной скоростью столкновительной релаксации и скоростью потока вещества через резонатор. Для непрерывной работы системы необходимо, чтобы продукты реакции удалялись из резонатора за время, сравнимое с временем жизни инверсии в непроточной системе (~ 10 — 100 мксек при рабочих давлениях), что в принципе вполне осуществимо.

О создании химических лазеров непрерывного действия сообщалось в работах [65, 66, 85]. Дальнейшие исследования в этой области отражены в работах [44, 48, 50, 52, 53, 68—73]. Максимальная известная мощность генерации в непрерывном режиме составляет 475 вт [68].

В лазере [68] молекулярный водород посредством диффузии проникает в движущийся со сверхзвуковой скоростью поток атомарного фтора. Оптический резонатор располагается поперек потока. Инверсия населенностей обусловлена реакцией $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H$, в которой $v = 1, 2$; $\Delta H = -31,7$ ккал/моль. Скорость потока атомарного фтора составляет 0,030 моль/сек, потока водорода при максимальной мощности генерации 0,50 моль/сек. Если бы весь атомарный фтор реагировал с H₂ в соответствии с приведенной реакцией, то мощность генерации составила бы 3,89 квт. Наблюдаемая мощность (0,475 квт) соответствует химическому к. п. д. 12%.

В идентичной системе, использующей реакцию $F + D_2 \rightarrow DF(v) + D$, в которой $v \leq 4$, $\Delta H = -31,7$ ккал/моль, максимальная мощность генерации равна 340 вт и химический к. п. д. 8% [69].

В химическом лазере на CO_2 , работающем в непрерывном режиме с передачей энергии от DF , получена плотность мощности излучения 1,3 вт/см³ при химическом к. п. д. 4,1%¹ (в расчете на энерговыделение в реакции $D_2 + F_2 = DF$, равное 130 ккал/моль) [52, 53].

В настоящее время химические методы накачки переживают период интенсивного и экстенсивного развития, и те исследователи, которые примкнули к сторонникам этих методов, имеют достаточные основания для оптимизма относительно будущего химических лазеров.

Литература

1. Рабинович Б. С., Флауэрс М. С. Химическая активация. В сб. «Химическая кинетика и цепные реакции» (к 70-летию Н. Н. Семенова), под ред. В. Н. Кондратьева. Изд-во «Наука», 1966, стр. 61—114.
2. Kasper J. V. V., Pimentel G. C. Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 352.
3. Cornell P. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1379.
4. Басов Н. Г., Громов В. В., Кошелев Е. Л., Маркин Е. П., Ораевский А. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 9, стр. 250.
5. Deutsch T. F. Appl. Phys. Lett., 1967, v. 10, p. 234; IEEE J. Quant. Electr., 1967, v. QE-3, p. 419.
6. Deutsch T. F. Appl. Phys. Lett., 1967, v. 11, p. 18.
7. Комра К. Л., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 857.
8. Parker J. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 5273.
9. Комра К. Л., Parker J. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4257.
10. Parker J. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 91.
11. Долгов-Савельев Г. Г., Поляков В. А., Чумак Г. М. ЖЭТФ, 1970, т. 58, стр. 1197; Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
12. Бурмасов В. С., Долгов-Савельев Г. Г., Поляков В. А., Чумак Г. М. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 10, стр. 42.
13. Батовский О. М., Васильев Г. К., Марков Е. Ф., Тальрозе В. Л. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 9, стр. 341.
14. Батовский О. М., Васильев Г. К., Тальрозе В. Л. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
15. Басов Н. Г., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 9, стр. 613; Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
16. Gross R. W. F., Cohen N., Jacobs T. A. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3821.
17. Комра К. Л., Gensel P., Wanner J. Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, № 4, p. 210.
18. Airey J. R. IEEE J. Quant. Electr., 1967, v. QE-3, p. 208.
19. Moore C. B. IEEE J. Quant. Electr., 1968, v. QE-4, p. 52.
20. Anlauf K. G., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C. Phys. Lett., 1967, v. 24A, p. 208.
21. Anlauf K. G., Kuntz P. J., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C. Discussion Faraday Soc., 1967, v. 44, p. 183.
22. Anlauf K. G., Polanyi J. C., Wong W. H., Woodall K. B. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5189.
23. Berry M. J., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5190.
24. Андреева Т. Л., Малышев В. И., Маслов А. И., Собельман И. И., Сорокин В. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 10, стр. 423; Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
25. Patel S. K. N. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. A1187; 1966, v. 141, p. 71.
26. Джиджоев М. С., Пименов М. И., Платоненко В. Г., Филиппов Ю. В., Хохлов Р. В. ЖЭТФ, 1969, т. 57, стр. 411.
- Джиджоев М. С., Марков В. Н., Пименов М. И., Платоненко В. Т., Филиппов Ю. В., Хохлов Р. В. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
27. Ораевский А. Н. ЖЭТФ, 1963, т. 45, стр. 177; 1965, т. 48, стр. 1150; 1968, т. 55, стр. 1423.

28. Тальрозе В. Л. «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, стр. 11. В сб. «Химия высоких энергий». Изд-во «Наука», 1965, стр. 297.
29. Игошин В. И., Ораевский А. Н. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.; Препринт ФИАН, 1969, № 162.
30. Polanyi J. C. Appl. Optics, Suppl. 2 on Chemical Lasers, 1965, p. 109.
31. Shyller K. E., Carrington F., Light J. C. Appl. Optics, Suppl. 2 on Chemical Lasers, 1965, p. 1.
32. Young R. A. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1848.
33. Му Л. Т. *Chemie Moderne*, 1965, v. 10, p. 259.
34. Кузьмин М. Г. В сб. «Химия высоких энергий», изд-во «Наука», 1965, стр. 304; Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
35. Cohen N., Jacobs T. A., Emanuel G., Wilkins R. L. *Int. J. Chem. Kinetics*, 1969, v. 1, p. 551.
36. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Препринт ФИАН, 1970, № 17.
37. Игошин В. И., Ораевский А. Н. ЖЭТФ, 1970, т. 59, № 4, стр. 1240.
38. Пекар С. И. ДАН СССР, 1969, т. 187, № 3, стр. 555.
39. Pimentel G. C. *Pure and Appl. Chemistry*, 1969, v. 18, № 3, p. 275.
40. Джиджоев М. С., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. УФН, 1970, т. 100, № 4, стр. 641.
41. Ораевский А. Н. Препринт ФИАН, 1970, № 39.
42. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 1798.
43. Tisher E. R., Kummier R. H. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 1075; 1968, v. 49, p. 1085.
44. Suart R. D., Kimbell G. H., Arnold S. J. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1970, v. 15, № 6, p. 808.
45. Pollack M. A. *Appl. Phys. Lett.*, 1966, v. 8, p. 237.
46. Gregg D. W., Thomas S. J. *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, p. 4399.
47. Arnold S. J., Kimbell G. H. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 15, p. 351.
48. Cool T. A., Falk T. J., Stephens R. R. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 15, p. 318.
49. Gross R. W. F. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 1889.
50. Cool T. A., Stephens R. R. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 5175.
51. Басов Н. Г., Галочкин В. Г., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н. В сб. «Краткие сообщения по физике», ФИАН, 1970, № 8, стр. 10.
52. Laser Focus, 1969, v. 5, № 23, p. 4.
53. Cool T. A., Stephens R. R. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 16, p. 55.
54. Gordiets B. F., Sobolev N. N., Sokovikov V. V., Shelerpin L. A. *Phys. Lett.*, 1967, v. 25A, p. 173; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1968, v. QE-4, p. 798.
55. Гордиец Б. Ф., Соболев Н. Н., Шелепин Л. А. ЖЭТФ, 1967, т. 53, стр. 1822.
56. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А. ЖЭТФ, 1969, т. 57, стр. 585; 1968, т. 55, стр. 1456.
57. Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. ЖТФ, 1967, т. 37, стр. 339.
58. Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. ЖТФ, 1968, т. 38, стр. 2031.
59. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Препринт ФИАН, 1970, № 63.
60. Henry A., Bourcin F., Arditi J., Charneau R., Mergard J. *Compt. Rend.*, 1968, v. 267, p. 616.
61. Henry A., Arditi J., Henry L. *Compt. Rend.*, 1969, v. 268, p. 1245.
62. Гросс Р., Коэн Н., Джэкобс Т. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
63. Эйри Дж. Р. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
64. Polanyi J. C. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 347.
65. Airey J. R., MacKay S. F. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 15, p. 401.
66. Spencer D. J., Jacobs T. A., Mirels H., Gross R. W. F. *Int. J. Chem. Kinetics*, 1969, v. 1, p. 493.
67. *Aviation Week and Space Technology*, 1970, v. 12, p. 17.
68. Spenser D. J., Mirels H., Jacobs T. A., Gross R. W. F. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 16, p. 235.
69. Spenser D. J., Mirels H., Jacobs T. A. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 16, p. 384.

70. Kwock M. A., Giedt R. R., Gross R. W. F. Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 386.
71. Jacobson T. V., Kimbell G. H. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, № 6, p. 808.
72. Wittig C., Hassler J. C., Coleman P. D. Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 117.
73. Jeffers W. Q., Wismall C. E. Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, № 2, p. 67.
74. Басов Н. Г., Громов В. В., Кошелев Е. Л., Маркин Е. П., Ораевский А. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1969, т. 10, стр. 5; Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
75. Капралова Г. А., Никитин Е. Е., Чайкин А. М. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
76. Горшков В. И., Громов В. Г., Игошин В. И., Кошелев Е. Н., Маркин Е. П., Ораевский А. Н. Appl. Optics (в печати).
77. Додонов А. Ф., Гордон Е. Б., Лавровская Г. К., Морозов И. И., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
78. Семенов Н. Н., Шилов А. Е. «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, стр. 3.
79. Капралова Г. А., Трофимова Е. М., Шилов А. Е. «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, стр. 977.
80. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, стр. 32.
81. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Папин В. Г., Тальрозе В. Л. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
82. Chen Hao-Lin, Stephenson J. C., Moore C. V. Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 593.
83. Мур С. Б. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.
84. Ораевский А. Н., Щеглов В. А. В сб. «Краткие сообщения по физике», ФИАН, 1970, № 5, стр. 3.
85. Cool T. A., Stephens R. R., Falk T. J. Int. J. Chem. Kinetics, 1969, v. 1, p. 495.
86. Дженсел П., Уаннер И., Компа К. Л. Международный симпозиум по химическим квантовым генераторам, М., 2—4 сентября 1969 г.

Поступила в редакцию 30 сентября 1970 г.